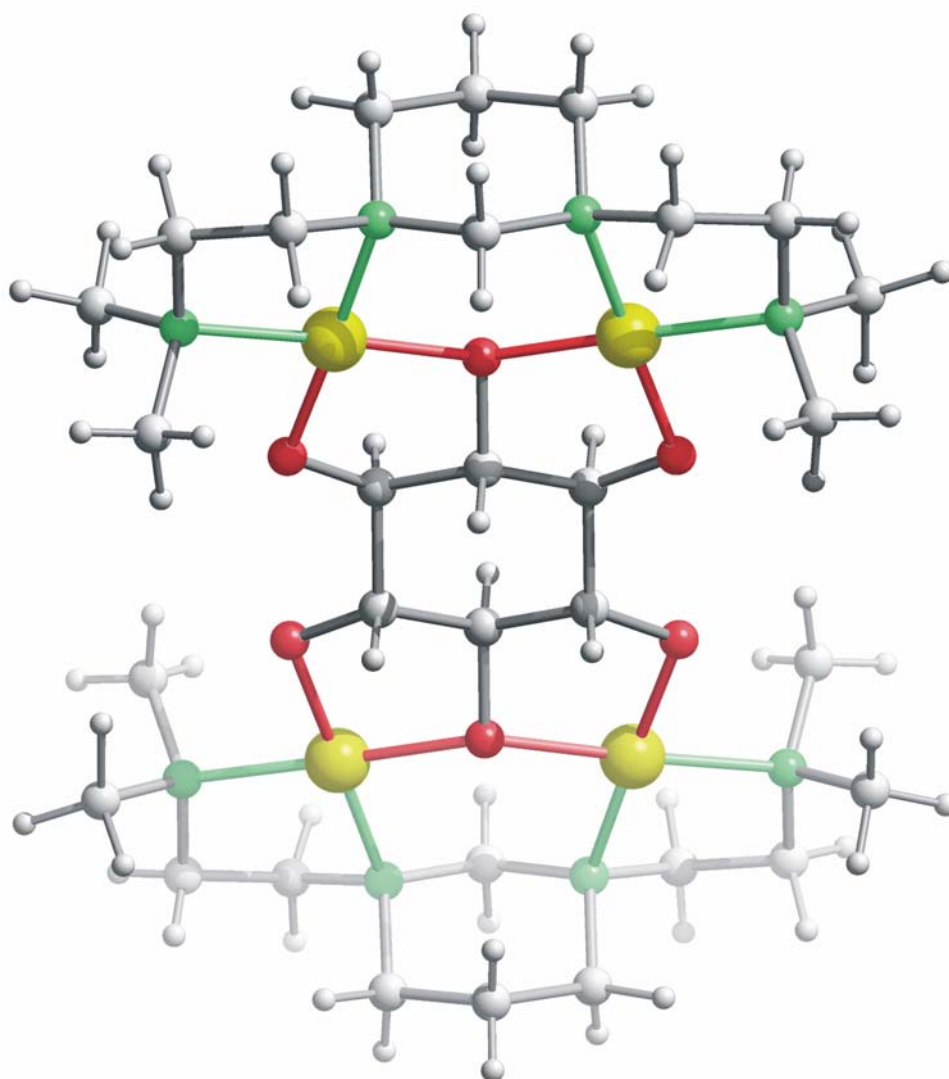


**Untersuchungen
zu Koordinationsverbindungen mit
deprotoniertem
myo-, *neo-* und *scyllo-*Inosit**



Dissertation

von

Martin Freytag

2004

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

**Untersuchungen
zu Koordinationsverbindungen mit
deprotoniertem
myo-, *neo-* und *scyllo-*Inosit**

von
Diplom-Chemiker

Martin Freytag

aus
München

2004

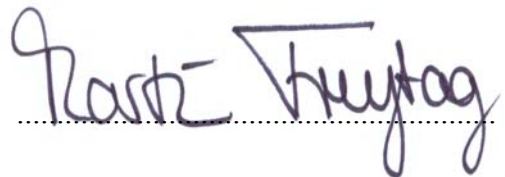
Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, den 05.04.2004



Rasté Freitag

Dissertation eingereicht am 05.04.2004

- 1. Gutachter Prof. Dr. P. Klüfers
- 2. Gutachter Prof. Dr. I.-P. Lorenz

Mündliche Prüfung am 14.05.2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2000 bis März 2004 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.

*Viele Wege führen zu Gott,
einer geht über die Berge.*
Bischof Reinhold Stecher

Meinen Eltern



Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Allgemeines über Inosite..... | 1 |
| 1.1.1 | Vorkommen, Biosynthese und Biochemie von <i>myo</i> -, <i>scyllo</i> - und <i>neo</i> - Inosit | 1 |
| 1.1.2 | Chemische Synthese der Inosite und ihrer Derivate..... | 3 |
| 1.2 | Koordinationschemie von Polyolen und Inositen..... | 4 |
| 1.3 | Zielsetzung dieser Arbeit..... | 6 |
| 2 | Ergebnisse | 7 |
| 2.1 | Homoleptische Inositolato-Komplexe mit Übergangsmetallen | 7 |
| 2.1.1 | Homoleptische Kupfer-Inositolato-Komplexe | 8 |
| 2.1.1.1 | Einführung | 8 |
| 2.1.1.2 | Die Kristallstruktur von $K_2[Cu(scyllo\text{-}Ins1,2H_{-2})] \cdot 11 H_2O$ (1)..... | 8 |
| 2.1.1.3 | Die Kristallstruktur von $Cs_2[Cu(scyllo\text{-}Ins1,2H_{-2})] \cdot 2 scyllo\text{-}Ins \cdot 6,85 H_2O$ (2)..... | 11 |
| 2.1.2 | Homoleptische Eisen-Inositolato-Komplexe..... | 13 |
| 2.1.2.1 | Einführung | 13 |
| 2.1.2.2 | Die Kristallstruktur von $K_6[Fe^{III}_4(scyllo\text{-}InsH_{-6})(scyllo\text{-}Ins1,2H_{-2})_6] \cdot 31,82 H_2O$ (3) | 14 |
| 2.1.3 | Homoleptische Mangan-Inositolato-Komplexe..... | 17 |
| 2.1.3.1 | Einführung | 17 |
| 2.1.3.2 | Die Kristallstruktur von $Cs_2[Mn^{IV}(myo\text{-}Ins1,3,5H_{-3})] \cdot myo\text{-}Ins \cdot 5,58 H_2O$ (4) | 18 |
| 2.2 | Homoleptische Inositolat-Verbindungen mit Alkalimetallen | 20 |
| 2.2.1 | Die Kristallstruktur von $Li_2(scyllo\text{-}Ins1,4H_{-2}) \cdot scyllo\text{-}Ins \cdot 10 H_2O$ (5)..... | 21 |
| 2.2.2 | Die Kristallstruktur von $Na(scyllo\text{-}InsH_{-1})$ (6)..... | 23 |
| 2.2.3 | Die Kristallstruktur von $K_2(scyllo\text{-}Ins1,4H_{-2}) \cdot scyllo\text{-}Ins \cdot 4 H_2O$ (7)..... | 25 |
| 2.2.4 | Die Kristallstruktur von $Cs_2(scyllo\text{-}Ins1,4H_{-2}) \cdot 4 H_2O$ (8)..... | 28 |
| 2.3 | Heteroleptische Inositolato-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Zweitliganden..... | 31 |
| 2.3.1 | Allgemeines zur Bio- und Koordinationschemie des Bors mit Polyolen und NMR-spektroskopische Untersuchungen | 31 |
| 2.3.2 | Die Kristallstruktur von $Cs_2[B_2(scyllo\text{-}InsH_{-6})(OH)_2] \cdot 4 H_2O$ (9) | 32 |
| 2.3.3 | Die Kristallstruktur von $Ba[B_2(scyllo\text{-}InsH_{-6})(OH)_2] \cdot Ba(ox) \cdot 12 H_2O$ (10) | 35 |
| 2.4 | Heteroleptische Inositolato-Komplexe mit stickstoffhaltigen Zweitliganden..... | 38 |
| 2.4.1 | Einkernige Komplexe mit zweifach deprotoniertem Inosit..... | 40 |
| 2.4.1.1 | Umsetzungen mit Cd-tren..... | 40 |
| 2.4.1.2 | Die Kristallstruktur von $[(tren)Cd(scyllo\text{-}Ins1,2H_{-2})] \cdot 0,5 scyllo\text{-}Ins \cdot 2 H_2O$ (11)..... | 40 |

| | | |
|----------|--|----|
| 2.4.1.3 | Umsetzungen mit Cobalt(III)-Verbindungen | 43 |
| 2.4.1.4 | Umsetzung von <i>scyllo</i> -Inosit mit Dichloro- $\{$ tris(2-aminoethyl)-amin $\}$ -cobalt(III)-chlorid und die Kristallstruktur von $[(\text{tren})\text{Co}(\textit{scyllo}\text{-Ins1,2H}_{-2})]\text{Cl}_{0,6}(\text{OH})_{0,4} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (12)..... | 44 |
| 2.4.1.5 | Umsetzung von <i>myo</i> -Inosit mit Dichloro- $\{$ tris(2-aminoethyl)-amin $\}$ -cobalt(III)-chlorid und die Kristallstruktur von $[(\text{tren})\text{Co}(\textit{myo}\text{-Ins1,6H}_{-2})]\text{Cl} \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ (13) | 48 |
| 2.4.1.6 | Die Kristallstruktur von $[(\text{en})_2\text{Co}(\textit{scyllo}\text{-Ins1,2H}_{-2})]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (14)..... | 51 |
| 2.4.1.7 | Umsetzungen mit Cu-en und die Kristallstruktur von $[(\text{en})\text{Cu}(\textit{scyllo}\text{-Ins1,2H}_{-2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (15) | 54 |
| 2.4.2 | Zweikernige Komplexe mit vierfach deprotoniertem Inosit | 57 |
| 2.4.2.1 | Die Kristallstruktur von $[\{(\text{tren})\text{Cd}\}_2(\textit{scyllo}\text{-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ (16) | 58 |
| 2.4.2.2 | Untersuchungen mit Ni-tren und die Kristallstrukturen von $[\{(\text{tren})\text{Ni}\}_2(\textit{scyllo}\text{-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ (17) und $[\{(\text{tren})\text{Ni}\}_2(\textit{myo}\text{-Ins1,3,4,6H}_{-4})] \cdot 14,79 \text{H}_2\text{O}$ (18)..... | 62 |
| 2.4.2.3 | Die Kristallstruktur von $[\{(\text{en})_2\text{Co}\}_2(\textit{scyllo}\text{-Ins1,2,4,5H}_{-4})]\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (19) | 67 |
| 2.4.2.4 | Die Kristallstruktur von $[\{(\text{en})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}\}_2(\textit{scyllo}\text{-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (20) | 70 |
| 2.4.2.5 | Untersuchungen von Polyolen mit Pd-en | 73 |
| 2.4.2.6 | Die Kristallstruktur von $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\textit{scyllo}\text{-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (21) | 74 |
| 2.4.2.7 | Die Kristallstruktur von $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\textit{myo}\text{-Ins1,3,4,6H}_{-4})] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (22)..... | 77 |
| 2.4.2.8 | Die Kristallstruktur von $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\textit{neo}\text{-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (23) | 80 |
| 2.4.3 | NMR-spektroskopische Untersuchung der Gleichgewichte bei Umsetzungen von Pd-en mit Inositen..... | 82 |
| 2.4.4 | Mehrkernige Komplexe mit vollständig deprotoniertem Inosit | 85 |
| 2.4.4.1 | Die Kristallstruktur von $[\{(\text{dien})\text{Co}\}_2(\textit{scyllo}\text{-InsH}_{-6})] \cdot 0,5 \textit{scyllo}\text{-Ins} \cdot 10,26 \text{H}_2\text{O}$ (24) | 85 |
| 2.4.4.2 | Umsetzungen mit Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis $\{2'$ -(dimethylamino)ethyl $\}$ -hexahydro-pyrimidin-dipalladium(II) | 88 |
| 2.4.4.3 | Die Kristallstruktur von $[\{(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})\text{Pd}_2\}_2(\textit{scyllo}\text{-InsH}_{-6})]\text{Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (25) | 89 |
| 2.4.4.4 | Die Kristallstruktur von $[\{(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})\text{Pd}_2\}_2(\textit{myo}\text{-InsH}_{-6})](\text{PF}_6)_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (26) | 92 |
| 3 | Diskussion | 96 |
| 3.1 | NMR-spektroskopische Untersuchungen und Spezies in Lösung..... | 96 |
| 3.2 | Qualitative Untersuchungen zur Komplexbildung bei <i>myo</i> - und <i>scyllo</i> -Inosit | 98 |
| 3.2.1 | Versuche zur Darstellung von Kupfer-Inositolato-Komplexen..... | 98 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.2.2 | Versuche zur Darstellung homoleptischer Eisen-Inositolato-Komplexe | 99 |
| 3.2.3 | Versuche zur Darstellung homoleptischer Mangan-Inositolato-Komplexe | 100 |
| 3.2.4 | Versuche zur Darstellung weiterer Metall-Komplexe mit Inositen..... | 101 |
| 3.3 | Koordination und Ionenradius | 101 |
| 3.4 | Wasserstoffbrückenbindungssysteme in den Kristallstrukturen | 106 |
| 3.5 | Inosite als Liganden und Überlegungen zu weiteren Untersuchungen | 107 |
| 4 | Zusammenfassung | 109 |
| 5 | Experimenteller Teil | 112 |
| 5.1 | Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik..... | 112 |
| 5.2 | Verwendete Geräte | 113 |
| 5.3 | Ausgangssubstanzen, Lösungsmittel und Reagenzien | 113 |
| 5.4 | Arbeitsvorschriften zur Herstellung von Ausgangsstoffen | 115 |
| 5.4.1 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von <i>scyllo</i> -Inosit | 115 |
| 5.4.2 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von <i>neo</i> -Inosit..... | 116 |
| 5.4.3 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Kupfer(II)-hydroxid | 122 |
| 5.4.4 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 0,5 M Cd-tren-Maßlösung..... | 122 |
| 5.4.5 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von <i>trans</i> -[Co(en) ₂ Cl ₂]Cl..... | 123 |
| 5.5 | Darstellung der kristallinen Verbindungen | 124 |
| 5.5.1 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von K ₂ [Cu(<i>scyllo</i> -Ins _{1,2H-2}) ₂] · 11 H ₂ O (1)..... | 124 |
| 5.5.2 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Cs ₂ [Cu(<i>scyllo</i> -Ins _{1,2H-2}) ₂] · 2 <i>scyllo</i> -Ins · 6,85 H ₂ O (2)..... | 124 |
| 5.5.3 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von K ₆ [Fe ^{III} ₄ (<i>scyllo</i> -InsH ₋₆)(<i>scyllo</i> -Ins _{1,2H-2}) ₆] · 31,82 H ₂ O (3) | 125 |
| 5.5.4 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Cs ₂ [Mn ^{IV} (<i>myo</i> -Ins _{1,3,5H-3}) ₂] · <i>myo</i> -Ins · 5,58 H ₂ O (4) | 125 |
| 5.5.5 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Li ₂ (<i>scyllo</i> -Ins _{1,4H-2}) · <i>scyllo</i> -Ins · 10 H ₂ O (5) | 126 |
| 5.5.6 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Na(<i>scyllo</i> -InsH ₋₁) (6)..... | 126 |
| 5.5.7 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von K ₂ (<i>scyllo</i> -Ins _{1,4H-2}) · <i>scyllo</i> -Ins · 4 H ₂ O (7)..... | 126 |
| 5.5.8 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Cs ₂ (<i>scyllo</i> -Ins _{1,4H-2}) · 4 H ₂ O (8)..... | 127 |
| 5.5.9 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Cs ₂ [B ₂ (<i>scyllo</i> -InsH ₋₆)(OH) ₂] · 4 H ₂ O (9)..... | 127 |
| 5.5.10 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Ba[B ₂ (<i>scyllo</i> -InsH ₋₆)(OH) ₂] · Ba(ox) · 12 H ₂ O (10)..... | 127 |
| 5.5.11 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(tren)Cd(<i>scyllo</i> -Ins _{1,2H-2})] · 0,5 <i>scyllo</i> -Ins · 2 H ₂ O (11)..... | 128 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 5.5.12 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(tren)Co(<i>scyllo</i> -Ins1,2H ₋₂)]Cl _{0,6} (OH) _{0,4} · 6 H ₂ O (12)..... | 128 |
| 5.5.13 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(tren)Co(<i>myo</i> -Ins1,6H ₋₂)]Cl · 3,5 H ₂ O (13) | 129 |
| 5.5.14 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(en) ₂ Co(<i>scyllo</i> -Ins1,2H ₋₂)]Cl · 3 H ₂ O (14)..... | 129 |
| 5.5.15 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(en)Cu(<i>scyllo</i> -Ins1,2H ₋₂)(H ₂ O)] · 2 H ₂ O (15) | 130 |
| 5.5.16 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [{(tren)Cd} ₂ (<i>scyllo</i> -Ins1,2,4,5H ₋₄)] · 25 H ₂ O (16) | 130 |
| 5.5.17 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [{(tren)Ni} ₂ (<i>scyllo</i> -Ins1,2,4,5H ₋₄)] · 15 H ₂ O (17)..... | 131 |
| 5.5.18 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [{(tren)Ni} ₂ (<i>myo</i> -Ins1,3,4,6H ₋₄)] · 14,79 H ₂ O (18)..... | 131 |
| 5.5.19 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [{(en) ₂ Co} ₂ (<i>scyllo</i> -Ins1,2,4,5H ₋₄)]Cl ₂ · 7 H ₂ O (19) | 131 |
| 5.5.20 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [{(en)(H ₂ O)Cu} ₂ (<i>scyllo</i> -Ins1,2,4,5H ₋₄)] · 8 H ₂ O (20)..... | 132 |
| 5.5.21 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [{(en)Pd} ₂ (<i>scyllo</i> -Ins1,2,4,5H ₋₄)] · 16 H ₂ O (21) | 132 |
| 5.5.22 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [{(en)Pd} ₂ (<i>myo</i> -Ins1,3,4,6H ₋₄)] · 11 H ₂ O (22)..... | 133 |
| 5.5.23 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [{(en)Pd} ₂ (<i>neo</i> -Ins1,2,4,5H ₋₄)] · 12 H ₂ O (23)..... | 133 |
| 5.5.24 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [{(dien)Co} ₂ (<i>scyllo</i> -InsH ₋₆)] · 0,5 <i>scyllo</i> -Ins · 10,26 H ₂ O (24)..... | 134 |
| 5.5.25 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [{(C ₁₂ N ₄ H ₂₈)Pd ₂] ₂ (<i>scyllo</i> -InsH ₋₆)]Cl ₂ · 6 H ₂ O (25) | 134 |
| 5.5.26 | Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [{(C ₁₂ N ₄ H ₂₈)Pd ₂] ₂ (<i>myo</i> -InsH ₋₆)](PF ₆) ₂ · 11 H ₂ O (26) | 135 |
| 5.6 | Messung der NMR-Spektren | 136 |
| 5.7 | Kristallstrukturbestimmung | 136 |
| 6 | Anhang | 138 |
| 6.1 | Angaben zu den Strukturbestimmungen | 138 |
| 6.2 | Angaben zu Wasserstoffbrückenbindungen | 151 |
| 6.3 | Abbildungen der Kristallstrukturen | 158 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 184 |

Verzeichnis der Abbildungen

| | | |
|------------------------|--|----|
| Abbildung 1.1: | Nomenklatur und Struktur der neun möglichen Inosit-Isomere | 2 |
| Abbildung 1.2: | Strukturformel von D- <i>myo</i> -Inosit-1,4,5-trisphosphat (Ins(1,4,5)P ₃)..... | 2 |
| Abbildung 1.3: | Sessel-Konformationen von <i>scyllo</i> -, <i>myo</i> - und <i>neo</i> -Inosit..... | 6 |
| Abbildung 2.1: | ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Anions in 1 | 9 |
| Abbildung 2.2: | Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 1 | 10 |
| Abbildung 2.3: | ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Anions in 3 | 16 |
| Abbildung 2.4: | ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Anions in 4 | 19 |
| Abbildung 2.5: | ORTEP-Darstellung der Lithium-Ionen-Koordination in 5 | 21 |
| Abbildung 2.6: | Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 5 | 22 |
| Abbildung 2.7: | ORTEP-Darstellung der Natrium-Ionen-Koordination in 6 | 24 |
| Abbildung 2.8: | ORTEP-Darstellung der Kalium-Ionen-Koordination in 7 | 26 |
| Abbildung 2.9: | Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 7 | 27 |
| Abbildung 2.10: | ORTEP-Darstellung der Koordination der Cäsium-Ionen in 8 | 28 |
| Abbildung 2.11: | Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 8 | 30 |
| Abbildung 2.12: | Verschiedene Komplexspezies von <i>myo</i> -Inosit mit Borat | 32 |
| Abbildung 2.13: | ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Anions in 9 | 33 |
| Abbildung 2.14: | Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 9 | 34 |
| Abbildung 2.15: | ORTEP-Darstellung der Barium-Ionen-Koordination und des Komplex-Anions in 10 | 36 |
| Abbildung 2.16: | Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 10 | 37 |
| Abbildung 2.17: | Schematische Darstellung der <i>cis</i> -Dihydroxo-Metall-Hilfsligand-Systeme ... | 39 |
| Abbildung 2.18: | Schematische Darstellung der Λ - bzw. Δ -Konfiguration am Koordinations- Oktaeder sowie der λ - bzw. δ -Konformation im Liganden..... | 39 |
| Abbildung 2.19: | ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in 11 | 41 |
| Abbildung 2.20: | Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 11 | 42 |
| Abbildung 2.21: | ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Kations in 12 | 44 |
| Abbildung 2.22: | ¹³ C-NMR-Spektrum aufgelöster Kristalle von 12 | 45 |
| Abbildung 2.23: | Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 12 | 46 |
| Abbildung 2.24: | ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Kations in 13 | 48 |
| Abbildung 2.25: | Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 13 | 51 |
| Abbildung 2.26: | ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Kations in 14 | 52 |
| Abbildung 2.27: | Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 14 | 53 |
| Abbildung 2.28: | ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in 15 | 55 |
| Abbildung 2.29: | Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 15 | 56 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 2.30: Mögliche Koordination zweier an eine Diolatofunktion koordinierenden Metall-Hilfsligand-Fragmente | 58 |
| Abbildung 2.31: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in 16 | 59 |
| Abbildung 2.32: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 16 | 60 |
| Abbildung 2.33: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in 17 | 63 |
| Abbildung 2.34: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in 18 | 65 |
| Abbildung 2.35: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Kations in 19 | 68 |
| Abbildung 2.36: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 19 | 69 |
| Abbildung 2.37: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in 20 | 71 |
| Abbildung 2.38: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 20 | 72 |
| Abbildung 2.39: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in 21 | 74 |
| Abbildung 2.40: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 21 | 76 |
| Abbildung 2.41: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in 22 | 77 |
| Abbildung 2.42: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 22 | 79 |
| Abbildung 2.43: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in 23 | 80 |
| Abbildung 2.44: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in 23 | 81 |
| Abbildung 2.45: Schematische Darstellung der möglichen Koordination von Pd(en)-Fragmenten an <i>scyllo</i> -Inosit..... | 83 |
| Abbildung 2.46: Ausschnitte aus den ¹³ C-NMR-Spektren des Systems Pd-en/ <i>scyllo</i> -Inosit | 84 |
| Abbildung 2.47: SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in 24 | 87 |
| Abbildung 2.48: Strukturformel von Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)..... | 88 |
| Abbildung 2.49: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Anions in 25 | 90 |
| Abbildung 2.50: SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Anions in 26 | 93 |
| Abbildung 3.1: Strukturvorschlag für ein <i>myo</i> -Inositolato-cuprat(II) | 99 |
| Abbildung 3.2: Verschiedene Koordinationsmöglichkeiten an <i>scyllo</i> -, <i>myo</i> - und <i>neo</i> -Inosit | 105 |
| Abbildung 6.1: Die Kristallstruktur von 1 mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$ | 158 |
| Abbildung 6.2: Die Kristallstruktur von 2 mit Blick entlang $[00\bar{1}]$ | 159 |
| Abbildung 6.3: Die Kristallstruktur von 3 mit Blick entlang $[\bar{1}00]$ | 160 |
| Abbildung 6.4: Die Kristallstruktur von 4 mit Blick entlang $[\bar{1}00]$ | 161 |
| Abbildung 6.5: Die Kristallstruktur von 5 mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$ | 162 |
| Abbildung 6.6: Die Kristallstruktur von 6 mit Blick entlang $[\bar{1}00]$ | 163 |
| Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von 7 mit Blick entlang $[\bar{1}00]$ | 164 |
| Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von 8 mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$ | 165 |
| Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von 9 mit Blick entlang $[\bar{1}00]$ | 166 |
| Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von 10 mit Blick entlang $[\bar{1}00]$ | 167 |
| Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von 11 mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$ | 168 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von 12 mit Blick entlang $[00\bar{1}]$ | 169 |
| Abbildung 6.13: Die Kristallstruktur von 13 mit Blick entlang $[00\bar{1}]$ | 170 |
| Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von 14 mit Blick entlang $[\bar{1}00]$ | 171 |
| Abbildung 6.15: Die Kristallstruktur von 15 mit Blick entlang $[00\bar{1}]$ | 172 |
| Abbildung 6.16: Die Kristallstruktur von 16 mit Blick entlang $[00\bar{1}]$ | 173 |
| Abbildung 6.17: Die Kristallstruktur von 17 mit Blick entlang $[00\bar{1}]$ | 174 |
| Abbildung 6.18: Die Kristallstruktur von 18 mit Blick entlang $[00\bar{1}]$ | 175 |
| Abbildung 6.19: Die Kristallstruktur von 19 mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$ | 176 |
| Abbildung 6.20: Die Kristallstruktur von 20 mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$ | 177 |
| Abbildung 6.21: Die Kristallstruktur von 21 mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$ | 178 |
| Abbildung 6.22: Die Kristallstruktur von 22 mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$ | 179 |
| Abbildung 6.23: Die Kristallstruktur von 23 mit Blick entlang $[\bar{1}00]$ | 180 |
| Abbildung 6.24: Die Kristallstruktur von 24 mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$ | 181 |
| Abbildung 6.25: Die Kristallstruktur von 25 mit Blick entlang $[\bar{1}00]$ | 182 |
| Abbildung 6.26: Die Kristallstruktur von 26 mit Blick entlang $[\bar{1}00]$ | 183 |

Verzeichnis der Tabellen

| | | |
|----------------------|---|-----|
| Tabelle 2.1: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 1 | 11 |
| Tabelle 2.2: | Abstände, Winkel und Faltungsparameter für das Komplex-Anion in 2 | 12 |
| Tabelle 2.3: | Röntgenographische Daten der Natrium- bzw. Cäsiumverbindung des Komplex-Anions $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{scyllo-InsH}_6)(\text{scyllo-Ins1,2H}_2)_6]^{6-}$ | 14 |
| Tabelle 2.4: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 5 | 22 |
| Tabelle 2.5: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 6 | 25 |
| Tabelle 2.6: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 7 | 27 |
| Tabelle 2.7: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 8 | 30 |
| Tabelle 2.8: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 9 | 35 |
| Tabelle 2.9: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 10 | 38 |
| Tabelle 2.10: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 11 | 42 |
| Tabelle 2.11: | Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von 12 | 46 |
| Tabelle 2.12: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 12 | 47 |
| Tabelle 2.13: | Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von 13 | 49 |
| Tabelle 2.14: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 13 | 50 |
| Tabelle 2.15: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 14 | 54 |
| Tabelle 2.16: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 15 | 57 |
| Tabelle 2.17: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 16 | 61 |
| Tabelle 2.18: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 19 | 70 |
| Tabelle 2.19: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 20 | 71 |
| Tabelle 2.20: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 21 | 75 |
| Tabelle 2.21: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 22 | 78 |
| Tabelle 2.22: | Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 23 | 82 |
| Tabelle 2.23: | Chemische Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von <i>scyllo</i> -Inosit in Pd-en | 85 |
| Tabelle 2.24: | Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von 25 | 91 |
| Tabelle 2.25: | Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von 26 | 94 |
| Tabelle 3.1: | Ionenradien der zur Komplexbildung mit Inositen untersuchten Elemente | 102 |
| Tabelle 3.2: | Betrag der gefundenen Torsionswinkel in den kristallinen Verbindungen..... | 104 |
| Tabelle 6.1: | Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{scyllo-Ins1,2H}_2)_2] \cdot$ $11 \text{ H}_2\text{O}$ (1) und $\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{scyllo-Ins1,2H}_2)_2] \cdot 2 \text{ scyllo-Ins} \cdot 6,85 \text{ H}_2\text{O}$ (2) | 138 |
| Tabelle 6.2: | Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{K}_6[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{scyllo-InsH}_6)(\text{scyllo-Ins1,2H}_2)_6] \cdot 31,82 \text{ H}_2\text{O}$ (3) und $\text{Cs}_2[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{myo-Ins1,3,5H}_3)_2] \cdot \text{myo-Ins} \cdot 5,58 \text{ H}_2\text{O}$ (4)..... | 139 |

| | | |
|----------------------|--|-----|
| Tabelle 6.3: | Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Li}_2(\text{scyllo-Ins1,4H}_{-2}) \cdot \text{scyllo-Ins} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (5) und $\text{Na}(\text{scyllo-InsH}_{-1})$ (6) | 140 |
| Tabelle 6.4: | Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{K}_2(\text{scyllo-Ins1,4H}_{-2}) \cdot \text{scyllo-Ins} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (7) und $\text{Cs}_2(\text{scyllo-Ins1,4H}_{-2}) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (8)..... | 141 |
| Tabelle 6.5: | Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Cs}_2[\text{B}_2(\text{scyllo-InsH}_{-6})(\text{OH})_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (9) und $\text{Ba}[\text{B}_2(\text{scyllo-InsH}_{-6})(\text{OH})_2] \cdot \text{Ba}(\text{ox}) \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (10) | 142 |
| Tabelle 6.6: | Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[(\text{tren})\text{Cd}(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})] \cdot 0,5 \text{ scyllo-Ins} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (11) und $[(\text{tren})\text{Co}(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})]\text{Cl}_{0,6}(\text{OH})_{0,4} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (12)..... | 143 |
| Tabelle 6.7: | Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[(\text{tren})\text{Co}(\text{myo-Ins1,6H}_{-2})]\text{Cl} \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$ (13) und $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})]\text{Cl} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (14) | 144 |
| Tabelle 6.8: | Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[(\text{en})\text{Cu}(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (15) und $[\{(\text{tren})\text{Cd}\}_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 25 \text{ H}_2\text{O}$ (16)..... | 145 |
| Tabelle 6.9: | Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\{(\text{tren})\text{Ni}\}_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$ (17) und $[\{(\text{tren})\text{Ni}\}_2(\text{myo-Ins1,3,4,6H}_{-4})] \cdot 14,79 \text{ H}_2\text{O}$ (18)..... | 146 |
| Tabelle 6.10: | Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\{(\text{en})_2\text{Co}\}_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_{-4})]\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (19) und $[\{(\text{en})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}\}_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (20) | 147 |
| Tabelle 6.11: | Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ (21) und $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\text{myo-Ins1,3,4,6H}_{-4})] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ (22) | 148 |
| Tabelle 6.12: | Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\text{neo-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (23) und $[\{(\text{dien})\text{Co}\}_2(\text{scyllo-InsH}_{-6})] \cdot 0,5 \text{ scyllo-Ins} \cdot 10,26 \text{ H}_2\text{O}$ (24) | 149 |
| Tabelle 6.13: | Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\{(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})\text{Pd}_2\}_2(\text{scyllo-InsH}_{-6})]\text{Cl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (25) und $[\{(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})\text{Pd}_2\}_2(\text{myo-InsH}_{-6})](\text{PF}_6)_2 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ (26)..... | 150 |
| Tabelle 6.14: | Abstände (Å) und Winkel (°) ausgewählter Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{K}_6[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{scyllo-InsH}_{-6})(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})_6] \cdot 31,82 \text{ H}_2\text{O}$ (3)..... | 151 |
| Tabelle 6.15: | Abstände (Å) und Winkel (°) ausgewählter Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Cs}_2[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{myo-Ins1,3,5H}_{-3})_2] \cdot \text{myo-Ins} \cdot 5,58 \text{ H}_2\text{O}$ (4)..... | 152 |
| Tabelle 6.16: | Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $[\{(\text{tren})\text{Ni}\}_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$ (17) | 153 |
| Tabelle 6.17: | Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $[\{(\text{tren})\text{Ni}\}_2(\text{myo-Ins1,3,4,6H}_{-4})] \cdot 14,79 \text{ H}_2\text{O}$ (18) | 154 |
| Tabelle 6.18: | Abstände (Å) und Winkel (°) ausgewählter Wasserstoffbrückenbindungen in $[\{(\text{dien})\text{Co}\}_2(\text{scyllo-InsH}_{-6})] \cdot 0,5 \text{ scyllo-Ins} \cdot 10,26 \text{ H}_2\text{O}$ (24) | 156 |
| Tabelle 6.19: | Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $[\{(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})\text{Pd}_2\}_2(\text{scyllo-InsH}_{-6})]\text{Cl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (25)..... | 157 |

Verzeichnis der Verbindungen

- 1 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})_2] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$
- 2 $\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})_2] \cdot 2 \text{scyllo-Ins} \cdot 6,85 \text{H}_2\text{O}$
- 3 $\text{K}_6[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{scyllo-InsH}_{-6})(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})_6] \cdot 31,82 \text{H}_2\text{O}$
- 4 $\text{Cs}_2[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{myo-Ins1,3,5H}_{-3})_2] \cdot \text{myo-Ins} \cdot 5,58 \text{H}_2\text{O}$
- 5 $\text{Li}_2(\text{scyllo-Ins1,4H}_{-2}) \cdot \text{scyllo-Ins} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
- 6 $\text{Na}(\text{scyllo-InsH}_{-1})$
- 7 $\text{K}_2(\text{scyllo-Ins1,4H}_{-2}) \cdot \text{scyllo-Ins} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- 8 $\text{Cs}_2(\text{scyllo-Ins1,4H}_{-2}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- 9 $\text{Cs}_2[\text{B}_2(\text{scyllo-InsH}_{-6})(\text{OH})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- 10 $\text{Ba}[\text{B}_2(\text{scyllo-InsH}_{-6})(\text{OH})_2] \cdot \text{Ba}(\text{ox}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
- 11 $[(\text{tren})\text{Cd}(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})] \cdot 0,5 \text{scyllo-Ins} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- 12 $[(\text{tren})\text{Co}(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})]\text{Cl}_{0,6}(\text{OH})_{0,4} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 13 $[(\text{tren})\text{Co}(\text{myo-Ins1,6H}_{-2})]\text{Cl} \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$
- 14 $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- 15 $[(\text{en})\text{Cu}(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- 16 $[\{(\text{tren})\text{Cd}\}_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$
- 17 $[\{(\text{tren})\text{Ni}\}_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$
- 18 $[\{(\text{tren})\text{Ni}\}_2(\text{myo-Ins1,3,4,6H}_{-4})] \cdot 14,79 \text{H}_2\text{O}$
- 19 $[\{(\text{en})_2\text{Co}\}_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_{-4})]\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- 20 $[\{(\text{en})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}\}_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
- 21 $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
- 22 $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\text{myo-Ins1,3,4,6H}_{-4})] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$
- 23 $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\text{neo-Ins1,2,4,5H}_{-4})] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
- 24 $[\{(\text{dien})\text{Co}\}_2(\text{scyllo-InsH}_{-6})] \cdot 0,5 \text{scyllo-Ins} \cdot 10,26 \text{H}_2\text{O}$
- 25 $[\{(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})\text{Pd}_2\}_2(\text{scyllo-InsH}_{-6})]\text{Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 26 $[\{(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})\text{Pd}_2\}_2(\text{myo-InsH}_{-6})](\text{PF}_6)_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$

Abkürzungen, Definitionen

| | |
|-----------------|--|
| Å | Ångström [10^{-10} m] |
| AcOH | Essigsäure |
| C _q | quartäres Kohlenstoffatom |
| CIS | <i>coordination induced shift</i> |
| Cd-tren dien | wässrige Lösung aus Cadmiumoxid und 1,2 Äquivalenten Tris(2-aminoethyl)-amin Diethylentriamin, Bis(2-aminoethyl)-amin |
| \bar{d}_{MX} | mittlerer Abstand eines Zentralatoms M zu seinen Ligatoratomen X in einem Koordinationspolyeder. In Klammern: Mittelwert der Standardabweichungen der einzelnen Abstände eines Zentralatoms M zu den Ligatoratomen X (Angaben bezogen auf die letzte Dezimalstelle); die Standardabweichung des gemittelten Abstands folgt einem \pm -Symbol. ¹ |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| en | Ethylendiamin, 1,2-Diaminoethan |
| ges. | gesättigt |
| Ins | Inosit ² |
| Ni-tren | wässrige Lösung mit der Hauptspezies [(tren)Ni(OH) ₂] |
| NMR | kernmagnetische Resonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>) |
| N _p | primäres Stickstoffatom |
| N _t | tertiäres Stickstoffatom |
| ox | Oxalat (C ₂ O ₄ ²⁻) |
| Pd-en | wässrige Lösung mit der Hauptspezies [(en)Pd(OH) ₂] |
| phen | 1,10-Phenanthrolin |
| Ni-tren | wässrige Lösung mit der Hauptspezies [(tren)Ni(OH) ₂] |
| σ_{90} | Standardabweichung aller 90°-Winkel in einem Koordinationsoktaeder ³ |
| tren | Tris(2-aminoethyl)-amin |

Die Bezeichnungen all-äquatorial und all-axial beziehen sich auf die Stellung der Hydroxyl-beziehungsweise Hydroxogruppen in der Konformation des *scyllo*-Inosits.

Sofern aus dem Text nichts anderes hervorgeht, ist unter dem Begriff Lösung immer eine wässrige Lösung zu verstehen.

¹ Auf diese Weise lässt sich die Güte der aus den Beugungsdaten bestimmten einzelnen Werte im Gegensatz zu deren Streuung um den angegebenen Mittelwert ablesen.

² Grundlage für den Gebrauch dieser Abkürzung ist die Empfehlung in *Eur. J. Biochem.* **1977**, 79, 11–21.

³ Genau genommen ist die Definition der Standardabweichung über $\sigma = (\sum(x_i - 90^\circ)^2/n)^{1/2}$ nicht korrekt, denn nicht alle 90°-Winkel sind voneinander unabhängig. Der Wert stellt aber eine anschauliche Größe für die Verzerrung im Koordinationsoktaeder dar und wird deshalb als einfaches Maß hierfür verwendet. Analog σ_{109} für Tetraederwinkel etc.

1 Einleitung

Kohlenhydrate stellen mit einer jährlichen *de-novo*-Biosynthese der grünen Landpflanzen von etwa $2 \cdot 10^{11}$ Tonnen die mengenmäßig bedeutendste biogene Rohstoffklasse dar.^[1] Sie zeichnen sich durch Polyfunktionalität mit vielen ähnlichen chemischen Gruppen aus. Die Anzahl der Isomere wird durch die Ausbildung verschiedener Ring-Formen bei Monosacchariden oder verschiedenen Verknüpfungsmustern bei Di-, Oligo- oder Polysacchariden noch erhöht. Diese „Überfunktionalisierung“ führte zur Entwicklung einer ausgefeilten Schutzgruppentechnik bei der Herstellung von Kohlenhydrat-Derivaten. Mittlerweile sind etwa 250 verschiedene natürlich vorkommende Monosaccharide – fast ausschließlich Hexosen und Pentosen – identifiziert worden.

1.1 Allgemeines über Inosite

Inosite sind 1,2,3,4,5,6-Cyclohexanhexaole und gehören zur Gruppe der Cyclite (Cycloalkane mit mindestens drei Hydroxylgruppen an Ringkohlenstoffatomen). In der englischsprachigen Literatur wurde die Nachsilbe -ol hinzugefügt. Deprotonierte Inosit-Anionen werden als Inositolat bezeichnet. Es gibt neun isomere Inosite einschließlich eines Enantiomerenpaares, die durch Präfixe unterschieden werden.^[2] Abb. 1.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Inosit-Isomere und deren Nomenklatur. Bei den Inositen ist durch den starren Cyclohexanring die Isomeren- und Konformer-Vielfalt eingeschränkt.

Im Jahre 1850 isolierte *Scherer* aus Muskelfleisch eine optisch inaktive Verbindung und nannte sie Inosit.^[3] Es handelte sich dabei um das häufigste und am weitesten verbreitete Inosit-Isomer: *myo*-Inosit. Mit Ausnahme von *allo*-, *cis*-, *epi*- und *muco*-Inosit kommen alle übrigen Inosite natürlich vor.

1.1.1 Vorkommen, Biosynthese und Biochemie von *myo*-, *scyllo*- und *neo*-Inosit

Der Mensch biosynthetisiert nur einen Bruchteil seines *myo*-Inosit-Bedarfs, der größte Teil stammt aus pflanzlichen Quellen. Die *de-novo*-Synthese in pflanzlichen und tierischen Lebewesen erfolgt durch eine von L-*myo*-Inosit-1-phosphat-Synthase katalysierte Isomerisierung von D-Glucose-6-phosphat.^[4] *myo*-Inosit wird mittels Inosit-Monophosphatase aus L-*myo*-Inosit-1-phosphat gebildet. Die Kristallstruktur des Enzyms ist veröffentlicht.^[5]

Berridge et al. haben Ende 1983 D-*myo*-Inosit-1,4,5-trisphosphat ($\text{Ins}(1,4,5)\text{P}_3$) (vgl. Abb. 1.2) als niedermolekularen sekundären Botenstoff identifiziert, der die räumlich getrennten Ereignisse der Aktivierung von Rezeptoren an der Zelloberfläche und der intrazellulären Ca^{2+} -

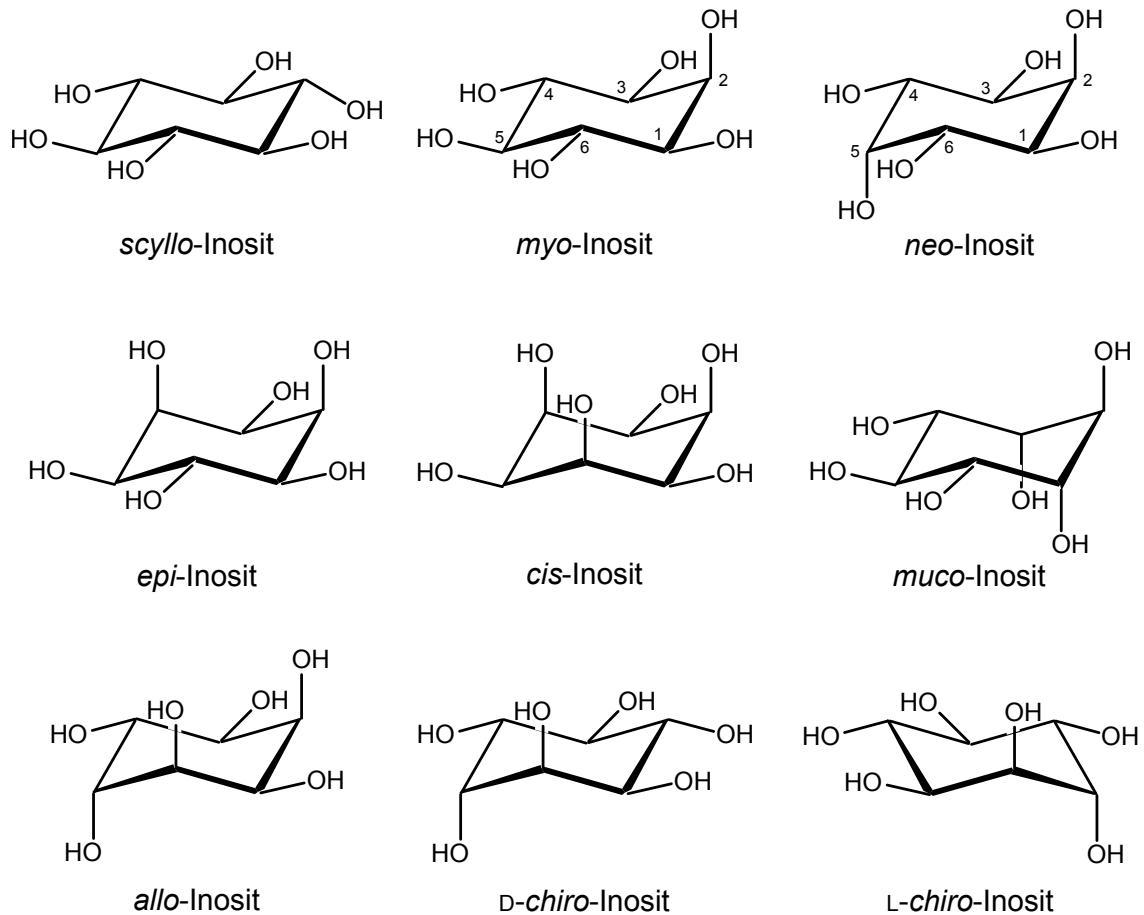


Abbildung 1.1: Nomenklatur und Struktur der neun möglichen Inosit-Isomere. Bei *myo*- und *neo*-Inosit ist die Nummerierung nach IUPAC angegeben.^[2]

Mobilisierung verbindet.^[6] Mit dieser Entdeckung wurde eine neue Ära auf dem Gebiet der Signalvermittlung eingeleitet und eine Renaissance der Inosit- und Inositphosphatchemie stimuliert. Ende der Achtziger Jahre war es das „Nummer-Eins-Gebiet“ in der Biochemie (ohne molekulare Biologie) an Hand der Zahl der Zitierungen.^[7] Über die Regulation des Calcium-Ausstoßes nimmt das Inositphosphatsystem weitreichenden Einfluss auf viele Zellprozesse.^[8]

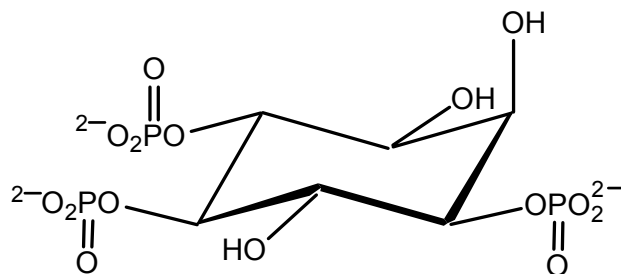


Abbildung 1.2: Strukturformel des sekundären Botenstoffs („*second messenger*“) D-*myo*-Inosit-1,4,5-trisphosphat (Ins(1,4,5)P₃).

Weitere biologisch aktive Inositphosphate wurden gefunden. Zur weiteren Information sei auf eine ausgezeichnete Zusammenfassung zur Chemie der inositlipid-vermittelten zellulären

Signalübertragung verwiesen.^[9] Zahlreiche Synthesen für Inositphosphate und Derivate wurden entwickelt und die Schwierigkeiten bei der Herstellung scheinen im Wesentlichen ausgeräumt zu sein, neuere Publikationen weisen jedoch auf weiterhin intensive Forschungsaktivitäten zur Synthese von Inositphosphat-Analoga hin.^[10]

scyllo-Inosit – in älterer Literatur auch Scyllit(ol) oder Cocosit(ol) genannt – ist in der Natur vielfach in Tieren und Pflanzen gefunden worden.^[11] Bei einem bestimmten Krankheitsbild wurde eine Abnahme der *scyllo*-Inosit-Konzentration im Hirngewebe beobachtet.^[12] Die Kristallstruktur von *scyllo*-Inosit ist bekannt und durch starke Wasserstoffbrückenbindungen und hohe Dichte geprägt.^[13] Sämtliche möglichen *scyllo*-Inosit-Phosphate wurden synthetisiert, und ihre Wechselwirkung mit *myo*-Inosit-1,4,5-trisphosphat-3-Kinase wurde untersucht.^[14]

Auch *neo*-Inosit kommt in der Natur in Säugetier-Gewebe, wo er ähnlich *myo*-Inosit enzymatisch aus Mannose-6-phosphat gebildet wird, und in Pflanzen vor.^[15] Er zeigt eine ungewöhnlich stabile Struktur, seine Löslichkeit in Wasser ist auf Grund starker Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall gering.^[16]

1.1.2 Chemische Synthese der Inosite und ihrer Derivate

In jüngerer Vergangenheit wurden intensive Bemühungen unternommen, praktikable und effiziente Synthesen für Inosite zu entwickeln. Eine große Anzahl neuerer Publikationen für einzelne oder mehrere Inosite sowie Synthesestrategien für sämtliche Isomere belegen das. Dabei können mehrere prinzipielle Möglichkeiten unterschieden werden: Man kann zum einen den leicht zugänglichen *myo*-Inosit isomerisieren^[17] oder Zucker-Derivate durch Carbocyclisierung in Inosite umwandeln,^[18] zum anderen können Inosite auch aus anderen, häufig ungesättigten Vorstufen, zum Beispiel aus *p*-Benzochinon über Kondurit-Zwischenstufen,^[19] hergestellt werden. Inosit-Synthesen, die weder von inosit- noch von zuckerähnlichen Vorstufen ausgehen, wurden in einer Übersicht zusammengefasst.^[20] Zahlreiche Synthesen für Inosit-Derivate wurden entwickelt. Der derzeitige Stand der regioselektiven Schutzgruppentechnik von Inosit-Hydroxylgruppen (mit dem Schwerpunkt *myo*-Inosit) ist in einer aktuellen Übersicht nachzulesen.^[21]

Da mit Ausnahme von *myo*-Inosit alle Inosit-Isomere im Handel ausgesprochen teuer oder überhaupt nicht zu erwerben sind, werden *scyllo*- und *neo*-Inosit für die durchgeführten Umsetzungen nach verbesserten Literaturvorschriften dargestellt. Diese Synthesen sollen hier kurz angerissen und allgemein erläutert werden:

scyllo-Inosit kann durch selektive Abtrennung aus dem gebildeten Gemisch erhalten werden, das sich bei der Raney-Nickel-katalysierten *myo*-Inosit-Isomerisierung in wässriger Lösung bildet.^[22] Dabei katalysiert Raney-Nickel an Kohlenstoffatomen mit freier Hydroxylgruppe den Wasserstoffaustausch – meist, aber nicht immer, unter Beibehaltung der Konfiguration.^[23] Diese Reaktion war Grundlage aller Untersuchungen mit *scyllo*-Inosit.

Eine neuere Vorschrift zur Darstellung von *neo*-Inosit,^[24] ausgehend von *myo*-Inosit, wurde optimiert und war Voraussetzung für erste Untersuchungen zur Komplexbildung an diesem

Isomer. Mit Schutzgruppentechnik wird in fünf Schritten selektiv eine Hydroxylgruppe isomerisiert. Eine genaue Beschreibung der optimierten Vorgehensweise ist im Experimentellen Teil dieser Arbeit nachzulesen.

1.2 Koordinationschemie von Polyolen und Inositen

Obwohl die Hydroxyl-Funktionen von Polyolen nur sehr schwach sauren Charakter haben, können sie durch chelatisierende Koordination an Metallionen auch in wässriger Lösung mehrfach deprotoniert werden. Seit langem ist bekannt, dass Polyole die Bildung schwerlöslicher Metallhydroxid-Niederschläge aus alkalischen Lösungen verhindern können.^[25] Einige in den letzten Jahren erschienene Artikel zu Kohlenhydrat-Metall-Komplexen in Lösung und zu strukturellen Untersuchungen geben den derzeitigen Wissensstand wieder.^[26]

Im Folgenden werden einige interessante Aspekte der Komplexchemie der Polyole kurz erläutert. Von besonderem Interesse sind dabei reduzierende Zucker als wichtige natürliche Rohstoffklasse. Bis vor kurzem waren nur sehr wenige Monosaccharid-Verbindungen bekannt, beispielsweise ein binuklearer Molybdän(VI)-Komplex mit β -D-Lyxofuranose.^[27] Eine Reihe von zweikernigen homoleptischen Komplexen mit vollständig deprotonierter Mannose mit dreiwertigem Eisen, Vanadium, Chrom, Aluminium, Gallium und Mangan wurden dargestellt.^[28] Dabei liegt die Mannose in der β -Furanoseform vor, eine in einer Mannose-Lösung untergeordnete Form.^[29] Metalle können folglich Kohlenhydrate in einer für die Koordination günstigen Konfiguration stabilisieren und so im Lösungsgleichgewicht eigentlich unbedeutende und somit schwer zugängliche Isomere fixieren. Inosite können in analoger Weise durch Komplexbildung in einer ungünstigeren Konformation fixiert werden. Die Anreicherung seltener Isomere eröffnet die Möglichkeit gezielter Umsetzungen. Auch in der Natur wird die Stabilisierung weniger bedeutender Kohlenhydrat-Isomere an Metallen beobachtet. So wird in der Xylose-Isomerase,^[30] die Xylose und Xylulose unter physiologischen Bedingungen ineinander umwandelt, der Zucker als Substrat in offenkettiger Form am aktiven Zentrum des Enzyms fixiert. Technische Anwendung findet das Enzym bei der Umwandlung von Glucose in die süßere Fructose. Ein wichtiger Aspekt der bioanorganischen Chemie ist die Modellierung solcher aktiver Zentren in Enzymen.

Celluloselösende Metallkomplexe lassen sich auf Grund unterschiedlicher Lösungsmechanismen in koordinierende und nicht koordinierende Lösemittel einteilen. Die koordinierenden Lösemittel wie Pd-en, Ni-tren, Cd-tren oder Cu-NH₃ sind als einzige nicht derivatisierende Lösemittel in der Lage, Cellulose molekulardispers aufzulösen.

Auch im Bereich der Biomineralisation sind viele Fragen zu Transportformen verschiedener Elemente noch zu klären. Beim Silicium konnten dabei interessante Bindungsmuster wie Doppelsecherringsilikate als α -Cyclodextrin-Verbund oder wasserstoffverbrückte Zuckeralkohol-Trimere gefunden werden.^[31] Die Koordination des Siliciums an *cis*-Diol-Funktionen furanoider

Monosaccharide wurde in wässriger Lösung und strukturell untersucht.^[32] Die Wirt-Gast-Chemie mit metallierten Cyclodextrinen ist ein weiteres aktuelles Forschungsgebiet.^[33]

Neuere Arbeiten befassen sich mit der Synthese von Polyolato-Verbindungen der Katalysmetalle Rhodium(III),^[34] Ruthenium^[35] oder Rhenium(V/VI).^[36] Bei Rhenium spielen auch medizinische Fragestellungen eine Rolle.

Bei Elementen, mit denen neue, in dieser Arbeit vorgestellte Koordinationsverbindungen mit Inositen gefunden wurden, wird bei der Einführung zu den jeweiligen Metall-Komplexen im Ergebnisteil kurz auf die Chemie und Bedeutung des Metalls eingegangen.

Wie erwähnt sind einige Inosite in der Natur weit verbreitet und übernehmen vor allem als Phosphat-Derivate vielfältige Funktionen in der belebten Natur. In den letzten Jahren wurden zudem auch einige bisher in der Natur nicht bekannte oder schwierig zu gewinnende Isomere synthetisch leichter zugänglich. Trotz des großen biochemischen Interesses gibt es bisher jedoch kaum Untersuchungen über Koordinationsmöglichkeiten und Komplexverbindungen mit Inositen. Strukturell sind bisher nur wenige Verbindungen gesichert, in erster Linie Bor- und Phosphor-Verbindungen. Die Kristallstrukturen mit deprotonierten und nicht deprotonierten Inosit-Isomeren werden in der Einführung zu den jeweiligen Abschnitten im Ergebnisteil erwähnt. Hexaoxadiamantan und ähnliche, bora- sowie phospho-substituierte Verbindungen wurden hergestellt.^[37] Derivate des all-axialen *scyllo*-Inosits, jedoch mit deutlich unterschiedlichen Löslichkeiten, sind der Naturstoff Muellitol, ein dreifach äquatorial *C*-alkenylierter all-axialer *scyllo*-Inosit und dessen hydrierte bzw. durch Cyclisierung der Seitenketten zu spiro-Tetrahydrofuranringen gebildeten Derivate Hexahydromuellitol und Isomuellitol. Sie wurden in Bezug auf die Komplexbildung mit Bor, Phosphor und zwei- wie dreiwertigen Metallionen untersucht.^[38]

Die in dieser Arbeit näher betrachteten Inosite bieten vielfältige Koordinationsmöglichkeiten. In der stabileren Konformation (vgl. Abb.1.3) können die Inosite *cis*- und *trans*-Diolato-Verbindungen eingehen, welche jedoch weniger stabil sein sollten als Triolato-Komplexe. Für die Triolato-Koordination günstige ax-eq-ax-Anordnung der Hydroxylgruppen liegt einmal am *myo*-Inosit und zweifach am *neo*-Inosit vor, jeweils in der weniger stabilen Sessel-Konformation. Zentralatome können dabei unter Ausbildung von zwei Chelatfünfringen und einem Chelatsechsring gebunden werden. Die *syn*-axiale 1,3,5-Triolato-Bindung kann einmal in der ungünstigeren Konformation von *myo*-Inosit und zweimal in der all-axialen *scyllo*-Inosit-Form erfolgen. Die Koordination erfolgt über drei Chelatsechsringe. Berechnungen an *cis*-Inosit belegen den Vorzug der *syn*-axialen 1,3,5-Triolato-Komplexierung bei kleinen Ionenradien.^[39]

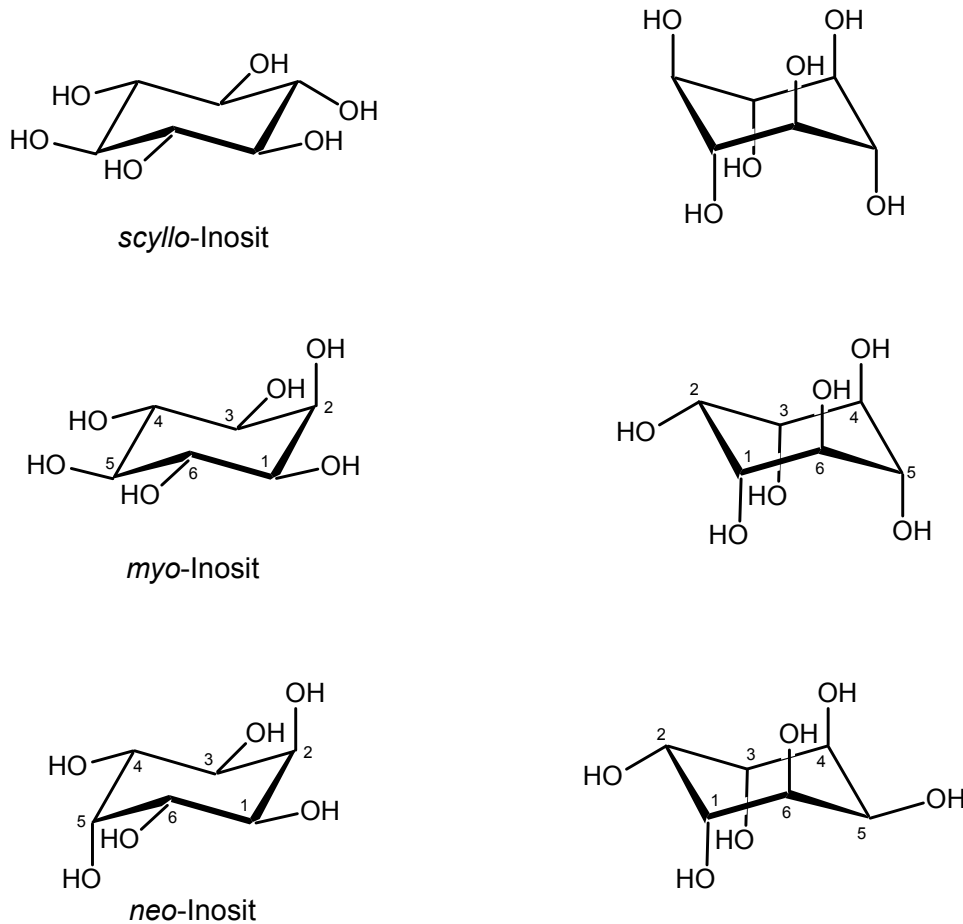


Abbildung 1.3: Energetisch günstigere (links) und ungünstigere (rechts) Sessel-Konformationen von *scyllo*-, *myo*- und *neo*-Inosit.

1.3 Zielsetzung dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, die Möglichkeiten der Komplexbildung ausgewählter Inosite und die Eigenschaften der Komplexe zu untersuchen. Dazu sollen Umsetzungen sowohl mit dem kommerziell erhältlichen *myo*-Inosit und den aus *myo*-Inosit synthetisierbaren Isomeren *scyllo*-Inosit und *neo*-Inosit durchgeführt werden. Die höhere Symmetrie und die für die Komplexbildung günstige Stellung der Hydroxylgruppen sollten bei letzteren die Zahl der möglichen Komplexe niedrig halten und zugleich mit geeigneten Zentralatomen stabile Komplexe mit typischen Koordinierungsmustern bilden. Durch Verwendung von Aminen als Chelathilfs-liganden werden die Koordinationsmöglichkeiten an Inositen reduziert und in Lösung sollten wenige definierte Komplexspezies vorliegen. Dabei sollen sowohl Metall-Hilfsligand-Fragmente, die an 1,2-Diolato-Funktionen binden können, als auch solche, die drei Hydroxylgruppen am Inosit binden können, auf ihre Bindungsmöglichkeiten untersucht werden.

Die Reaktionslösungen sollen dabei, wo möglich, NMR-spektroskopisch und einkristall-röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

2 Ergebnisse

Im ersten Teil dieser Arbeit werden homoleptische Übergangsmetallkomplexe mit (teilweise) deprotoniertem *scyllo*- oder *myo*-Inosit beschrieben. Es folgt ein Abschnitt über Koordinationsverbindungen von *scyllo*-Inosit mit Alkalimetallen. Diborate mit vollständig deprotoniertem *scyllo*-Inosit in der all-axialen Konformation, wobei die vierte Koordinationsstelle des Bors mit einer Hydroxogruppe besetzt ist, bilden den dritten Abschnitt. Im letzten Teil werden Übergangsmetallkomplexe von *myo*-, *neo*- und *scyllo*-Inosit betrachtet, wobei die Koordinationssphäre am Metall durch stickstoffhaltige Zweitliganden vervollständigt wird. Dabei wird zwischen folgenden Koordinationsmustern unterschieden: Zum einen Metalle, die nur an zwei benachbarte Alkoxogruppen des Inosits binden; dabei wird in den kristallinen Verbindungen die Koordination von entweder nur einem oder von zwei Metall-Hilfsligand-Fragmenten gefunden. Zum zweiten Metall-Hilfsligand-Einheiten, die dreifach an den Inosit koordinieren, wobei man sowohl eine Bindung an drei benachbarte Inosit-Alkoxogruppen wie auch eine *syn*-axiale 1,3,5-Koordination am all-axialen *scyllo*-Inosit-Konformer beobachten kann. In diesen Fällen binden in den strukturell untersuchten Verbindungen immer zwei Einheiten an einen vollständig deprotonierten Inosit.

Die Untersuchungen der gebildeten Kristalle erfolgt mittels Röntgenstrukturanalyse, die Untersuchung der Reaktionslösungen bei hierfür geeigneten diamagnetischen Metall-Ionen mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Dies ergab jedoch fast ausschließlich bei den Untersuchungen an Palladium(II)-Komplexen übersichtliche und interpretierbare Spektren.

2.1 Homoleptische Inositolato-Komplexe mit Übergangsmetallen

In diesem Abschnitt werden homoleptische Koordinationsverbindungen von *myo*- und *scyllo*-Inosit mit Übergangsmetallen beschrieben. Dabei konnten im Rahmen dieser Arbeit Einkristalle dieser Verbindungsklasse für röntgenographische Untersuchungen erhalten werden. Während bisher keinerlei Ergebnisse zu homoleptischen Komplexverbindungen mit *scyllo*-Inosit in der Literatur zu finden sind, sind zwei Publikationen über Koordinationsverbindungen mit nicht deprotoniertem *myo*-Inosit bekannt. *Wu et al.* untersuchten röntgenographisch Lanthanoidkomplexe der Zusammensetzung $\text{PrCl}_3 \cdot \text{myo-Ins} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ^[40a] und $\text{NdCl}_3 \cdot \text{myo-Ins} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.^[40b] Homoleptische Komplexe mit (teilweise) deprotonierten Inosit-Liganden sind bisher nicht strukturell untersucht worden. *Hegetschweiler et al.* konnten zwar mehrkernige *cis*-Inositolato-Komplexe mit Eisen(III) und Tantal(V) in ihrer Struktur bestimmen, jedoch verfügen diese zusätzlich über verbrückende Oxoliganden.^[41]

2.1.1 Homoleptische Kupfer-Inositolato-Komplexe

2.1.1.1 Einführung

Kupferkomplexe spielen in der Biologie eine große und vielfältige Rolle. Kupferhaltige Proteine besitzen trotz signifikanter Unterschiede in der Chemie der Elemente häufig vergleichbare Funktionen wie Eisen-Protein-Komplexe.^[42a] Erinnert sei beispielsweise an den Sauerstofftransport durch das kupferhaltige Hämocyanin. Kupfer gilt als essentielles Spurenelement mit Bedeutung vor allem in der Atmungskette.^[43] Seit langem ist die celluloselösende Eigenschaft einer Lösung von Kupfer(II)-hydroxid in wässrigem Ammoniak bekannt.^[44] Mit dieser Lösung (Schweizers Reagenz, Cuoxam) wird im technisch genutzten Kupferseideprozess Cellulose aufgelöst und daraus Regeneratcellulose für hochwertige Dialysemembranen hergestellt.^[45]

Aus diesen Gründen wurde die Koordinationschemie des Kupfers mit Polyalkoholen in den letzten Jahren intensiv strukturell untersucht. Zahlreiche homoleptische Kupfer(II)-Verbindungen mit einfachen Diolen,^[46] Polyolen,^[47] Zuckersäuren,^[48] Glycosiden,^[49] Cyclodextrinen,^[50] reduzierenden Zuckern,^[51] und Nucleosiden^[52] sind vor allem in den letzten Jahren strukturell charakterisiert worden. In Einkernkomplexen wird Kupfer dabei annähernd quadratisch-planar von zwei 1,2-Diolato-Einheiten umgeben. Bei mehrkernigen Komplexen koordiniert das Kupfer häufig an *cis,cis*-1,2,3-Triolato-Einheiten, wobei das mittlere Sauerstoffatom zwei Kupferatome verbrückt. Mehrere dieser Fragmente bilden nun typischerweise Cu₃O₃-Sechsecke. Mehrere Cu₃O₃-Sechsecke können wiederum weiter verknüpft sein und so zu einer großen Vielfalt an Koordinationsmustern führen, wodurch die Vorhersage einer bevorzugt gebildeten Komplexspezies erschwert ist. Einige strukturell charakterisierte kompliziert aufgebaute Mehrkernkomplexe mit Zuckeralkoholen^[53] und Xylarsäure^[48a] verdeutlichen dies.

Die Lösungen werden auf Grund des paramagnetischen Charakters des Cu^{II}-Ions und den gewählten Bedingungen nicht NMR-spektroskopisch untersucht, die Komplexbildung kann jedoch durch die für Kupfer(II)-Komplexe typischen Blaufärbung der alkalischen Lösung verfolgt werden. Wässrig-alkalische Cu(II)/Xylit-Lösungen wurden polarographisch und spektrophotometrisch untersucht.^[54]

2.1.1.2 Die Kristallstruktur von K₂[Cu(*scyllo*-Ins1,2H₋₂)₂] · 11 H₂O (1)

Aus einer tiefblauen Lösung der Zusammensetzung *scyllo*-Inosit, Kupfer(II)-acetat und Kaliumhydroxid im Verhältnis 2:1:4 können durch Übersichtung mit Ethanol nach etwa drei Wochen bei 4 °C blaue Kristalle von K₂[Cu(*scyllo*-Ins1,2H₋₂)₂] · 11 H₂O (1) erhalten werden. Die Strukturlösung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die Elementarzelle enthält vier zentrosymmetrische Komplex-Anionen.

Die Kupferatome befinden sich in spezieller Lage auf Inversionszentren und sind annähernd quadratisch-planar von vier Inosit-Sauerstoffatomen mit einem Abstand von 1,929(3) ± 0,001 Å

koordiniert. Auch in größerem Abstand befinden sich keine weiteren Ligandatome. Der Inosit koordiniert über 1,2-Diolato-Sauerstoffatome mit einem Torsionswinkel von $-48,6(5)^\circ$. Der Chelatfünfring liegt nach einer Konformationsanalyse nach *Cremer* und *Pople*^[55] in einer idealen ${}^{\text{C1}}E$ -Briefumschlag-Konformation vor. Der Inosit-Sechsring liegt in geringfügig verzerrter all-äquatorialer Sessel-Konformation vor. Jede Inosit-Einheit bindet an zwei Kalium-Ionen.

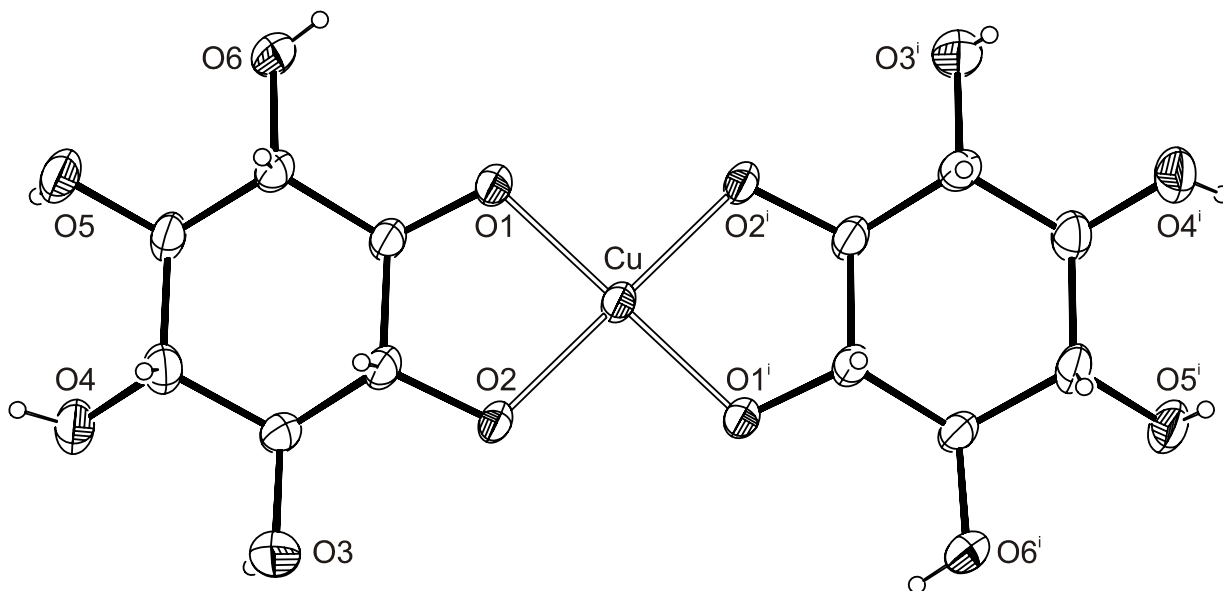


Abbildung 2.1: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Anions in Kristallen von **1**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Cu-O2 1,928(3); Cu-O1 1,929(3); K1-O3 2,877(4); K2-O2 2,747(4); K1-O6ⁱⁱ 2,799(3); K1-O93 2,693(4); K2-O3 3,129(5); K2-O4ⁱⁱ 2,862(4); K2-O4ⁱⁱⁱ 2,923(4); K2-O95 2,797(7); K2-O96 2,653(11); K2-O96^{iv} 2,891(11); O1-Cu-O2 87,18(11); O1-Cu-O2ⁱ 92,82(11). Torsionswinkel: O1-C1-C2-O2 $-48,6(5)^\circ$. Faltungsparameter^[55]: Cu-O1-C1-C2-O2: $Q = 0,4185(42) \text{ \AA}$; $\varphi = 72,0(4)^\circ$; C1-C2-C3-C4-C5-C6: $Q = 0,5865(48) \text{ \AA}$; $\theta = 172,43(47)^\circ$; $\varphi = 209(3)^\circ$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; ⁱⁱ $x, -y, \frac{1}{2} + z$; ⁱⁱⁱ $x, -y, \frac{1}{2} + z$; ^{iv} $2 - x, y, 1\frac{1}{2} - z$.

Ein Kaliumatom liegt auf spezieller Lage und ist verzerrt oktaedrisch ($\sigma_{90} = 10,8^\circ$) von sechs Sauerstoffatomen sowohl von Kristallwasser- als auch von Inosit-Sauerstoffatomen im Abstand von $2,790(4) \pm 0,075 \text{ \AA}$ umgeben. Die Lagen des zweiten Kalium-Ions und von O96 wurden, da sie zu nahe an ihren jeweiligen durch eine C_2 -Achse erzeugten Symmetrieäquivalenten liegen, mit halber Besetzung verfeinert (K2-K2'-Abstand: $2,554(4) \text{ \AA}$; O96-O96'-Abstand: $0,68(2) \text{ \AA}$). Dieses zweite Kalium-Ion ist ebenfalls von sechs Sauerstoffatomen im Abstand von $2,892(4) \pm 0,121 \text{ \AA}$ umgeben, die Koordination weicht vom oktaedrischen Koordinationspolyeder stark ab. Ein weiteres Inosit-Sauerstoffatom bindet etwas weiter entfernt zum Kalium ($d_{\text{KO}} = 3,129(5) \text{ \AA}$).

Im Kristall erkennt man Schichtbereiche in (100) mit Komplex-Anionen und den Kalium-Ionen in spezieller Lage, die exakt zwischen den Kupfer-Atomen angeordnet sind. In den Schichtbereichen sind die Komplex-Einheiten abwechselnd leicht aus der Ebene verdreht und in den Lücken zwischen den Komplex-Inositen sitzen die Kalium-Ionen, die jeweils über Sauer-

stoff-Kontakte vier Komplexe miteinander verbinden. Zwischen den Schichtbereichen liegen die fehlgeordneten Kalium-Ionen und das Kristallwasser. Die Kalium-Ionen sind in den Zwischenschichten nicht homogen verteilt.

Es lassen sich alle Wasserstofflagen zuordnen (mit Einschränkungen am O96) und ein umfangreiches Wasserstoffbrückenbindungssystem aufstellen. Dabei werden bis auf ein Wasserstoffatom des Kristallwassers sämtliche Donorfunktionen genutzt, bei den Akzeptorstellen werden alle Möglichkeiten, die nicht als Kaliumkontakte dienen, genutzt. O95 dient als zweifacher Wasserstoff-Akzeptor und hat einen zusätzlichen Kontakt zum fehlgeordneten Kalium-Ion mit halber Besetzung. Zwei Wasserstoffbrückenbindungen sind verzweigt. Über Wasserstoffbrückenbindungen sind die Komplexe mehrfach direkt miteinander innerhalb eines Schichtbereichs verbunden. Man erkennt mehrere Wasserstoffbrücken-Ringe. Fünf Wasserstoffbrücken-Ringe sind über eine gemeinsame Sequenz (O91...O92) verknüpft. Ein am O92 antikooperativer Sechsring und ein zentrosymmetrischer Sechsring verbinden über je eine weitere O91...O92-Sequenz weitere Wasserstoffbrückenringe zu einem Netzwerk. Eine schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **1** zeigt Abb. 2.2, die tabellarische Liste führt Tabelle 2.1 auf.

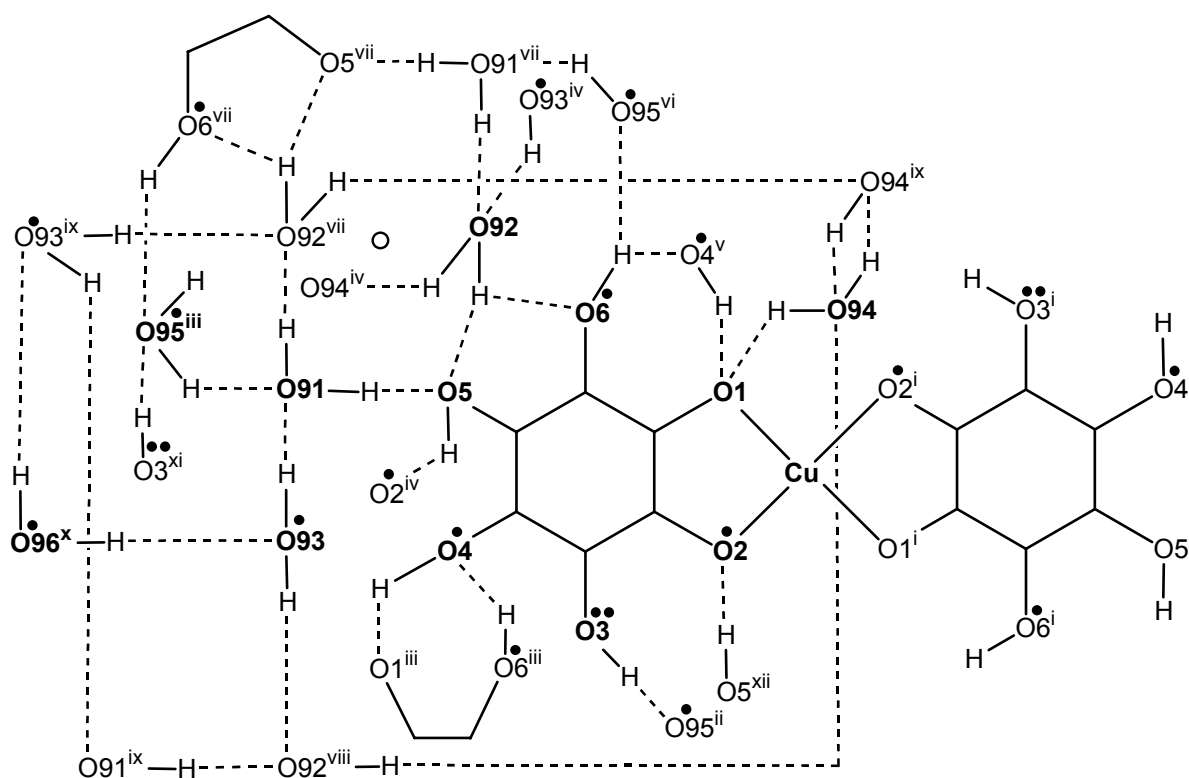


Abbildung 2.2: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **1**. Nichtwasserstoffatome einer asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Punkte (•) zeigen einen Kontakt zum Kalium an. Ein Symmetriezentrum liegt in der Mitte des Wasserstoffbrücken-Sechsrings, ein weiteres befindet sich am Kupfer (nicht dargestellt). Symmetrieschlüssel: ⁱ $1\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; ⁱⁱ $2 - x, -y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $1\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ^{iv} $x, -y, -\frac{1}{2} + z$; ^v $1\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ^{vi} $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; ^{vii} $1 - x, -y, -z$; ^{viii} $x, -y, \frac{1}{2} + z$; ^{ix} $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$; ^x $1\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} - y, 1 - z$; ^{xi} $-\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; ^{xii} $x, -y, \frac{1}{2} + z$.

Tabelle 2.1: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **1**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Bei der Strukturverfeinerung wurde der Abstand der Wasserstoffatome am Trägeratom O96 auf 0,83(5) Å und zwischen diesen beiden Wasserstoffatomen auf 1,31(5) Å fixiert. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|-----|------|---------------------|---------|---------|-----------|---------|
| O3 | H83 | O95 ⁱ | 0,67(6) | 2,24(7) | 2,799(7) | 142(8) |
| O4 | H84 | O1 ⁱⁱ | 0,75(6) | 1,88(6) | 2,603(4) | 161(6) |
| O5 | H85 | O2 ⁱⁱⁱ | 0,70(6) | 2,02(6) | 2,589(5) | 138(6) |
| O6 | H86 | O4 ^{iv} | 0,70(6) | 2,49(6) | 3,086(5) | 144(7) |
| O6 | H86 | O95 ^v | 0,70(6) | 2,58(6) | 3,138(11) | 138(6) |
| O91 | H911 | O5 | 0,80(8) | 1,99(8) | 2,786(6) | 170(8) |
| O91 | H912 | O92 ^{vi} | 0,78(8) | 2,00(8) | 2,758(6) | 164(8) |
| O92 | H921 | O5 | 0,74(8) | 2,30(8) | 2,910(5) | 141(8) |
| O92 | H921 | O6 | 0,74(8) | 2,61(8) | 3,225(6) | 142(8) |
| O92 | H922 | O94 ⁱⁱⁱ | 0,77(8) | 2,01(8) | 2,764(7) | 164(8) |
| O93 | H931 | O91 | 0,81(7) | 1,99(8) | 2,785(6) | 170(8) |
| O93 | H932 | O92 ^{vii} | 0,99(8) | 1,82(8) | 2,792(7) | 167(6) |
| O94 | H941 | O1 | 0,89(8) | 1,78(8) | 2,665(6) | 177(7) |
| O94 | H942 | O94 ^{viii} | 0,57(7) | 2,17(7) | 2,731(8) | 169(12) |
| O95 | H951 | O91 ^{iv} | 0,52(9) | 2,36(9) | 2,831(6) | 153(15) |
| O96 | H961 | O93 ^{ix} | 0,71(4) | 2,23(6) | 2,862(14) | 148(6) |

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

2.1.1.3 Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{scyllo-Ins1,2H}_2)_2] \cdot 2 \text{scyllo-Ins} \cdot 6,85 \text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Aus einer dunkelblauen Lösung der Zusammensetzung *scyllo*-Inosit, Kupfer(II)-hydroxid und Cäsiumhydroxid im Verhältnis 2:1:4 können durch Übersichtung mit Ethanol und Eindiffusion eines Ethanol/Ether-Gemisches aus der Gasphase nach etwa drei Wochen bei 4 °C blaue Kristallprismen von $\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{scyllo-Ins1,2H}_2)_2] \cdot 2 \text{scyllo-Ins} \cdot 6,85 \text{H}_2\text{O}$ (**2**) erhalten werden. Auch annähernd farblose Stäbchen gleicher Zusammensetzung und mit identischen Zellparametern werden gefunden. Die Strukturlösung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten, was der vierfachen asymmetrischen Einheit entspricht. Das Komplexmolekül ist inversionssymmetrisch. Die Lagen der Cäsium-Ionen und eines Kristallwassermoleküls wurden durch ein Fehlordnungsmodell beschrieben, ein Teil des Kristallwassers wurde auf Grund zu großer Nähe zu Cäsium-Ionen unterbesetzt verfeinert. Mit der Zeit wird *scyllo*-Inosit oxidativ zu Oxalat abgebaut, so dass aus ähnlichen Lösungen Kupferoxalate kristallisiert wurden.

Die Komplex-Anionen in **1** und **2** sind gleich aufgebaut, in Tabelle 2.2 werden einige Daten zu **2** gegeben. Das Kupferatom befindet sich in spezieller Lage auf einem Inversionszentrum und koordiniert annähernd quadratisch-planar an vier Inosit-Sauerstoffatome im Abstand von

1,929(8) ± 0,006 Å. Es finden sich auch in größerem Abstand keine weiteren Ligatortome in günstiger Position. Der Inosit bindet dabei über 1,2-Diolato-Sauerstoffe mit einem Torsionswinkel von -51,1(14)°. Der Chelatfünfring besitzt eine zwischen ^{C11}T_{C21} und E_{C21} liegende Konformation. Alle drei symmetrieunabhängigen Inosit-Sechsringe haben marginal verzerrte all-äquatoriale Sessel-Konformation.

Tabelle 2.2: Abstände, Winkel und Faltungsparameter^[55] für das Komplex-Anion in **2**.

| | Abstand/Å | | Winkel/° | Q/Å | θ/°; φ/° |
|--------|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------|----------------------------|
| Cu-O11 | 1,923(8) | O11-Cu-O21 | 87,5(3) | Cu-O11-C11-C21-O21 | 0,425(13) - ; 99,2(12) |
| Cu-O21 | 1,934(8) | O11-Cu-O21 ⁱ | 92,5(3) | C11-C21-C31-C41-C51-C61 | 0,585(15) 175,3(15); 21(2) |
| | | O11-C11-C21-O21 | -51,1(14) | | |

Symmetrieschlüssel: ⁱ -x, -y, -z.

Die Cäsium-Ionen sind fehlgeordnet mit einer Besetzung der häufigeren Variante Cs1 von 71,7 %. Es erfolgt eine vielfache Verbindung der Inosit-Einheiten über die Cäsium-Ionen. Cs1 bindet dabei im Abstand zwischen 2,89(2) Å (an O91) und 3,77(8) Å (an O94B) an insgesamt sieben Sauerstoffatome; über 1,2-Diol-Funktionen werden ein Komplex-Inosit und ein freier Inosit gebunden. Die Koordination wird vervollständigt durch ein weiteres Komplexinosit-Sauerstoffatom sowie drei Wassermoleküle, wobei O94 in zwei sehr nahe liegende Lagen fehlgeordnet ist (O94A zu 60,5 %). Cs2 hat zu einem weiteren, symmetrierzeugten Cs2 einen kurzen Kontakt (Cs2-Cs2'-Abstand: 3,372(6) Å), welcher auf Grund der geringen Besetzung der Lagen chemisch sinnvoll ist. Auch zu zwei Wasser-Sauerstoffatomen ist der Abstand klein. Diese werden in ihrer Besetzung dem häufigeren Cäsium-Ion Cs1 gleichgesetzt. Sie liegen 2,737(3) Å voneinander entfernt und man kann annehmen, dass zwischen ihnen bei Abwesenheit des Cäsiums eine Wasserstoffbrückenbindung wirkt. Die Koordination von Cs2 erfolgt im Abstand zwischen 2,885(11) Å (an O33) und 3,897(7) Å (an O94B) an neun Sauerstoffatome von drei freien Inositen, einem Komplexmolekül und an vier Wasser-Sauerstoffatome. Die Komplex-Hydroxylgruppe am C61 bindet dreifach an Cäsium, einmal an Cs2 und zweimal an Cs1, welches so in [001] miteinander verbunden wird. Auch weitere Inosit- und Wasser-Sauerstoffatome verbrücken die Cäsium-Ionen.

Man erkennt im Kristall verschiedene Schichtbereiche in (100), die aber anders aufgebaut sind als in **1**. Innerhalb einer Schicht sind die Komplex-Anionen und die Hälfte der Inositmoleküle angesiedelt. Entlang [010] und [001] werden darin abwechselnd Komplex- und Inosit-Einheiten übereinander angeordnet. Die Komplex-Ionen und der freie Inosit sind abwechselnd deutlich aus der Ebene gedreht. Im Bereich zwischen den Komplex-Schichten befinden sich die symmetrieunabhängigen restlichen Inosit-Einheiten, die fehlgeordneten Cäsium-Ionen und das

Kristallwasser und zwar so, dass die freien Inosite zwischen den Kupfer-Ionen zu liegen kommen.

Die Struktur ist im Vergleich zu **1** ärmer an Kristallwasser, die Bereiche zwischen den Komplexschichten werden teilweise mit freiem Inosit aufgefüllt. An Stelle der Kalium-Ionen (wie in **1**) werden in **2** Inositmoleküle zwischen die Komplexmoleküle einer Schicht eingelagert.

Auf Grund der geringeren Qualität des Datensatzes konnten die Lagen der Wasserstoffatome am Kristallwasser nicht zugeordnet werden, die Wasserstoffatome am Komplex sind in berechneten Lagen. Fehlordnung und unterbesetzte Lagen sowie ungünstige O-O-Abstände und -Winkel erschweren eine Diskussion möglicher Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich, so dass davon Abstand genommen wird. Eine starke Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen freien und Komplex-Inositen ist auf Grund der gefundenen O-O-Abstände jedoch sehr wahrscheinlich.

2.1.2 Homoleptische Eisen-Inositolato-Komplexe

2.1.2.1 Einführung

Eisen ist mit einem Anteil von 4,7 Gewichtsprozent das vierthäufigste Element und das häufigste Übergangsmetall in der Erdhülle.^[56] Als physiologisch häufigstes Übergangsmetall übernimmt es in der belebten Natur vielfältige Aufgaben. Es ist ein essentielles Spurenelement für fast alle Organismen und komplizierte Regelsysteme dienen seiner Aufnahme, dem Transport und der Speicherung.^[42c] Man unterscheidet in der Biochemie nach der Bindung des Eisens mehrere eisenhaltige Proteine: Es gibt einkernige Eisenproteine mit einem Eisenatom, das nicht an einen Porphyrinring gebunden ist (z.B. in Mono- oder Dioxygenasen oder als Klebstoff der marinen Muscheln^[57]), Häm-Proteine, die das Eisen an ein Porphyringerüst gebunden haben (z.B. beim Hämoglobin), Eisen-Schwefel- (mit Eisen-Schwefel-Clustern, z.B. in Nitrogenasen) und Polyeisen-Oxo-Proteine (z.B. das Eisenspeicherprotein Ferritin^[58]). Die Entdeckung der letzteren Klasse von Eisen-Enzymen führte zur Synthese zahlreicher neuer Komplexverbindungen mit oxoverbrückten Eisenaggregaten als Modellverbindungen.^[59]

Mehrere ein- und mehrkernige homoleptische, hydroxo- oder methoxo-verbrückte Eisen(III)-Polyolato-Komplexe mit Diolen,^[60] Polyolen,^[61] Zuckersäuren^[62] und dem reduzierenden Zucker Mannose^[28a, 61a, 62] konnten strukturell gesichert werden. Ein sechskerniger Eisen(III)-Polyolato-Komplex kann zur Herstellung von kolloidalen Eisenoxid-Teilchen genutzt werden.^[63] Zucker werden auch als Liganden für Eisen-Transportformen in Organismen diskutiert.^[64]

Eine Möglichkeit, definierte vielkernige Eisen-Oxo-Cluster zu erhalten, besteht darin, die weitere Aggregation durch Zugabe geeigneter Polyole, die die Komplexperipherie abzuschirmen vermögen, zu unterbinden. Auf diese Weise konnten ein sechskerniger Eisen(III)-*cis*-Inositolato-Komplex^[41a] und ein vierzehnkerniger hydroxo(oxo)-verbrückter Eisen(III)-Erythritolato-Komplex^[65] hergestellt werden. Der größte bekannte sauerstoffverbrückte Eisen-Cluster wurde

mit dem Liganden heidi ($H_3\text{heidi} = N(\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$) hergestellt. Es kristallisieren in einer triklinen Elementarzelle gleichzeitig die Nitrate der Cluster $[\text{Fe}_{17}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{10}(\text{heidi})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$ und $[\text{Fe}_{19}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_8(\text{heidi})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$.^[66]

2.1.2.2 Die Kristallstruktur von $\text{K}_6[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{scyllo-InsH}_{-6})(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})_6] \cdot 31,82 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**)

Setzt man *scyllo*-Inosit, Eisen(III)-nitrat und Kaliumhydroxid im Verhältnis 1:0,3:6,9 ein, so resultiert eine gelbe Lösung, aus der nach einigen Monaten bei 4 °C gelbe Kristalle von $\text{K}_6[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{scyllo-InsH}_{-6})(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})_6] \cdot 31,82 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**) erhalten werden. Die Strukturlösung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten, was der achtfachen asymmetrischen Einheit entspricht. Problematisch erweist sich bei der Strukturlösung die Komplexumgebung, in der Kalium-Ionen und Wassermoleküle stark fehlgeordnet vorliegen. Erst eine Raumtemperaturmessung lieferte einen lösbaren Datensatz, doch auch hier mussten einige Wassermoleküle unterbesetzt oder mit einem Fehlordnungsmodell verfeinert werden. Alle fehl- und unterbesetzten Wassermoleküle wurden mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Das Komplexmolekül ist inversionssymmetrisch, alle Atome sind nicht fehlgeordnet. Auch von den entsprechenden Verbindungen mit Natrium und Cäsium konnten gelbe Kristalle erhalten werden. Die Datensätze erlaubten zwar keine endgültige Strukturlösung, jedoch konnte auch hier in beiden Fällen das Komplex-Anion, das identisch mit dem in **3** ist, eindeutig zugeordnet werden. Die Natriumverbindung ist in den Zellparametern und der Lage der Komplexe mit **3** vergleichbar. Fehlordnung der Kationen und des Kristallwassers bestimmen auch hier wie auch bei der Cäsiumverbindung die Komplexumgebung. Tabelle 2.3 listet die röntgenographischen Daten der Natrium- bzw. Cäsiumverbindung auf. Aus lithiumalkalischen Lösungen konnten keine Kristalle gewonnen werden, auch sind diese Lösungen wesentlich weniger stabil als vergleichbare Lösungen mit den anderen Alkalihydroxiden.

Tabelle 2.3: Röntgenographische Daten der Natrium- bzw. Cäsiumverbindung des Komplex-Anions $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{scyllo-InsH}_{-6})(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})_6]^{6-}$.

| Verbindung | $\text{Na}_6[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{scyllo-InsH}_{-6})(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})_6] \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ | $\text{Cs}_6[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{scyllo-InsH}_{-6})(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})_6] \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ |
|----------------|--|--|
| Kristallgröße | 0,35 × 0,31 × 0,27 | 0,38 × 0,28 × 0,14 |
| Raumgruppe | <i>C2/c</i> | <i>P1</i> |
| <i>a</i> /Å | 16,26840(10) | 11,84020(20) |
| <i>b</i> /Å | 23,49740(20) | 13,09100(20) |
| <i>c</i> /Å | 24,11740(20) | 17,02150(29) |
| α /° | 90 | 101,2592(8) |
| β /° | 98,9940(4) | 93,8344(7) |
| γ /° | 90 | 104,5587(7) |
| $V/\text{Å}^3$ | 9105,887(122) | 2485,717(72) |
| Z | 4 | 1 |

Das inversionssymmetrische, sechsfach geladene Komplex-Anion besteht aus vier Eisen-Ionen und sieben Inosit-Einheiten. Ein vollständig deprotonierter Inosit in all-axialer Konformation im Zentrum bindet über seine zwei 1,3,5-Triolato-Funktionen an je ein Eisenatom (Fe1). Über drei Alkoxobrücken dreier Inosit-Einheiten wird Fe1 mit einem weiteren Eisenatom (Fe2) verbunden. Jeder dieser Inosite bindet mit einer zweiten Sauerstoff-Funktion als 1,2-Diolat an das Eisenatom Fe2 und bildet so dessen oktaedrische Sauerstoff-Umgebung. Beide symmetrieunabhängigen Eisenatome sind somit von sechs Sauerstoffatomen verzerrt oktaedrisch (Fe1: $\sigma_{90} = 7,51^\circ$; Fe2: $\sigma_{90} = 12,2^\circ$) umgeben. Die Koordinationsoktaeder sind flächenverknüpft. Der mittlere Fe-O-Abstand beträgt an Fe1 $2,010(3) \pm 0,040 \text{ \AA}$ und an Fe2 $2,030(4) \pm 0,075 \text{ \AA}$. Der Abstand zu den verbrückenden Sauerstoffatomen ist an beiden Eisenatomen etwas länger. Der Fe1-Fe2-Abstand ist mit $2,8689(10) \text{ \AA}$ zwar recht kurz, liegt aber dennoch im Bereich vergleichbarer μ -alkanolato-verbrückter mehrkerniger Eisenzentren mit flächenverknüpften Koordinationspolyedern. *Hegetschweiler* findet beispielsweise in seinem sechskernigen Eisen(III)-*cis*-Inositolato-Komplex einen Abstand von $2,804(2) \text{ \AA}$ zwischen zweifach μ -alkanolato- und einfach μ_3 -oxoverbrückten Eisenatomen.^[41a] Dagegen sind die Fe-Fe-Abstände zweikerniger μ -oxo- oder μ -hydroxoverbrückter Eisen(III)-Komplexe größer als $3,0 \text{ \AA}$.^[67] Eine Kantenverknüpfung von FeO_6 -Oktaedern mit μ -Alkanolato-Brücken hat keine nennenswerte Verkürzung der Fe-Fe-Bindungslänge zur Folge.^[41a, 66b, 67b]

Die hier vorgestellte Verbrückung zweier Eisen(III)-Atome über drei Alkoxobrücken ist ein bisher noch nicht gefundenes neues Verknüpfungsmuster. Die Betrachtung der Eisen-Umgebung und der Konformation der Inosit-Liganden zeigt, dass das eine Eisenatom von drei Inositen in Δ -Konfiguration koordiniert wird, alle Inosite haben hierbei λ -Konformation, während das durch Inversion erzeugte Eisenatom entsprechend eine $\Lambda, \delta, \delta, \delta$ -Umgebung hat. Die Bezeichnung erfolgt wie in Abbildung 2.18 (S. 40) angegeben.

In der vollständig deprotonierten Inosit-Einheit in der Komplexmitte sind die Sauerstoffatome etwas nach außen weggedreht. Dies zeigen die Torsionswinkel gegenüberliegender axialer Sauerstoffatome, die fast identisch 168° betragen. Alle Inosite liegen in Sessel-Konformation vor, die Abweichungen von der idealen Sessel-Konformation sind marginal. Die drei symmetrisch unabhängigen Inosit-Fragmente in all-äquatorialer Konformation binden mit Torsionswinkeln von $53,8(5)^\circ$, $55,3(5)^\circ$ und $54,3(6)^\circ$ am Eisen. Der Ionenradius für das d^5 -Ion Fe^{III} in *high-spin*-Elektronenkonfiguration, die außer mit sehr starken Liganden die gewöhnlich Vorgefundene ist, mit oktaedrischer Umgebung beträgt $0,785 \text{ \AA}$ ^[68] und ist damit schon sehr nahe am Grenzwert von $0,84 \text{ \AA}$, ab dem nach Berechnungen am *cis*-Inosit eine 1,3,5-*syn*-axiale Triolato-Bindung an Polyolen ungünstiger ist als eine axial-äquatorial-axiale *cis, cis*-1,2,3-Triolato-Koordination.^[39] Die Spannungsenergie steigt in diesem Bereich mit wachsendem Ionenradius des Zentralatoms stark an.

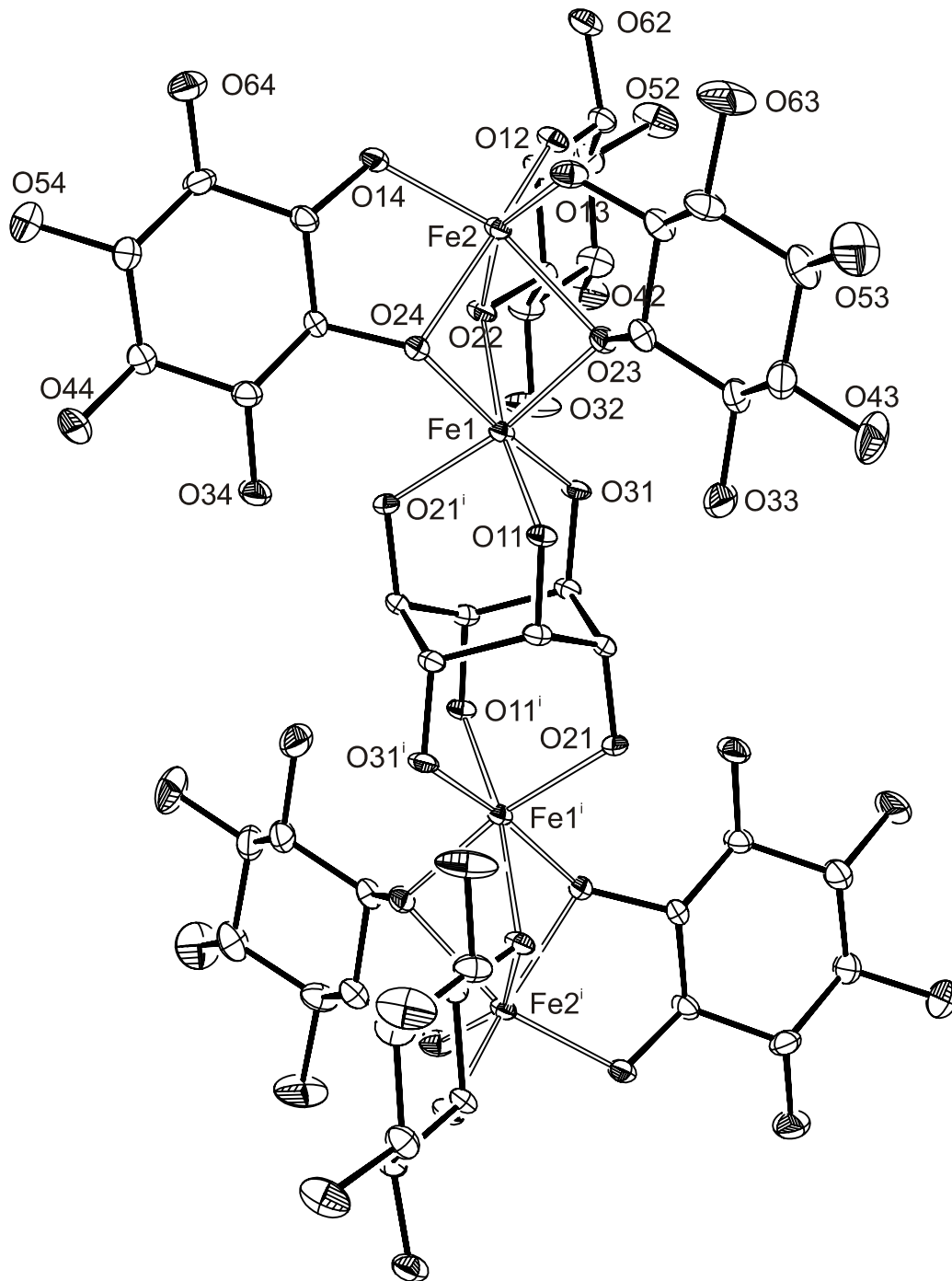


Abbildung 2.3: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Anions in Kristallen von **3**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Abstände (Å) und Winkel (°): Fe1-O11 1,969(3); Fe1-O21ⁱ 1,970(3); Fe1-O31 1,972(4); Fe1-O22 2,058(3); Fe1-O23 2,043(3); Fe1-O24 2,046(4); Fe2-O12 1,955(4); Fe2-O13 1,958(4); Fe2-O14 1,956(4); Fe2-O22 2,125(4); Fe2-O23 2,110(4); Fe2-O24 2,075(3); Fe1-Fe2 2,8689(10); O11-Fe1-O21ⁱ 91,87(14); O11-Fe1-O31 91,35(15); O11-Fe1-O22 168,82(14); O11-Fe1-O23 90,00(14); O11-Fe1-O24 99,47(15); O21ⁱ-Fe1-O31 91,32(15); O21ⁱ-Fe1-O22 99,14(14); O21ⁱ-Fe1-O23 167,83(15); O21ⁱ-Fe1-O24 89,34(14); O31-Fe1-O22 90,32(15); O31-Fe1-O23 100,66(15); O31-Fe1-O24 169,13(14); O22-Fe1-O23 78,82(14); O22-Fe1-O24 78,86(14); O23-Fe1-O24 78,49(14). Torsionswinkel (°): O11-C11-C21-O21 167,6(4); O11-C11-C31ⁱ-O31ⁱ -168,0(4); O21-C21-C31-O31 -167,7(4); O12-C12-C22-O22 53,8(5); O13-C13-C23-O23 55,3(5); O14-C14-C24-O24 54,3(6). Symmetrieschlüssel: ⁱ ½ - x, ½ - y, 1 - z.

Von den zur Elektroneutralität notwendigen Kalium-Ionen liegen zwei auf spezieller Lage und ein Kalium ist auf drei Lagen fehlgeordnet. Die nicht fehlgeordneten Kalium-Ionen binden je zweimal an ein Inosit-Fragment unterschiedlicher Komplex-Einheiten und verbinden so die Komplexe untereinander. Die Koordination wird durch unterschiedlich viele Kristallwassermoleküle vervollständigt. Auch die fehlgeordneten Kalium-Ionen binden ein- oder zweifach an eine Inosit-Einheit, verknüpfen aber keine Komplexe.

Die einzelnen Kalium-Ionen sind über verbrückende Wasser- und Alkoxo-Sauerstoffatome miteinander zu Strängen entlang [100] verbunden. Diese Stränge verbinden Komplexmolekülstapel zu Schichtbereichen in (010). Die Komplexmoleküle sind darin abwechselnd aus der Ebene verkippt, so dass eine wellenförmige Anordnung entsteht. Zwei symmetrieeerzeugte Schichtbereiche werden abwechselnd versetzt übereinander gelegt.

Die Wasserstoffatome an den Inosit-Einheiten wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert, bei dreien wurde der O-H-Abstand auf 0,83(1) Å festgehalten. Wasserstoffatome an Kristallwasser konnten nicht zugeordnet werden. Die Wasserstoff-Donoren der Inosite haben vielfältige intra- und intermolekulare Kontakte zu Komplex-Einheiten und zu Kristallwassermolekülen. Man kann daher annehmen, dass ein dichtes Wasserstoffbrückenbindungsnetz die Komplexe miteinander verbindet und intramolekulare Bindungen die Struktur stabilisieren. Eine Auswahl möglicher inter- und intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen gibt Tabelle 6.14 im Anhang.

2.1.3 Homoleptische Mangan-Inositolato-Komplexe

2.1.3.1 Einführung

Nach Entdeckung zahlreicher manganhaltiger Proteine wird Mangan mittlerweile als wichtiges „Biometall“ angesehen.^[69] Seine Funktion in vielen Enzymen ist belegt, am meisten Interesse zieht jedoch die Aufklärung von Struktur und Funktion des vierkernigen Mangan-Clusters im Photosystem II bei der Photosynthese der Pflanzen auf sich. Trotz einiger Erfolge in der Aufklärung von Struktur und Funktion des sauerstoffentwickelnden Komplexes (OEC, *oxygen evolving complex*) im Photosystem II,^[70] sind viele Fragen zur Entschlüsselung der Details im OEC immer noch ungeklärt. Zahlreiche Modellkomplexe, meist mit mehrzähligen Stickstoffliganden, wurden synthetisiert.

Mit deprotonierten Polyalkoholen wie einfachen Diolen, Polyolen, Zuckersäuren, Glycosiden, Cyclodextrinen und dem reduzierenden Zucker Mannose konnten in den vergangenen Jahren zahlreiche homo- wie heterovalente ein- und mehrkernige Manganverbindungen mit Mangan in der zwei-, drei- oder vierwertigen Stufe charakterisiert werden.^[28b, 61d, 71] Die Oxidationsstufe lässt sich dabei UV/VIS-spektroskopisch in Lösung bestimmen. Im Kristall kann sie über charakteristische Bindungslängen der einzelnen Oxidationsstufen eindeutig zugewiesen werden.

2.1.3.2 Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{myo-Ins}1,3,5\text{H}_{-3})_2] \cdot \text{myo-Ins} \cdot 5,58 \text{H}_2\text{O}$ (4)

Setzt man *myo*-Inosit, Mangan(III)-acetat und Cäsiumhydroxid in wässrig-methanolischer Lösung im Verhältnis 3:1:10 ein, so resultiert nach Entfernen eines dunkelbraunen Niederschlags eine gelb-orange Lösung, aus der nach Zugabe von weiterem Methanol innerhalb weniger Stunden große rote Kristalle von $\text{Cs}_2[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{myo-Ins}1,3,5\text{H}_{-3})_2] \cdot \text{myo-Ins} \cdot 5,58 \text{H}_2\text{O}$ (4) erhalten werden. Die Struktur wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ als Inversionszwilling mit Volumenanteilen von 43 % und 57 % gelöst. In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten. Die Formeleinheit entspricht der asymmetrischen Einheit. Bei einem der an Mangan koordinierenden Inosite und beim freien Inosit ist je ein Inosit-Sauerstoffatom fehlgeordnet. Der Komplex ist auf Grund dieser Fehlordnung nicht mehr zentrosymmetrisch. Bei einer Strukturlösung in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe würde sich zudem inmitten des nicht-zentrosymmetrischen freien Inosits ein Symmetriezentrum befinden. Die Fehlordnung an diesem Inosit täuscht ein Inversionszentrum vor. Auch das Kristallwasser ist sehr stark fehlgeordnet und wird mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert.

Mangan liegt in 4 in der Oxidationsstufe +IV vor, die Oxidation erfolgte wahrscheinlich durch Luftsauerstoff. Versuche, Kristalle von 4 aus dunkelroten Lösungen, bei denen Mangan(II)-nitrat mit Hilfe der stöchiometrisch notwendigen Menge Kalium-hexacyanoferrat(III) gezielt in die vierwertige Oxidationsstufe überführt wurde, zu erhalten, schlugen fehl. Die Zuordnung der Oxidationsstufe erfolgt an Hand der Ladung des Komplexes – ermittelt durch eindeutige Zuordnung der Cäsiumlagen – und der Mn-O-Abstände, die im Bereich vergleichbarer Mangan(IV)-Verbindungen liegen und sich deutlich von denen des dreiwertigen Mangans unterscheiden.^[71]

Das Mangan wird in 4 nahezu ideal oktaedrisch ($\sigma_{90} = 1,23^\circ$) von sechs Sauerstoffatomen zweier *myo*-Inosit-Einheiten im Abstand von $1,903(7) \pm 0,016 \text{ \AA}$ unter Bildung eines zweifach negativ geladenen Anions koordiniert. Auf Grund der hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergie des d^3 -Ions Mn^{4+} im oktaedrischen Kristallfeld wird die Oktaedergeometrie fast ideal eingehalten. *myo*-Inosit fungiert dabei in der instabileren fünfach axialen Konformation als 1,3,5-Triolato-Ligand. Das kleine Mangan(IV)-Ion (Ionenradius für Mn^{4+} : $0,67 \text{ \AA}^{[68]}$) ist in der Lage, die energetisch ungünstige 1,3,5-*syn*-axiale Konformation des Inosits zu stabilisieren. Im Kristall liegen drei symmetrisch unabhängige *myo*-Inosit-Einheiten vor, zwei am Mangan gebundene und ein nicht deprotoniertes Molekül in der stabileren Konformation. Dieser und ein Komplex-Inosit sind fehlgeordnet.

Die Koordination erfolgt über *syn*-axiale 1,3,5-Triolato-Sauerstoffatome, die Torsionswinkel gegenüberliegender axialer Sauerstoffatome liegen zwischen 164° und 175° und zeigen eine gewisse Auslenkung der Sauerstoffatome in der fünffach axialen Konformation des *myo*-Inosits an. Alle Inosite haben eine nur wenig verzerrte Sessel-Konformation (Faltungparameter nach Cremer und Pople (jeweils Inositring $\text{C}1n\text{-C}2n\text{-C}3n\text{-C}4n\text{-C}5n\text{-C}6n$; $n = \text{Inositnummer}$)^[55]: $n = 1$: $Q = 0,5989(11) \text{ \AA}$; $\theta = 189(27)^\circ$; $\varphi = 209(3)^\circ$; $n = 2$: $Q = 0,589(12) \text{ \AA}$; $\theta = 173,1(12)^\circ$;

$\varphi = 226(10)^\circ$; $n = 3$; $Q = 0,569(12) \text{ \AA}$; $\theta = 9,3(13)^\circ$; $\varphi = 154(7)^\circ$. Auch die Chelatsechsringe liegen in leicht verzerrter Sessel-Konformation vor.

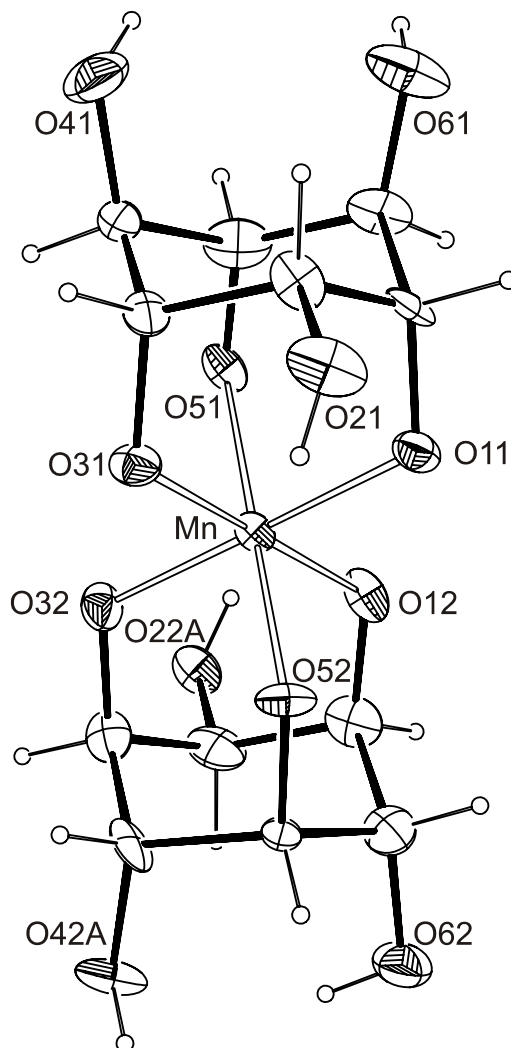


Abbildung 2.4: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Anions in Kristallen von **4**. Die Sauerstoffatome O22 und O42 sind fehlgeordnet, es wird ausschließlich die häufigere (zu 70,0 %) Variante A dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Mn-O11 1,910(6); Mn-O31 1,892(8); Mn-O51 1,925(8); Mn-O12 1,916(8); Mn-O32 1,896(6); Mn-O52 1,877(7); O11-Mn-O31 90,4(3); O11-Mn-O51 91,4(3); O11-Mn-O12 90,2(3); O11-Mn-O32 178,9(5); O11-Mn-O52 88,7(3); O31-Mn-O51 90,7(3); O31-Mn-O12 179,3(5); O31-Mn-O32 90,3(3); O31-Mn-O52 89,5(4); O51-Mn-O12 88,8(4); O51-Mn-O32 87,7(3); O51-Mn-O52 179,8(4); O12-Mn-O32 89,1(3); O12-Mn-O52 91,0(3); O32-Mn-O52 92,2(3). Torsionswinkel (°): O11-C11-C21-O21 60,0(10); O21-C21-C31-O31 -62,1(12); O31-C31-C41-O41 166,0(7); O41-C41-C51-O51 -167,9(9); O51-C51-C61-O61 167,4(10); O11-C11-C61-O61 -165,3(9); O12-C12-C22-O22B 169,1(14); O12-C12-C22-O22A 66,3(12); O22B-C22-C32-O32 -163,0(13); O22A-C22-C32-O32 -63,9(12); O32-C32-C42-O42B 59,0(13); O32-C32-C42-O42A 170,0(8); O42B-C42-C52-O52 -68,0(12); O42A-C42-C52-O52 -175,2(9); O52-C52-C62-O62 168,4(8); O12-C12-C62-O62 -168,8(8).

Cs1 und Cs2 liegen näherungsweise äquidistant zum Mangan ($\bar{d}_{\text{MnCs}} = 4,398(2) \pm 0,001 \text{ \AA}$) und verbinden die Inosit-Einheiten vielfach miteinander. Cs1 bindet in einer ersten Koordi-

nationssphäre im Abstand von 3,008(4) Å bis 3,423(5) Å an die Sauerstoffatome von drei Inositen zweier Komplex-Anionen, dreimal an zwei freie Inosite sowie an sechs unterbesetzte Kristallwasser-Sauerstoffatome. Cs2 bindet in einer ersten Koordinationssphäre im Abstand von 3,036(6) Å bis 3,435(9) Å an die Sauerstoffatome von vier Inositen dreier Komplex-Anionen (einmal nur in Variante B), dreimal an zwei freie Inosite sowie an vier unterbesetzte Kristallwasser-Sauerstoffatome. Verbrückende Kristallwassermoleküle verbinden Cs1 wie Cs2 zu Strängen entlang [010].

In [100] sind Komplex-, Inosit- und Wassermoleküle sowie Cäsium-Ionen getrennt aufeinander gestapelt. Dagegen werden in [010] abwechselnd Komplex-Ionen und freier Inosit übereinander angeordnet.

Die Lagen der Wasserstoffatome an den Inosit-Einheiten wurden berechnet, die Wasserstoffatome am Kristallwasser konnten nicht zugeordnet werden. Die Wasserstoff-Donoren der Inosite binden mit günstigen Abständen vielfach zu Kristallwassermolekülen und auch zu anderen Komplex-Einheiten und zum freien Inosit, so dass man von einer mannigfaltigen Verknüpfung im Kristall ausgehen kann. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind wegen ungünstiger kleiner Winkel eher schwach ausgeprägt. Eine Auswahl möglicher inter- und intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen gibt Tabelle 6.15 im Anhang.

2.2 Homoleptische Inositolat-Verbindungen mit Alkalimetallen

In diesem Abschnitt werden Koordinationsverbindungen von *scyllo*-Inosit mit Alkalimetallen untersucht. Dabei wurden im Rahmen dieser Arbeit röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen dieser Verbindungsklasse durchgeführt. Während bisher keinerlei Ergebnisse zu Koordinationsverbindungen der Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe mit *scyllo*-Inosit oder *neo*-Inosit in der Literatur bekannt sind, gibt es zwei Publikationen von Erdalkalimetallverbindungen mit nicht deprotoniertem *myo*-Inosit. So beschreibt *Blank* die Struktur der Verbindung $\text{MgCl}_2 \cdot \text{myo-Ins} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$,^[72] die Kristallisation von $\text{CaBr}_2 \cdot \text{myo-Ins} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ist *Cook* und *Bugg* gelungen.^[73] Eine Verbindung von nicht deprotoniertem *epi*-Inosit mit Strontiumchlorid und Wasser im Verhältnis 1:1:5 konnte ebenfalls in ihrer Struktur bestimmt werden.^[74] *Benner* beschreibt einige Kristallstrukturen von Verbindungen verschiedener teilweise deprotonierter Polyole mit Alkali- und Erdalkalimetallen.^[75] In der älteren Literatur werden Kohlenhydratverbindungen mit Alkalisalzen in Bezug auf den Ionentransport durch Zellmembranen diskutiert;^[76] Verbindungen der Kohlenhydrate mit Alkali- und Erdalkalimetallen wurde vor einiger Zeit in einem Artikel zusammengefasst.^[77]

2.2.1 Die Kristallstruktur von $\text{Li}_2(\text{scyllo}\text{-Ins1,4H}_2) \cdot \text{scyllo}\text{-Ins} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (**5**)

Aus einer klaren, farblosen Lösung von *scyllo*-Inosit und Lithiumhydroxid im Verhältnis 1:6 können nach etwa einer Woche durch Eindiffusion von Ethanol aus der Dampfphase Kristalle von $\text{Li}_2(\text{scyllo}\text{-Ins1,4H}_2) \cdot \text{scyllo}\text{-Ins} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (**5**) erhalten werden. **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten, was der vierfachen asymmetrischen Einheit entspricht. Der Komplex ist zentrosymmetrisch.

Das Lithium-Ion ist verzerrt tetraedrisch ($\sigma_{109} = 5,78^\circ$) von vier Sauerstoffatomen im Abstand von $1,960(4) \pm 0,023 \text{ \AA}$ umgeben; drei stammen vom Kristallwasser und eine Bindung erfolgt zu einem nicht deprotonierten Inosit-Sauerstoff. Der doppelt an Lithium bindende *scyllo*-Inosit ist zweimal am nicht-kordinierenden O21 deprotoniert. Des Weiteren liegt eine symmetrisch unabhängige zweite neutrale *scyllo*-Inosit-Einheit im Kristall vor. Beide Inosit-Moleküle liegen in der all-äquatorialen Sessel-Konformation vor.

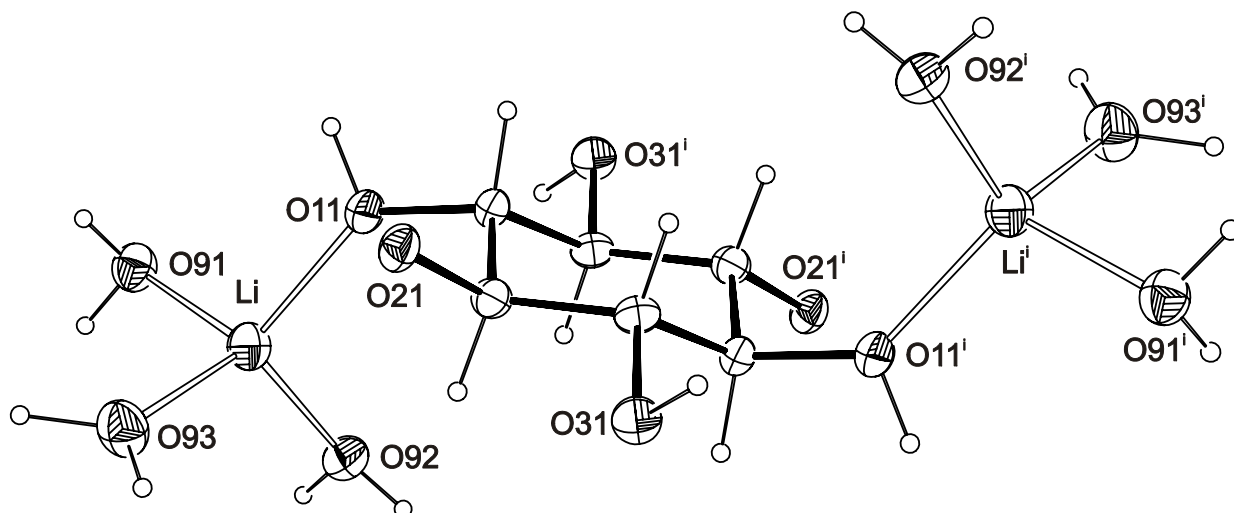


Abbildung 2.5: ORTEP-Darstellung der Lithium-Ionen-Koordination in Kristallen von **5**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Li-O92 1,938(4); Li-O93 1,946(4); Li-O91 1,957(4); Li-O11 1,997(4); O11-Li-O91 109,94(19); O11-Li-O92 110,58(17); O11-Li-O93 114,74(19); O91-Li-O92 102,94(19); O91-Li-O93 100,67(17); O92-Li-O93 116,6(2). Symmetrieschlüssel: $i \ 1 - x, 1 - y, 1 - z$.

Im Kristall werden in [001] Röhren aufeinander liegender Inosit-Einheiten gebildet, wobei sich freier und deprotonierter Inosit abwechseln. Außerhalb dieser Röhren liegen Stapel mit Lithium-Ionen und Kristallwassermolekülen. Es wird ein verzerrt hexagonales Muster von Inositröhren ausgebildet.

Alle Wasserstofflagen wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und frei verfeinert. Es lässt sich ein Wasserstoffbrückenbindungssystem zuordnen, an dem alle 15 Donorfunktionen beteiligt sind. Von O94 und O95 gehen gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen aus, wobei jeweils eine Komponente deutlich schwächer ist. Von den 23 möglichen Akzeptorstellen werden

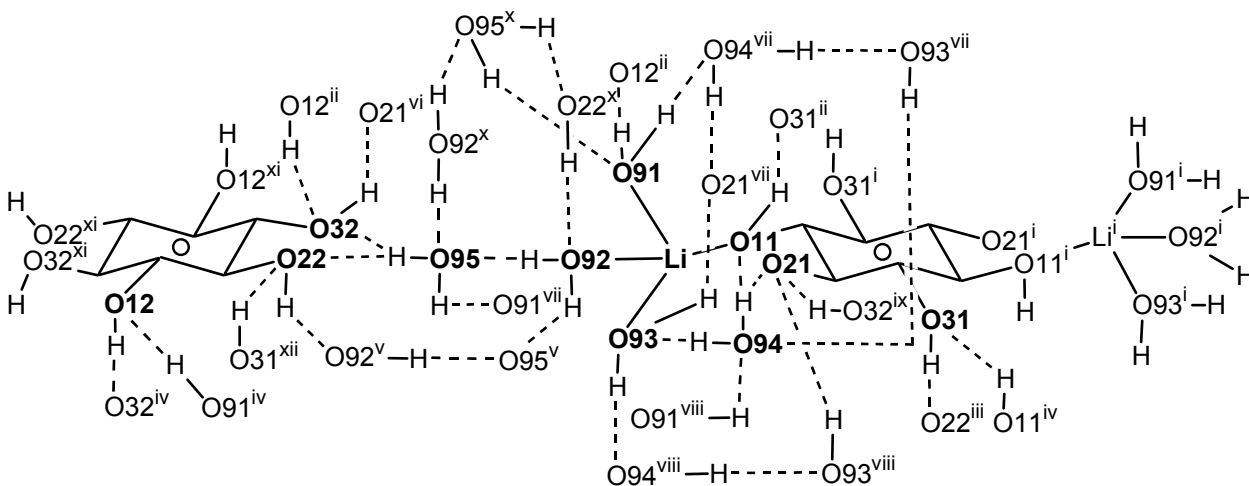


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **5**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Im Zentrum der Inosit-Einheiten befinden sich Symmetriezentren. Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, 1 - y, 1 - z; ⁱⁱ x, -1 + y, z; ⁱⁱⁱ -½ + x, 1½ - y, ½ + z; ^{iv} x, 1 + y, z; ^v 1½ - x, ½ + y, ½ - z; ^{vi} ½ + x, y, -½ + z; ^{vii} ½ - x, -½ + y, ½ - z; ^{viii} ½ - x, ½ + y, ½ - z; ^{ix} -½ + x, ½ - y, ½ + z; ^x 1½ - x, -½ + y, ½ - z; ^{xi} 1 - x, 1 - y, -z; ^{xii} ½ + x, 1½ - y, -½ + z.

Tabelle 2.4: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **5**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D-H | H...A | D...A | D-H...A |
|-----|------|--------------------|---------|---------|------------|---------|
| O11 | H811 | O31 ⁱ | 0,94(3) | 1,77(3) | 2,700(2) | 171(2) |
| O31 | H831 | O22 ⁱⁱ | 0,98(3) | 1,67(3) | 2,634(2) | 171(2) |
| O12 | H812 | O32 ⁱⁱⁱ | 0,95(3) | 1,68(3) | 2,632(2) | 176(2) |
| O22 | H822 | O92 ^{iv} | 0,84(3) | 1,93(3) | 2,751(2) | 166(3) |
| O32 | H832 | O21 ^v | 1,27(3) | 1,22(3) | 2,4852(19) | 177(3) |
| O91 | H911 | O12 ⁱ | 0,90(3) | 1,83(3) | 2,722(2) | 175(3) |
| O91 | H912 | O94 ^{vi} | 0,83(3) | 1,91(4) | 2,719(2) | 165(3) |
| O92 | H921 | O95 | 0,92(3) | 1,83(3) | 2,733(2) | 169(2) |
| O92 | H922 | O95 ^{iv} | 0,85(4) | 1,83(4) | 2,677(3) | 173(3) |
| O93 | H931 | O94 ^{vii} | 0,84(3) | 2,02(3) | 2,825(3) | 160(3) |
| O93 | H932 | O21 ^{vi} | 1,04(4) | 1,72(4) | 2,735(2) | 164(4) |
| O94 | H941 | O93 | 0,86(3) | 1,99(3) | 2,848(2) | 171(3) |
| O94 | H942 | O21 | 0,94(4) | 1,76(4) | 2,678(2) | 164(3) |
| O94 | H942 | O11 | 0,94(4) | 2,63(3) | 3,139(2) | 114(3) |
| O95 | H951 | O32 | 0,93(3) | 1,77(3) | 2,657(2) | 158(3) |
| O95 | H951 | O22 | 0,93(3) | 2,45(3) | 3,043(2) | 122(2) |
| O95 | H952 | O91 ^{iv} | 0,89(3) | 1,89(3) | 2,740(2) | 157(3) |

Symmetrieschlüssel: ⁱ x, -1 + y, z; ⁱⁱ -½ + x, 1½ - y, ½ + z; ⁱⁱⁱ x, 1 + y, z; ^{iv} 1½ - x, ½ + y, ½ - z; ^v ½ + x, ½ - y, -½ + z; ^{vi} ½ - x, -½ + y, ½ - z; ^{vii} ½ - x, ½ + y, ½ - z.

vier vom Lithium abgesättigt, 17 dienen als Akzeptoren für Wasserstoffatome und zwei Akzeptorstellen an Inosit-Molekülen bleiben ungenutzt. Es herrscht ein signifikanter Akzeptor-

überschuss, der auch durch die Lithium-Ionen und gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen nicht vollständig abgesättigt werden kann. Das deprotonierte Komplex-Sauerstoffatom O21 dient als dreifacher Akzeptor, wobei eine deutlich verkürzte Bindung zu O32 ($d_{O32 \cdots O21} = 2,485(2)$ Å) des freien Inosits auffällt, die abwechselnd freien und koordinierenden Inosit in unendlichen Strängen entlang [110] verbindet. Auch sind die O-H-Abstände dieser Bindung im Rahmen der Messgenauigkeit identisch, so dass eine starke, kristallographisch annähernd symmetrische Wasserstoffbrückenbindung gebildet wird. Es handelt sich aber sehr wahrscheinlich um eine asymmetrische, fehlgeordnete Wasserstoffbrückenbindung, da man für eine symmetrische Wasserstoffbrückenbindung noch kürzere O-O-Abstände erwartet. Man beobachtet eine vielfache direkte Verbindung der Inosit-Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen. Zwei antidrome Wasserstoffbrückenbindungs-Fünfringe werden gefunden. Über zweifach vorkommende Sequenzen (O92 \cdots O95 bzw. O93 \cdots O94) bilden jeweils symmetrieäquivalente Ringe unendlichen Bänder entlang [010]. Weitere Einzelheiten sind der schematischen Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in Abb. 2.6 zu entnehmen, die tabellarische Auflistung ist in Tabelle 2.4 zu finden.

2.2.2 Die Kristallstruktur von Na(*scyllo*-InsH₋₁) (6)

Aus einer klaren, farblosen Lösung von *scyllo*-Inosit und Natriumhydroxid im Verhältnis 1:6 können nach wenigen Tagen durch Einengen über Kaliumhydroxid Kristalle von Na(*scyllo*-InsH₋₁) (6) erhalten werden. Die Struktur wurde in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* gelöst. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten, die asymmetrische Einheit besteht aus einer halben Formeleinheit.

Die Natrium-Ionen liegen auf *C*₂-Achsen und sind verzerrt trigonal-prismatisch von sechs Inosit-Sauerstoffatomen im Abstand von $2,4522(13) \pm 0,0571$ Å umgeben. Dabei koordinieren zwei Inosit-Einheiten über 1,2-Diol-Sauerstoffe mit einem Torsionswinkel von $-53,93(17)^\circ$. In *scyllo*-Inosit-Kristallen werden Torsionswinkel von $63,79(12)^\circ \pm 2,17^\circ$ für benachbarte Sauerstoffatome gefunden.^[13] Der Torsionswinkel ist also um ca. 10° verkleinert, was auf eine stärkere bindende Wechselwirkung schließen lässt. Zwei weitere Inosit-Ionen binden über nur eine Hydroxylgruppe an das Natriumion. Der Abstand zwischen diesen beiden an Natrium bindenden Sauerstoffen beträgt $3,532(5)$ Å und ist damit deutlich länger als der O1-O2-Diol-Abstand von $2,804(4)$ Å. Dies trägt wesentlich zur Verzerrung des trigonalen Prismas bei. Jedes Sauerstoffatom hat einen Natriumkontakt. *scyllo*-Inosit liegt in idealer all-äquatorialer Sessel-Konformation vor. In der Verbindung befindet sich trotz Darstellung aus wässriger Lösung kein Kristallwasser. Das Natrium-Ion passt also ideal in die Zwischenräume des *scyllo*-Inosits.

Im Kristall findet man eine hochsymmetrische Anordnung. So werden in [010] Röhren aufeinander liegender Inosit-Einheiten mit dazwischen liegenden Natrium-Ionen gebildet. In (010) findet man eine wellenförmige Anordnung von Inosit-Einheiten, die untereinander ausschließlich über Natriumatome verknüpft werden. Zwischen den wellenförmigen Bereichen

werden die Inosite sowohl durch Natrium-Ionen als auch über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Es gibt keinerlei verbrückende Sauerstoffe, so dass die Natrium-Ionen untereinander als isolierte Atome vorliegen.

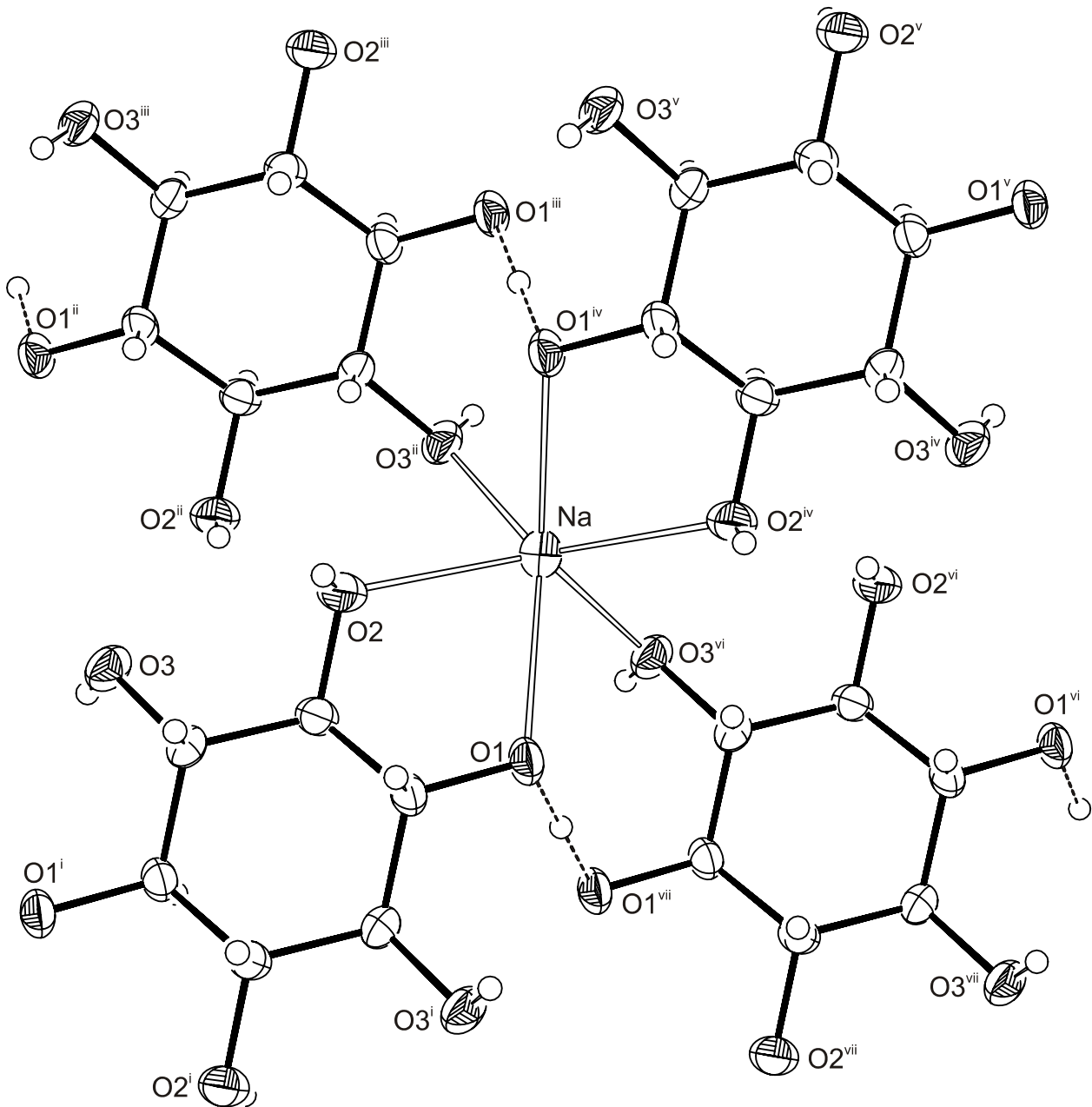


Abbildung 2.7: ORTEP-Darstellung der Natrium-Ionen-Koordination in Kristallen von **6** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Die Ellipsoide entsprechen 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die kristallographisch symmetrische Wasserstoffbrückenbindung ist gestrichelt dargestellt. Abstände (Å) und Winkel ($^{\circ}$): Na-O3ⁱⁱ 2,4101(14); Na-O2 2,4137(13); Na-O1 2,5329(12); O1-Na-O1^{iv} 128,88(7); O1-Na-O2 69,01(4); O1-Na-O2^{iv} 91,24(4); O1-Na-O3ⁱⁱ 137,94(4); O1-Na-O3^{vi} 81,07(4); O2-Na-O2^{iv} 134,08(7); O2-Na-O3ⁱⁱ 83,57(4); O2-Na-O3^{vi} 130,01(4); O3^{vi}-Na-O3ⁱⁱ 94,24(7). Torsionswinkel: O1-C1-C2-O2 $-53,93(17)^{\circ}$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; ⁱⁱ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ⁱⁱⁱ $x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$; ^{iv} $1 - x, y, 1\frac{1}{2} - z$; ^v $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; ^{vi} $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$; ^{vii} $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

Alle Wasserstofflagen konnten in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und verfeinert werden. Es lässt sich ein Wasserstoffbrückenbindungssystem zuordnen, an dem sämtliche Donorfunktionen beteiligt sind. Von O2 geht eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen aus, wobei keine Komponente eindeutig bevorzugt ist. Alle Akzeptorstellen werden entweder durch Wasserstoffbrückenbindungen oder durch Natriumkontakte abgesättigt. Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei O1-Atomen verschiedener Inosite ist kristallographisch inversionssymmetrisch, der Abstand zwischen diesen Sauerstoffatomen ist mit 2,4811(15) Å sehr kurz. Der Vergleich mit der Wasserstoffbrückenbindung O32...O21 in der Lithiumverbindung **5**, die ähnliche Geometrie, aber kein Inversionszentrum in der Mitte dieser Bindung besitzt, lässt den Schluss zu, dass es auch hier um eine asymmetrische, fehlgeordnete Wasserstoffbrückenbindung handelt. Weitere Einzelheiten sind der Auflistung in Tabelle 2.5 zu entnehmen.

Tabelle 2.5: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **6**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H...A | D...A | D–H...A |
|----|-----|-------------------|------------|------------|------------|---------|
| O1 | H81 | O1 ⁱ | 1,2405(11) | 1,2405(11) | 2,4811(15) | 180,00 |
| O2 | H82 | O3 ⁱⁱ | 0,87(3) | 2,25(3) | 2,9008(18) | 131(2) |
| O2 | H82 | O2 ⁱⁱ | 0,87(3) | 2,28(3) | 3,0315(15) | 145(2) |
| O3 | H83 | O1 ⁱⁱⁱ | 0,77(3) | 1,87(3) | 2,6403(18) | 172(3) |

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 – x, 1 – y, 1 – z; ⁱⁱ ½ – x, –½ + y, 1½ – z; ⁱⁱⁱ –½ + x, ½ + y, z.

2.2.3 Die Kristallstruktur von $K_2(\text{scyllo-Ins1,4H}_{-2}) \cdot \text{scyllo-Ins} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**7**)

Aus einer klaren, farblosen Lösung von *scyllo*-Inosit und Kaliumhydroxid im Verhältnis 1:6 können nach zwei Wochen durch Einengen über Kaliumhydroxid Kristalle von $K_2(\text{scyllo-Ins1,4H}_{-2}) \cdot \text{scyllo-Ins} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**7**) erhalten werden. Die Strukturlösung der Kristalle von **7** erfolgte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Elementarzelle befindet sich eine Formeleinheit, die asymmetrische Einheit besteht aus einer halben Formeleinheit.

Die Kalium-Ionen sind verzerrt pentagonal-bipyramidal von sieben Sauerstoffen im Abstand von $2,806(2) \pm 0,063$ Å umgeben. Dabei koordinieren zwei symmetrisch unabhängige Inosit-Einheiten über 1,2-Diol-Sauerstoffatome. Der Torsionswinkel an der doppelt deprotonierten Einheit beträgt $-59,40(19)^\circ$, der am nicht deprotonierten Inosit $-60,7(2)^\circ$. Die Inosite weichen also kaum aus ihrer idealen Konformation ab. Ein zweiter neutraler Inosit bindet über die Hydroxylgruppe O22 an das Kaliumion, die gleichzeitig zu einem weiteren Kalium verbrückt, so dass über O22 kantenverbrückte Kalium-„Dimere“ mit einem K-K-Abstand von 4,4285(13) Å entstehen. Die Koordination am Kalium wird durch zwei Wassermoleküle vervollständigt. Beide symmetrieunabhängigen *scyllo*-Inosit-Einheiten liegen in all-äquatorialer Sessel-Konformation vor. Der deprotonierte Sauerstoff O31 bindet nicht an Kalium.

Im Kristall kann man in (011) elektroneutrale Schichtbereiche, die aus Inosit- und Kalium-Ionen aufgebaut sind, erkennen. Die Schichtbereiche sind durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Daran ist besonders O91 beteiligt, das aus der Ebene ragt und verschiedene Ebenen miteinander über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft.

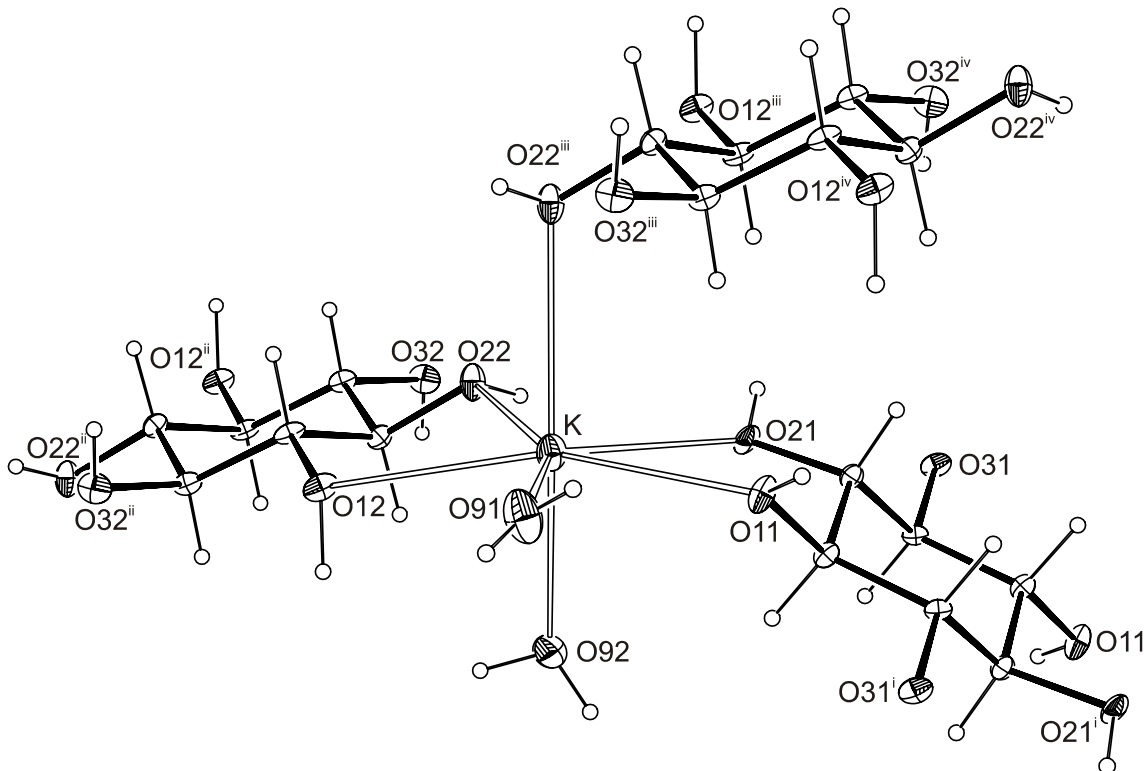


Abbildung 2.8: ORTEP-Darstellung der Kalium-Ionen-Koordination in Kristallen von **7**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): K-O11 2,6889(17); K-O21 2,8549(16); K-O12 2,8423(16); K-O22 2,7790(16); K-O22ⁱⁱⁱ 2,8986(18); K-O91 2,7782(19); K-O92 2,798(2); O11-K-O21 59,91(4); O11-K-O12 158,00(5); O11-K-O22 137,20(5); O11-K-O22ⁱⁱⁱ 97,73(5); O11-K-O91 69,98(5); O11-K-O92 93,76(6); O21-K-O12 133,14(4); O21-K-O22ⁱⁱⁱ 90,52(5); O21-K-O22 77,49(5); O21-K-O91 129,84(5); O21-K-O92 76,67(5); O12-K-O22 60,72(5); O12-K-O22ⁱⁱⁱ 99,53(5); O12-K-O91 94,00(5); O12-K-O92 75,74(6); O22-K-O22ⁱⁱⁱ 77,50(5); O22-K-O91 152,63(5); O22-K-O92 79,38(5); O22ⁱⁱⁱ-K-O91 98,38(6); O22ⁱⁱⁱ-K-O92 155,52(5); O91-K-O92 105,86(6). Torsionswinkel (°): O11-C11-C21-O21 -59,40(19); O12-C12-C22-O22 -60,7(2). Symmetrieschlüssel: ⁱ -x, -y, 1 - z; ⁱⁱ -1 - x, 2 - y, -z; ⁱⁱⁱ -x, 1 - y, -z; ^{iv} 1 + x, -1 + y, z.

Alle Wasserstofflagen wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Man kann ein Wasserstoffbrückenbindungssystem sehen, an dem alle neun Donorfunktionen beteiligt sind. Von den möglichen Akzeptorstellen werden sieben vom Kalium abgesättigt, neun dienen als Akzeptoren für Wasserstoffatome und zwei Akzeptorstellen an Inosit-Molekülen bleiben ungenutzt. Das deprotonierte Sauerstoffatom O31 ist dreifacher H-Akzeptor und am Wasser-Sauerstoffatom O91 binden bei zwei Akzeptorstellen zwei Kalium-Ionen und ein Wasserstoffatom. Es herrscht ein geringfügiger Akzeptorüberschuss. Man beobachtet eine starke Verbindung der Inosit-Einheiten untereinander. Ein homodromer, zentrosymmetrischer Vierring, der entlang [100] und [001] die Kalium-„Dimere“ miteinander verbindet und ein Siebenring

(unter Einbeziehung der Inosit-Sequenz O12-C12-C22-O22) sind zu erkennen. Weitere Einzelheiten sind der schematischen Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in Abb. 2.9 zu entnehmen. Alle Wasserstoffbrückenbindungen in **7** sind in Tabelle 2.6 aufgelistet.

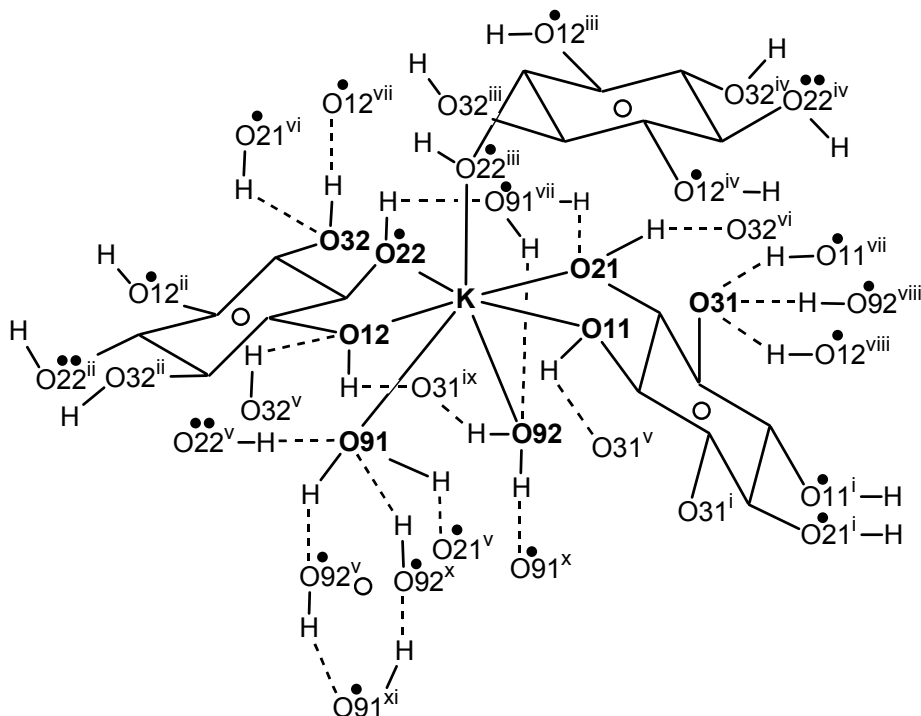


Abbildung 2.9: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **7**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Ausgefüllte Kreise (•) zeigen Kontakte zu weiteren Kaliumatomen an. Im Mittelpunkt der Inosit-Einheiten und des viergliedrigen Wasserstoffbrückenbindungsringes befinden sich Symmetriezentren. Symmetrieschlüssel: ⁱ -x, -y, 1 - z; ⁱⁱ -1 - x, 2 - y, -z; ⁱⁱⁱ -x, 1 - y, -z; ^{iv} 1 + x, -1 + y, z; ^v 1 + x, y, z; ^{vi} -1 - x, 1 - y, -z; ^{vii} -1 + x, y, z; ^{viii} x, -1 + y, z; ^{ix} x, 1 + y, z; ^x -x, 1 - y, 1 - z; ^{xi} 1 - x, 1 - y, 1 - z.

Tabelle 2.6: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **7**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D-H | H...A | D...A | D-H...A |
|-----|------|--------------------|---------|---------|----------|---------|
| O11 | H811 | O31 ⁱ | 0,78(3) | 1,86(3) | 2,630(2) | 172(3) |
| O21 | H821 | O32 ⁱⁱ | 0,78(3) | 2,06(3) | 2,772(2) | 152(3) |
| O12 | H812 | O31 ⁱⁱⁱ | 1,01(4) | 1,46(4) | 2,473(2) | 176(3) |
| O22 | H822 | O91 ^{iv} | 0,80(3) | 2,46(3) | 3,108(3) | 138(3) |
| O32 | H832 | O12 ^{iv} | 0,82(3) | 1,86(3) | 2,648(2) | 159(3) |
| O91 | H911 | O92 ⁱ | 0,78(3) | 1,99(3) | 2,742(2) | 163(3) |
| O91 | H912 | O21 ⁱ | 0,72(3) | 2,24(3) | 2,903(3) | 153(3) |
| O92 | H921 | O31 ⁱⁱⁱ | 0,88(3) | 1,80(3) | 2,666(2) | 172(3) |
| O92 | H922 | O91 ^v | 0,88(4) | 2,16(4) | 3,012(3) | 164(3) |

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 + x, y, z; ⁱⁱ -1 - x, 1 - y, -z; ⁱⁱⁱ x, 1 + y, z; ^{iv} -1 + x, y, z; ^v -x, 1 - y, 1 - z.

2.2.4 Die Kristallstruktur von $Cs_2(scyllo\text{-}Ins1,4H_2) \cdot 4 H_2O$ (**8**)

Aus einer klaren, farblosen Lösung von *scyllo*-Inosit und Cäsiumhydroxid im Verhältnis 1:3,15 können nach drei Wochen durch Einengen über Kaliumhydroxid Kristalle von **8** erhalten werden. Die Struktur von $Cs_2(scyllo\text{-}Ins1,4H_2) \cdot 4 H_2O$ (**8**) konnte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ gelöst werden. Die Elementarzelle beinhaltet zwei Formeleinheiten, was der vierfachen asymmetrischen Einheit entspricht.

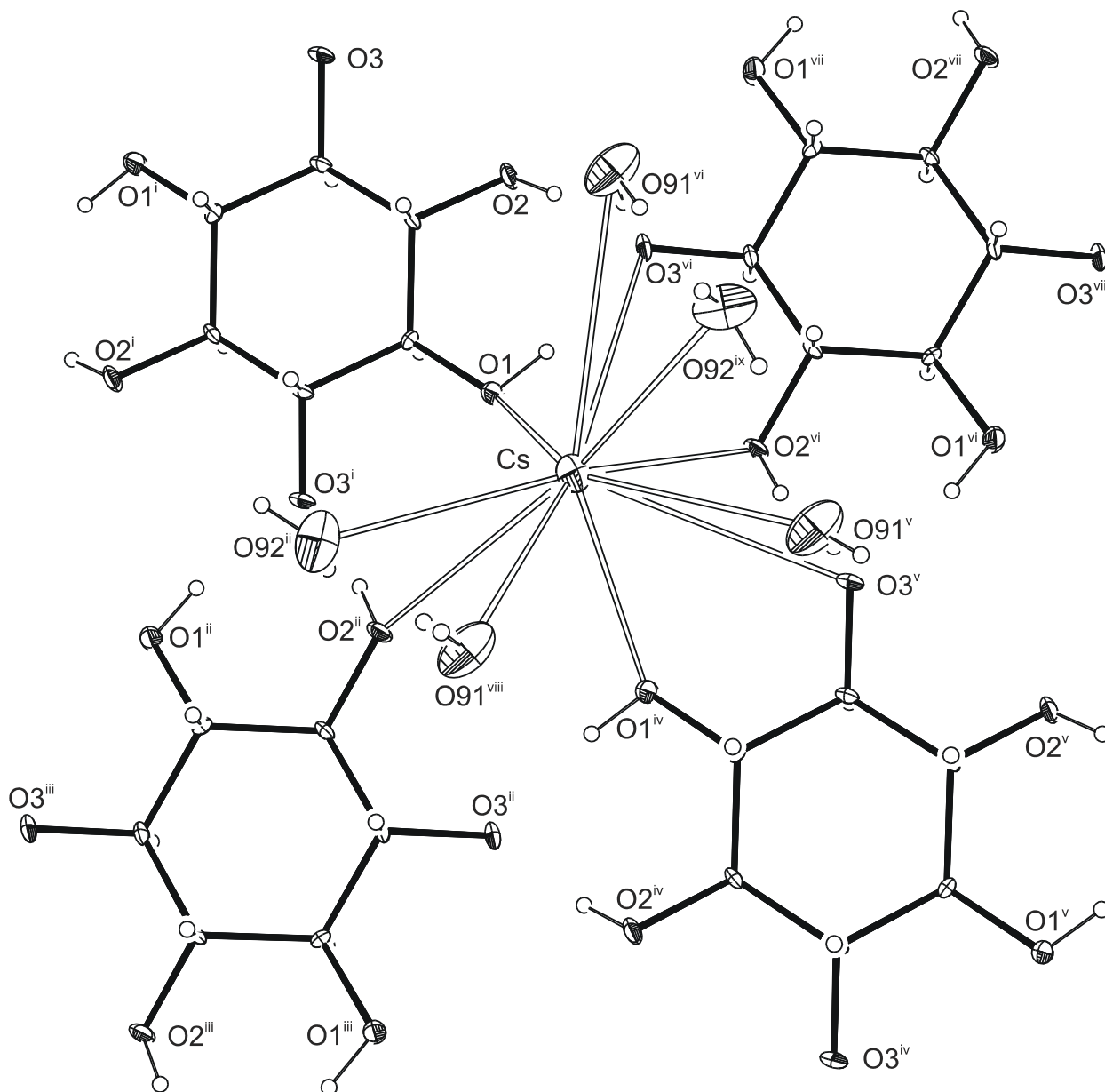


Abbildung 2.10: ORTEP-Darstellung der Koordination der Cäsium-Ionen in Kristallen von **8**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Cs-O1 3,115(2); Cs-O1^{iv} 3,006(2); Cs-O2ⁱⁱ 3,4983(17); Cs-O2^{vi} 3,1852(19); Cs-O3^v 3,5642(19); Cs-O3^{vi} 3,5850(17); Cs-O91^v 3,347(3); Cs-O91^{vi} 3,593(3); Cs-O91^{viii} 3,364(3); Cs-O92ⁱⁱ 3,146(3); Cs-O92^{ix} 3,307(3). Torsionswinkel (°): O1-C1-C3ⁱ-O3ⁱ -60,8(3); O2-C2-C3-O3 -61,7(3). Symmetrieschlüssel: ⁱ -x, -y, 1 - z; ⁱⁱ -½ - x, ½ + y, ½ - z; ⁱⁱⁱ -½ + x, ½ - y, -½ + z; ^{iv} -1 - x, -y, -z; ^v -1 + x, y, -1 + z; ^{vi} -½ + x, -½ - y, -½ + z; ^{vii} -½ - x, -½ + y, ½ - z; ^{viii} -1 - x, -y, 1 - z; ^{ix} -1 + x, y, z.

Die Cäsium-Ionen koordinieren an elf Sauerstoffatome im Abstand von 3,006(2) Å bis 3,593(3) Å. Der mittlere Abstand beträgt $3,337(2) \pm 0,197$ Å. Ein Koordinationspolyeder ist nicht erkennbar. Auch wenn mangels signifikanter Lücke in der Abstandsliste eine Einteilung schwierig ist, kann man doch zwischen einer inneren ($d_{\text{CsO}} < 3,4$ Å, dreimal an Inosit- und viermal an Wasser-Sauerstoffatome gebunden) und einer äußeren Koordinationssphäre (dreimal an Inosit und ein weiteres mal an Wasser gebunden) unterscheiden. Dabei koordinieren zwei Inosit-Einheiten über 1,2-Diol(at)-Sauerstoffe mit Torsionswinkeln von $-60,8(3)^\circ$ und $-61,7(3)^\circ$. Zwei weitere Inositolat-Ionen binden über je eine Hydroxylgruppe an das Cäsium-Ion. Fünf Kristallwassermoleküle vervollständigen die Cäsium-Umgebung. Jedes Sauerstoffatom wirkt verbrückend zu weiteren Cäsium-Atomen. *scyllo*-Inosit liegt in fast idealer all-äquatorialer Sessel-Konformation vor.

Die Inosit-Anionen sind in parallelen Schichten in $(\bar{1}01)$ angeordnet. Zwischen den Inosit-Schichten befinden sich die Cäsium-Ionen und Kristallwasser. Weder das Cäsium noch die Kristallwassermoleküle binden an zwei parallele Schichten. Die Verbindung der Schichten erfolgt lediglich über Wasserstoffbrückenbindungen.

Alle Wasserstofflagen wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Am Wasserstoffbrückenbindungssystem sind sämtliche sechs Donorfunktionen beteiligt. Von den elf möglichen Akzeptorstellen dienen sechs als Akzeptoren für Wasserstoffatome, der Rest bindet an Cäsium. Da Cäsium elf Bindungen ausbildet, müssen folglich etliche Akzeptorstellen mehrfach belegt werden. Es herrscht also ein signifikanter Akzeptormangel. Das deprotonierte Inositolat-Sauerstoffatom O3 dient als dreifacher Wasserstoff-Akzeptor, wobei alle Bindungen mit einem mittleren Abstand von $2,581(3) \pm 0,058$ Å deutlich verkürzt sind. Innerhalb der beschriebenen Inositschichten sind die Inosit-Einheiten über starke Wasserstoffbrückenbindungen an O3 direkt miteinander verbunden. Auch ein am O3 antikooperativer Achtring unter Einbeziehung der Inosit-Sequenz O2-C2-C3-O3 verbindet die Inosite innerhalb einer Schicht. Verschiedene Schichtbereiche werden über kurze kooperative Sequenzen der Wassermoleküle verbunden. Unendliche kooperative Wasserstoffbrückenbindungen (O91...O92) werden entlang [101] gebildet. Sie verbinden abwechselnd über Wasserstoffbrückenbindungen zu O3 und O2 zwei Schichtbereiche miteinander. Weitere Einzelheiten sind der schematischen Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in Abb. 2.11 oder der tabellarischen Zusammenstellung in Tabelle 2.7 zu entnehmen.

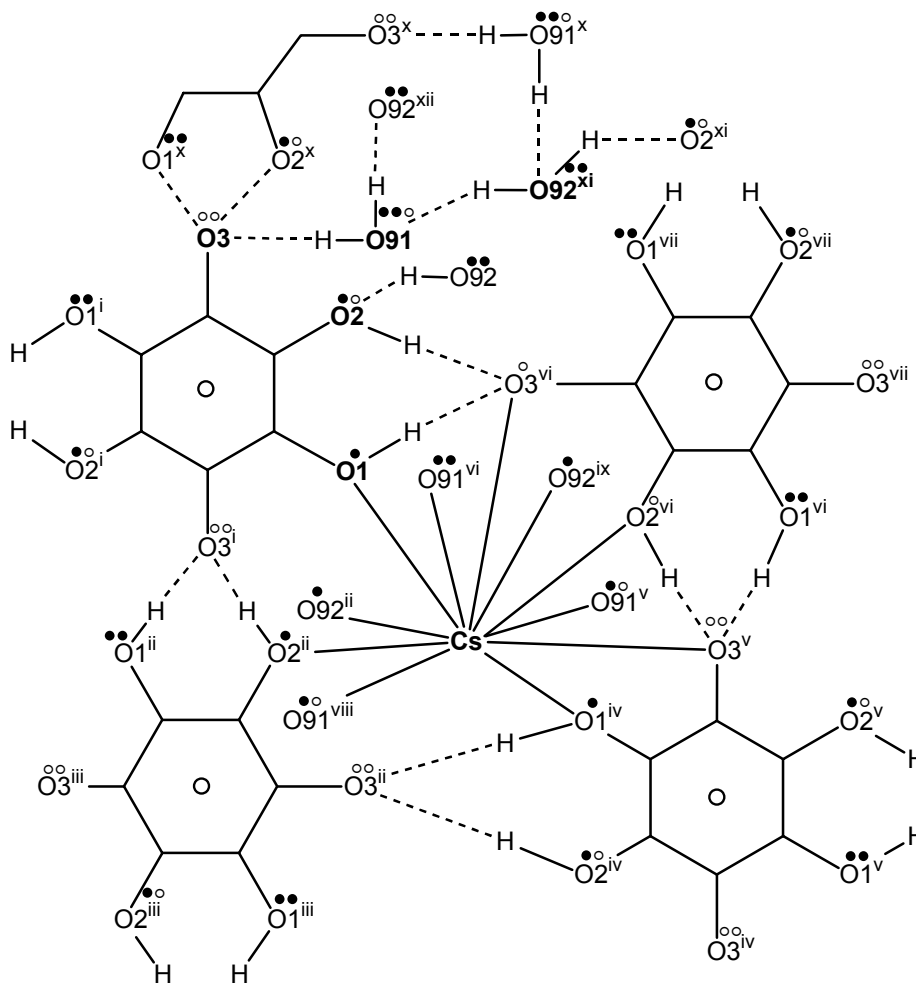


Abbildung 2.11: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **8**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Die Bindung an weitere Cäsiumatome ist mit einem Kreis symbolisiert (ausgefüllt (•) für $d_{CsO} < 3,4 \text{ \AA}$, ohne Füllung (○) für $3,4 \text{ \AA} < d_{CsO} < 3,6 \text{ \AA}$). Symmetriezentren liegen in der Mitte der *scyllo*-Inosit-Anionen. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, 1 - z$; ⁱⁱ $-\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ⁱⁱⁱ $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; ^{iv} $-1 - x, -y, -z$; ^v $-1 + x, y, -1 + z$; ^{vi} $-\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; ^{vii} $-\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ^{viii} $-1 - x, -y, 1 - z$; ^{ix} $-1 + x, y, z$; ^x $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; ^{xi} $x, y, 1 + z$; ^{xii} $-\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

Tabelle 2.7: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **8**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|-----|------|--------------------|---------|---------|----------|---------|
| O1 | H81 | O3 ⁱ | 0,86(4) | 1,80(4) | 2,652(2) | 171(4) |
| O2 | H82 | O3 ⁱ | 0,81(4) | 1,71(4) | 2,509(2) | 173(4) |
| O91 | H911 | O3 | 0,84(5) | 1,75(5) | 2,581(4) | 171(4) |
| O91 | H912 | O92 ⁱⁱ | 0,74(4) | 2,03(5) | 2,770(4) | 177(4) |
| O92 | H921 | O2 | 0,70(5) | 2,05(5) | 2,737(4) | 170(5) |
| O92 | H922 | O91 ⁱⁱⁱ | 0,77(5) | 1,96(5) | 2,707(4) | 165(4) |

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

2.3 Heteroleptische Inositolato-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Zweitliganden

In diesem Abschnitt werden heteroleptische Koordinationsverbindungen von *scyllo*-Inosit mit Bor beschrieben. Dabei wird die tetraedrische Umgebung des Bors durch eine Hydroxogruppe vervollständigt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen dieser Verbindungsklasse durchgeführt werden. Bisher sind folgende Borkomplexe mit Inositen röntgenographisch untersucht worden: $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{scyllo}\text{-InsH}_6(\text{OH})_2) \cdot 10 \text{H}_2\text{O}]$,^[78] $\text{Li}_2[\text{B}_2(\text{scyllo}\text{-InsH}_6(\text{OH})_2) \cdot 10 \text{H}_2\text{O}]$ ^[22b] und $\text{Cs}_2[\text{B}_2(\text{scyllo}\text{-InsH}_6(\text{OH})_2) \cdot 2 \text{scyllo}\text{-Ins}]$.^[22b] Allen gemein ist das zentrosymmetrische (Punktsymmetrie: D_{3d}) $[\text{B}_2(\text{scyllo}\text{-InsH}_6(\text{OH})_2)]^{2-}$ -Ion. Ein weiteres Beispiel für eine Inositverbindung mit Bor als Zentralatom ist die Struktur des Triesters des *myo*-Inosits mit Phenylboronsäure.^[79] Massenspektrometrisch wurden Inosit-Phenylboronsäureester aller Inosit-Stereomeren untersucht.^[80]

In diesem Zusammenhang sei auch die Untersuchung der Kristallstruktur des adamantanähnlichen *myo*-Inosit-1,3,5-*O*-phosphats erwähnt, die als ein Beispiel eines zyklischen Inositphosphats röntgenstrukturanalytisch geklärt worden ist.^[81] Als zweites Beispiel für eine Strukturuntersuchung eines zyklischen Inositphosphats dient das Kalium-[18]Krone-6-Salz des *myo*-Inosit-2-*O*-benzoyl-1,3,5-*O*-orthoformiat-4,6-*O*-phosphats.^[82] Weitere esterartige Verbindungen mit anorganischen Säuren, die röntgenographisch untersucht wurden, sind einige nichtzyklische *myo*-Inositphosphate ebenso wie das *myo*-Inosit-4,6-*O*-carbonat-1,3,5-*O*-orthoformiat.^[83]

2.3.1 Allgemeines zur Bio- und Koordinationschemie des Bors mit Polyolen und NMR-spektroskopische Untersuchungen

Obwohl Bor-Polyolato-Komplexe eine seit langem u.a. NMR-spektroskopisch^[84] und elektro-phoretisch^[85] gut untersuchte Verbindungsklasse sind, ist es dennoch nur in wenigen Fällen gelungen, Verbindungen kristallin zu erhalten. Es wurden neben den oben erwähnten *scyllo*-Inositolatoboraten auch eine weitere 1,3,5-Triolatoborat-Verbindung,^[86] mehrere Bis(diolato)-borat-Komplexe^[87] sowie die Strukturen von vier borhaltigen makrocyclischen Naturstoffen, die in Mikroorganismen vorkommen, namentlich Boromycin,^[88] Borophycin,^[89] Aplasmomycin,^[90] und Tetralon B^[91] strukturell gesichert. Ansonsten ist sehr wenig über die biochemische Bedeutung von Bor bekannt, obwohl es als Borat für Pflanzen unentbehrlich zu sein scheint.

Bei der Bildung von Diolatokomplexen wurde durch Leitfähigkeitsmessungen an Cyclohexan-1,2-diolen gezeigt, dass *cis*-ständige gegenüber *trans*-ständigen Hydroxylgruppen bevorzugt an Bor gebunden werden.^[92] Die Komplexbildung von *cis*-Diolen mit Borat soll zu spannungsfreien Chelatringen führen.^[93] Auch bei Mono- und Disacchariden sind die größten Komplex-Stabilitäten mit furanoiden *cis*-1,2-Diolen erzielt worden.^[84a] Als eine weitere wichtige Koordinationsmöglichkeit für das kleine Bor (Ionenradius für B^{3+} : 0,25 Å^[68]) zeigt sich die 1,3,5-*syn*-axiale Konformation, wie sie im all-axialen *scyllo*-Inosit-Konformer vorliegt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zu Umsetzungen von Boraten mit *myo*-Inosit zeigen, dass die durch Ringinversion gebildete *cleisto*-Verbindung (C) (Bezeichnung nach Lit. [94]) mit einer 1,3,5-Triolato-Koordination die mit Abstand bevorzugte Spezies in Lösung ist.^[94] Es folgen in der Häufigkeit die monocyclische (A) und die spirocyclische (B) Komplexverbindung.

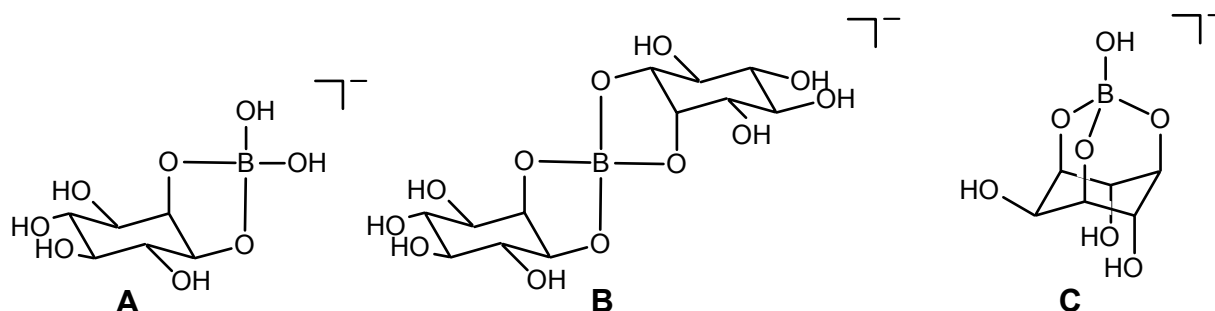


Abbildung 2.12: Verschiedene Spezies von *myo*-Inosit mit Borat nach Lit. [94]. **A:** monocyclisch, **B:** spirocyclisch, **C:** cleisto.

¹¹B-Spektren von alkalischen Borat/*neo*-Inosit-Lösungen im Verhältnis 2:1 (12 Äquivalente Lauge) zeigen drei Signale, die dem Boration ($\delta = 0,03$ ppm), der mono- ($\delta = 3,91$ ppm) und der spirocyclischen ($\delta = 7,86$ ppm) Verbindung zugeordnet werden können. Eine *cleisto*-Verbindung unter Ausbildung von drei Chelatsechringen ist am *neo*-Inosit nicht möglich. Das ¹³C-Spektrum zeigt viele Signale und ermöglicht keine eindeutige Zuordnung.

2.3.2 Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{B}_2(\textit{scyllo}\text{-InsH}_6)(\text{OH})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (9)

Aus einer klaren, cäsiumalkalischen *scyllo*-Inosit-Lösung (Cäsium:*scyllo*-Inosit-Verhältnis: 6:1) kristallisiert nach etwa drei bis vier Wochen aus der über Kaliumhydroxid weitgehend eingeeengten Mutterlösung eine kristalline Masse, in der sich Kristalle von $\text{Cs}_2[\text{B}_2(\textit{scyllo}\text{-InsH}_6)(\text{OH})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (9) befinden. Die Strukturklärung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten, die asymmetrische Einheit besteht aus einer halben Formeleinheit. Der zweifach negativ geladene Komplex ist zentrosymmetrisch. Das im Komplex befindliche Bor stammt aus dem gläsernen Kristallisationsgefäß. Ähnliche Beobachtungen wurden insbesondere mit natronalkalischen Reaktionsansätzen öfter gemacht. Erstaunlich ist, dass aus einer cäsiumalkalischen Lösung, in der *scyllo*-Inosit und Borsäure im Verhältnis 1:1 eingesetzt werden, Kristalle der Zusammensetzung $\text{Cs}_2[\text{B}_2(\textit{scyllo}\text{-InsH}_6)(\text{OH})_2] \cdot 2 \textit{scyllo}\text{-Ins}$ gebildet werden.^[15b] Während also in diesem Fall die Lösung an *scyllo*-Inosit verarmt und der Komplex relativ zum freien *scyllo*-Inosit in Lösung angereichert wird, obwohl anfangs die Konzentration an Komplexmolekülen in Lösung in etwa der des *scyllo*-Inosits entspricht, wird im aktuellen Beispiel der nur in geringer Menge vorhandene Komplex ohne Einbau des im großen Überschuss vorhandenen *scyllo*-Inosits aus der Lösung entfernt.

Der vorliegende Koordinationstypus des Bors mit *scyllo*-Inosit ist bereits aus analogen Verbindungen bekannt.^[22b, 78] Auch hier wird das Komplex-Anion am Bor tetraedrisch ($\sigma_{109} = 2,29^\circ$) von vier Sauerstoffatomen im Abstand von $1,469(7) \pm 0,045 \text{ \AA}$ koordiniert; die Abstände liegen somit im Bereich vergleichbarer Borverbindungen.^[78] Drei Ligandatome stammen vom *scyllo*-Inosit, und eine Hydroxogruppe vervollständigt das Koordinationspolyeder. Diese Bindung ist um $0,10 \text{ \AA}$ kürzer als die anderen drei Bindungen. Die Koordination erfolgt über *syn*-axiale 1,3,5-Triolato-Sauerstoffe, die Torsionswinkel gegenüberliegender Sauerstoffatome betragen 177° und zeigen eine ideale all-axiale Sessel-Konformation (Faltungsamplitude: $0,671(6) \text{ \AA}$) des vollständig deprotonierten und an zwei Boratome bindenden *scyllo*-Inosits an. Die zur Elektroneutralität nötigen Cäsium-Kationen binden in zwei unterscheidbaren Koordinations-sphären zehnfach an Sauerstoffatome. In der inneren Koordinationssphäre mit $d_{\text{CsO}} \leq 3,3 \text{ \AA}$ werden sieben Kontakte gebildet, vier zum Kristallwasser und drei zu Komplex-Anionen, mit einem Abstand von $3,160(5) \pm 0,086 \text{ \AA}$. Die Koordination vervollständigenden drei Bindungen mit $d_{\text{CsO}} > 3,5 \text{ \AA}$, zwei zu einem Komplex-Ion und eine weitere zu einem Wassermolekül. Das Wassermolekül 91 verbrückt dabei die Cäsium-Ionen zu Strängen in [100], in denen sich Cäsium-Ionen und Wassermoleküle abwechseln. Über drei (zweimal O92 und einmal O91) Sauerstoffatome dreifach verbrückte, inversionssymmetrische Cäsium-Ionen aus verschiedenen Strängen haben mit $3,945 \text{ \AA}$ einen außergewöhnlich kurzen Cs-Cs-Abstand. Auch O4 wirkt verbrückend zwischen verschiedenen Cäsium-Sauerstoff-Reihen, die aber wesentlich weiter voneinander entfernt sind.

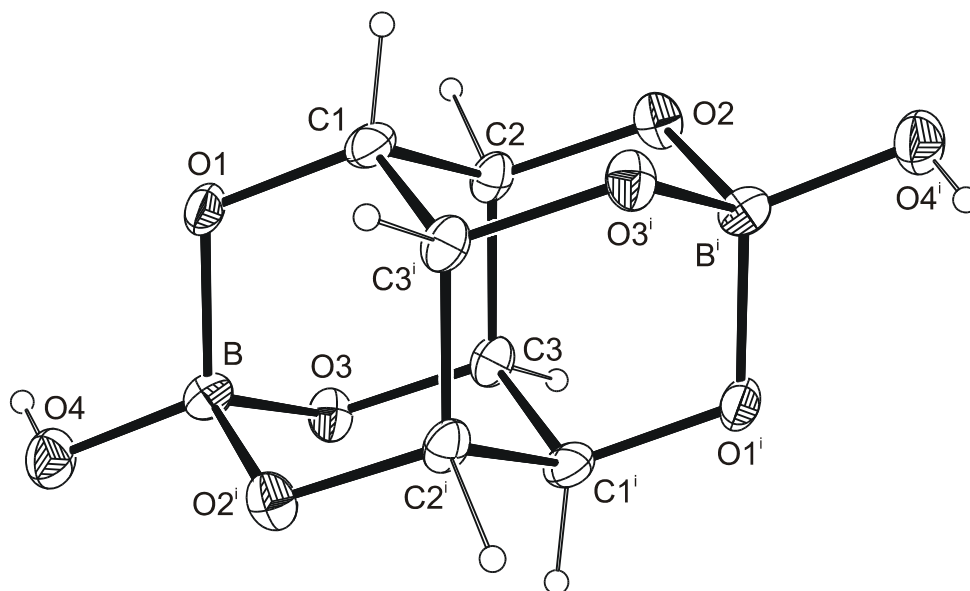


Abbildung 2.13: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Anions in Kristallen von **9**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): B-O1 1,502(7); B-O2ⁱ 1,487(7); B-O3 1,495(7); B-O4 1,391(8); O1-B-O2ⁱ 108,0(4); O1-B-O3 107,6(5); O1-B-O4 113,2(5); O2ⁱ-B-O3 107,9(5); O2ⁱ-B-O4 107,9(5); O3-B-O4 112,1(5). Torsionswinkel ($^\circ$): O1-C1-C2-O2 $-177,5(4)$; O1-C1-C3ⁱ-O3ⁱ $177,5(4)$; O2-C2-C3-O3 $177,0(4)$. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, 1 - z$.

Alle Wasserstoffatome wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und können in ein dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem eingeordnet werden, an dem alle fünf Donorfunktionen der asymmetrischen Einheit beteiligt sind. Von den zwölf Akzeptorstellen werden fünf von den Wasserstoffatomen und sieben von den Cäsium-Ionen in der ersten Koordinationssphäre besetzt. O91 hat Kontakt zu zwei Cäsium-Ionen und einem Wasserstoffatom, O4 des Komplexes hat nur einen Cäsium-Kontakt (in der ersten Koordinationssphäre). O91 verbrückt über kurze kooperative Sequenzen in [010], wobei zwei symmetrieeerzeugte Kristallwassermoleküle je zwei Komplexe unter Ausbildung eines Wasserstoffbrückenbindungsrings verbinden. O92 dagegen verknüpft die Komplexe in unendlichen Strängen in [100]. Zwei durch Inversionssymmetrie erzeugte Wassermoleküle verbinden dabei je zwei nebeneinander liegende Diborat-Komplexe unter Ausbildung eines zentrosymmetrischen Ringes. Eine direkte Verknüpfung der Komplex-Anionen untereinander erfolgt nicht. Weitere Einzelheiten sind der schematischen Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in Abb. 2.14 zu entnehmen. Die Wasserstoffbrückenbindungen in **9** sind in Tabelle 2.8 aufgelistet.

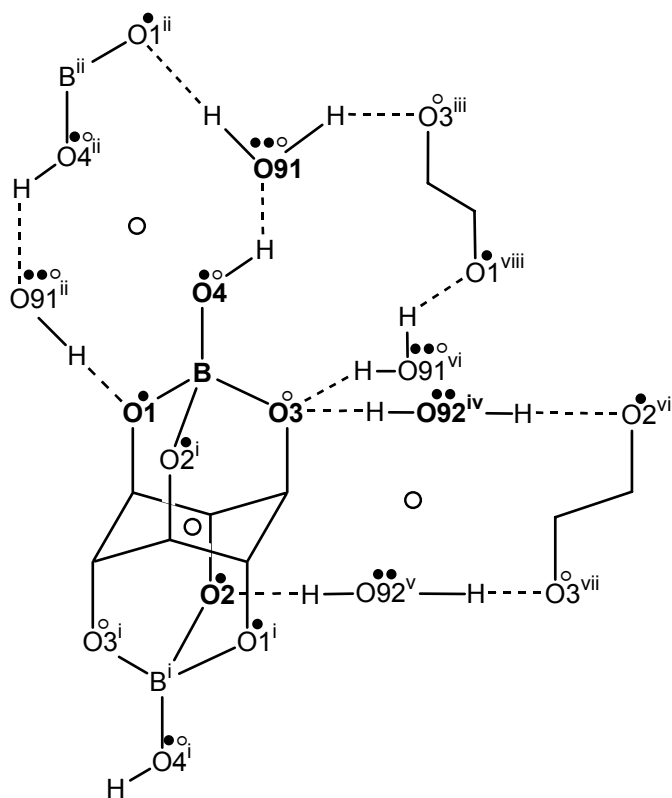


Abbildung 2.14: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **9**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Die Bindung an Cäsiumatome ist mit einem ausgefüllten Kreis (•) symbolisiert. Symmetriezentren liegen in der Mitte des Komplex-Anions und im Zentrum der Wasserstoffbrückenbindungsrings. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, 1 - z$; ⁱⁱ $-x, -1 - y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{iv} $1 - x, -1 - y, 1 - z$; ^v $x, 1 + y, z$; ^{vi} $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{vii} $1 - x, -y, 1 - z$; ^{viii} $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

Tabelle 2.8: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **9**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|-----|------|-------------------|---------|---------|----------|---------|
| O4 | H84 | O91 | 0,64(7) | 2,26(8) | 2,882(6) | 163(9) |
| O91 | H911 | O1 ⁱ | 0,86(8) | 1,92(8) | 2,747(6) | 161(7) |
| O91 | H912 | O3 ⁱⁱ | 0,75(8) | 2,03(8) | 2,752(6) | 162(7) |
| O92 | H921 | O2 ⁱⁱⁱ | 0,63(7) | 2,13(7) | 2,756(7) | 179(9) |
| O92 | H922 | O3 ^{iv} | 0,80(7) | 2,06(8) | 2,854(7) | 176(7) |

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

2.3.3 Die Kristallstruktur von $\text{Ba}[\text{B}_2(\text{scyllo}\text{-InsH}_6)(\text{OH})_2] \cdot \text{Ba}(\text{ox}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**10**)

Aus einer filtrierten und klaren Lösung von *scyllo*-Inosit, Borsäure und Bariumhydroxid im Verhältnis 1:2:3 bilden sich nach etwa einem halben Jahr aus der in einem Rundkölbchen aufbewahrten Lösung neben etwas farblosem Pulver auch Kristalle von $\text{Ba}[\text{B}_2(\text{scyllo}\text{-InsH}_6)(\text{OH})_2] \cdot \text{Ba}(\text{ox}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**10**). Die Struktur wurde in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst. In der Elementarzelle befindet sich eine Formeleinheit, die asymmetrische Einheit besteht aus einer halben Formeleinheit. Das zweifach negativ geladene Komplex-Ion ist zentrosymmetrisch. Das Oxalat ist vermutlich ein oxidatives Abbauprodukt des *scyllo*-Inosits, da bei der Synthese nicht unter Inertbedingungen gearbeitet wurde.

Der Komplex ist isostrukturell zu den bisher bekannten Borkomplexen mit *scyllo*-Inosit (vgl. Kap. 2.3.2).^[22b, 78] Im Komplex-Anion wird das Bor wiederum tetraedrisch ($\sigma_{109} = 1,82^\circ$) von vier Sauerstoffatomen im Abstand von $1,470(4) \pm 0,024 \text{ \AA}$ koordiniert. Drei Ligandatome stammen vom vollständig deprotonierten *scyllo*-Inosit. Die Koordinationssphäre wird durch eine Hydroxogruppe vervollständigt. Diese bindet mit einer um $0,05 \text{ \AA}$ kürzeren Bindung, die Bindung ist weniger signifikant verkürzt als in **9**. Die Koordination erfolgt über 1,3,5-Triolatosauerstoffe. Auch hier ist eine fast ideale all-axiale Sessel-Konformation des zweifach an Bor koordinierenden *scyllo*-Inosits beobachtbar, die Torsionswinkel gegenüberliegender Sauerstoffatome betragen fast identisch 177° .

Die zur Elektroneutralität nötigen Barium-Kationen binden an neun Sauerstoffatome im Abstand von $2,815(2) \pm 0,077 \text{ \AA}$. Bindungen erfolgen zweifach an eine Komplex-Einheit und dreifach an zwei Oxalat-Ionen sowie an vier Wassermoleküle. Das Bindungsmuster an Barium und das Komplex-Anion in **10** ist in Abb. 2.15 dargestellt. Zwei Barium-Ionen werden zweifach oxalatverbrückt zu Barium-„Dimeren“ verbunden. Eine Verbrückung der Barium-Atome über Kristallwassermoleküle erfolgt nicht.

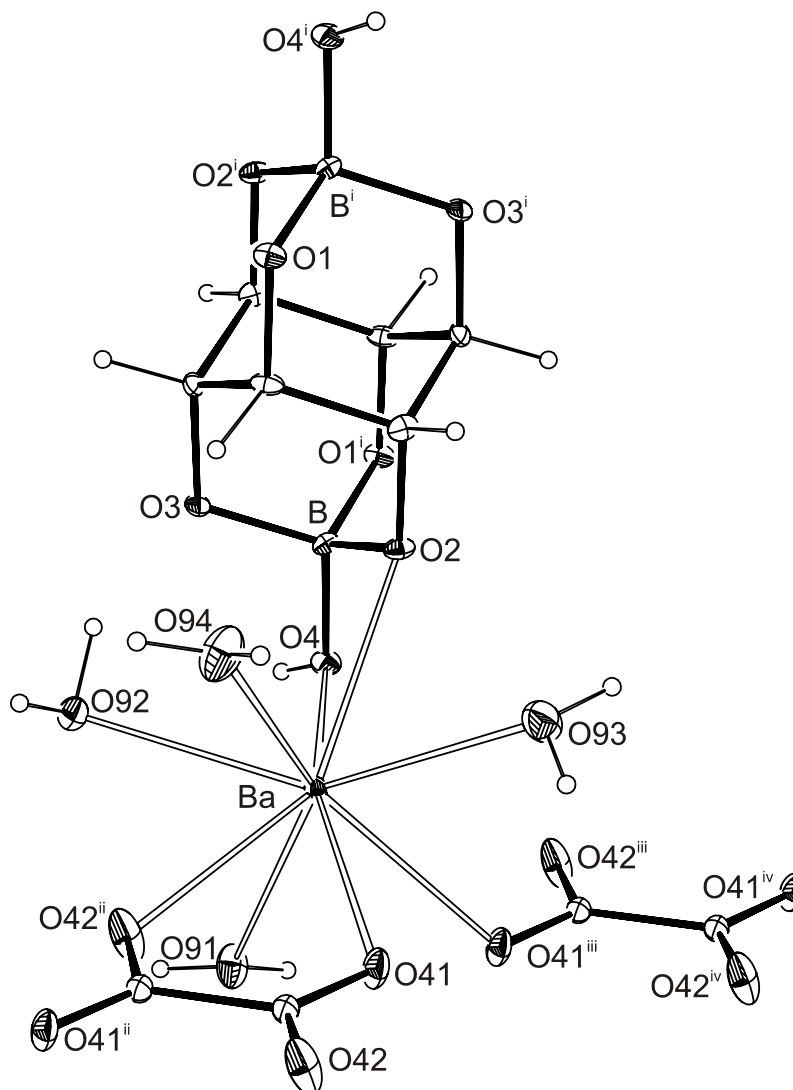


Abbildung 2.15: ORTEP-Darstellung der Barium-Ionen-Koordination und des Komplex-Anions in Kristallen von **10**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Ba-O2 2,833(2); Ba-O4 2,994(2); Ba-O41 2,763(2); Ba-O42ⁱⁱ 2,732(2); Ba1-O41ⁱⁱⁱ 2,736(2); Ba-O91 2,782(3); Ba-O93 2,878(3); Ba-O92 2,815(2); Ba-O94 2,804(3); B-O1 1,474(4)ⁱ; B-O2 1,484(4); B-O3 1,492(4); B-O4 1,429(4); O1-B-O2ⁱ 109,4(2); O1-B-O3ⁱ 109,2(2); O1-B-O4ⁱ 112,5(2); O2-B-O3 109,1(2); O2-B-O4 106,3(2); O3-B-O4 110,1(3). Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2 -177,1(2); O1-C1-C3-O3 177,1(2); O2-C2-C3ⁱ-O3ⁱ -177,2(2). Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, 2 - y, -z; ⁱⁱ -x, 1 - y, 1 - z; ⁱⁱⁱ 1 - x, 1 - y, 1 - z; ^{iv} 1 + x, y, z.

Im Kristall liegen in (011) mehr ionisch geprägte elektroneutrale Schichtbereiche vor, die untereinander nur über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden werden. Die Verknüpfung der Barium-Ionen geschieht unter Ausbildung paralleler zentrosymmetrischer Barium-Reihen in [100] zum einen über O92-O4-Brücken und zum anderen – wesentlich intensiver – über Oxalat-Ionen.

Alle Wasserstofflagen wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und ohne Einschränkungen verfeinert; ein am Kristallwasser gebundener Wasserstoff wird mit einem Abstand von 0,83(5) Å an seinem Trägeratom fixiert. Alle dreizehn Wasserstoff-Donoren sind im Wasser-

stoffbrückenbindungssystem involviert, eine Wasserstoffbrückenbindung ist gegabelt mit einer deutlichen Hauptkomponente. Es gibt 24 mögliche Akzeptorstellen, davon dienen 14 als Akzeptoren für Wasserstoffatome und neun Bindungen erfolgen an das Barium; am O94 bleibt eine Akzeptorstelle ungenutzt. Man erkennt zwei zentrosymmetrische kooperative Wasserstoffbrückenbindungs-Vierringe und einen an den Komplex-Ionen zweifach antikooperativen Fünfring. Abb. 2.16 und Tabelle 2.9 geben die Details wieder.

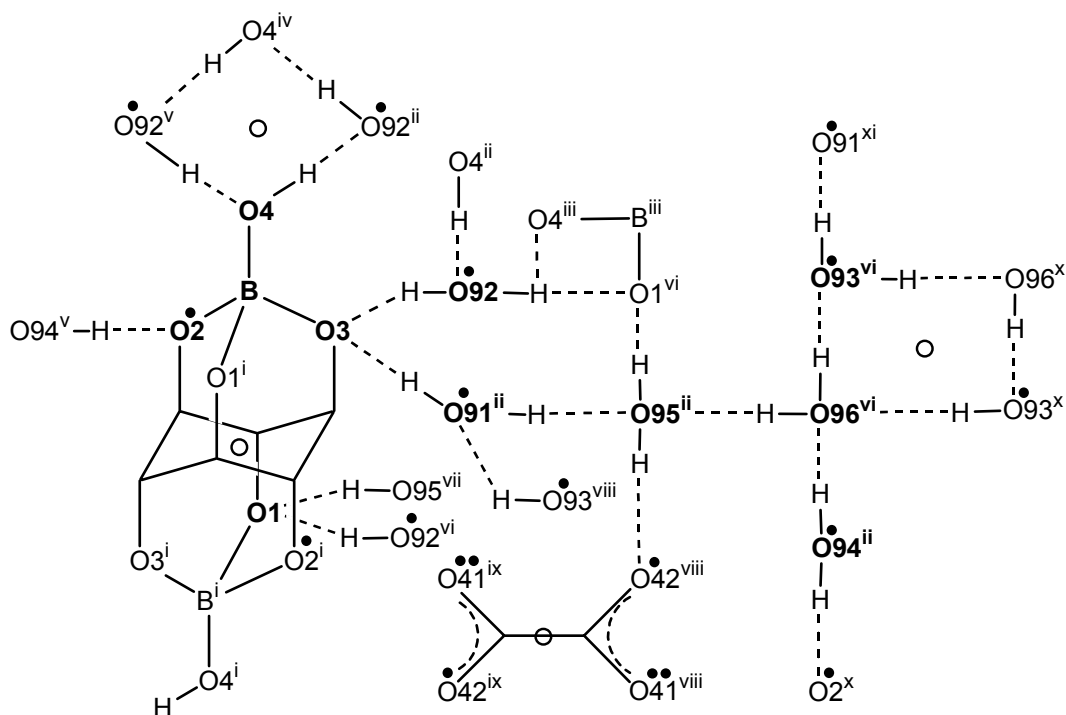


Abbildung 2.16: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **10**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Die Bindung an Bariumatome ist mit einem ausgefüllten Kreis (•) symbolisiert. Symmetriezentren liegen in der Mitte der Komplex-Anionen, in der Mitte der Oxalat-C-C-Bindung und im Zentrum der homodromen Wasserstoffbrückenbindungs-Vierringe. Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, 2 - y, -z; ⁱⁱ 1 - x, 1 - y, -z; ⁱⁱⁱ -1 + x, y, z; ^{iv} 2 - x, 1 - y, -z; ^v 1 + x, y, z; ^{vi} -x, 2 - y, -z; ^{vii} -1 + x, 1 + y, z; ^{viii} x, y, -1 + z; ^{ix} -x, 1 - y, -z; ^x -1 + x, y, -1 + z; ^{xi} -1 + x, 1 + y, -1 + z.

Tabelle 2.9: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **10**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Bei der Strukturverfeinerung wurde der Abstand von H922 an sein Trägeratom O92 auf 0,83(5) Å fixiert. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|-----|------|---------------------|---------|---------|----------|---------|
| O4 | H84 | O92 ⁱ | 0,67(7) | 2,14(7) | 2,795(4) | 165(7) |
| O91 | H911 | O3 ⁱ | 0,84(6) | 2,03(6) | 2,800(4) | 153(5) |
| O91 | H912 | O95 | 1,03(7) | 1,68(7) | 2,702(3) | 175(7) |
| O92 | H921 | O3 | 0,97(5) | 1,92(5) | 2,810(3) | 151(4) |
| O92 | H922 | O4 ⁱⁱ | 0,84(5) | 2,01(5) | 2,835(3) | 167(11) |
| O92 | H922 | O1 ⁱⁱⁱ | 0,84(5) | 2,58(9) | 3,192(3) | 130(9) |
| O93 | H931 | O91 ^{iv} | 0,78(7) | 2,09(7) | 2,861(4) | 169(7) |
| O93 | H932 | O96 ^v | 0,87(6) | 1,91(6) | 2,777(4) | 170(6) |
| O94 | H941 | O96 ^{vi} | 0,89(6) | 1,92(7) | 2,798(5) | 171(5) |
| O94 | H942 | O2 ⁱⁱ | 0,86(5) | 2,15(5) | 2,995(3) | 166(5) |
| O95 | H951 | O42 ^{iv} | 0,92(7) | 1,77(8) | 2,679(4) | 170(6) |
| O95 | H952 | O1 ^{vii} | 0,82(5) | 1,89(5) | 2,706(4) | 170(4) |
| O96 | H961 | O95 ^{viii} | 0,79(5) | 2,00(6) | 2,781(4) | 167(5) |
| O96 | H962 | O93 | 0,84(7) | 2,07(7) | 2,877(4) | 159(6) |

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 – x, 1 – y, –z; ⁱⁱ –1 + x, y, z; ⁱⁱⁱ –x, 2 – y, –z; ^{iv} 1 – x, 1 – y, 1 – z; ^v 1 – x, 2 – y, 1 – z; ^{vi} –x, 2 – y, 1 – z; ^{vii} 1 + x, –1 + y, z; ^{viii} –1 + x, 1 + y, z.

2.4 Heteroleptische Inositolato-Komplexe mit stickstoffhaltigen Zweitliganden

In diesem Abschnitt werden heteroleptische Koordinationsverbindungen von *myo*-, *neo*- und *scyllo*-Inosit mit Übergangsmetallen untersucht. Wie bei den bisher vorgestellten Verbindungen gezeigt, können Inosite vielfältige homoleptische Koordinationsverbindungen bilden. Nur in seltenen Fällen konnten diese Spezies aber kristallin erhalten werden, vielleicht auch gerade wegen dieser Vielfalt vorhandener Spezies. Deshalb wurde mit Hilfe stickstoffhaltiger Hilfsliganden ein Teil der Koordinationssphäre der Zentralmetallatome besetzt, so dass die Koordinationsmöglichkeiten eingeschränkt werden. In den im Folgenden vorgestellten Beispielen werden mit den Hilfsliganden Ethylendiamin (en; bei Koordinationszahl 4 oder 6) und Tris(2-aminoethyl)-amin (tren; bei Koordinationszahl 6) die Möglichkeiten derart eingeschränkt, dass ausschließlich 1,2-Inositolato-Komplexe gebildet werden (vgl. Abb. 2.17). Die Koordinationszahl kann bei Kupferkomplexen mit en durch ein Wassermolekül auf fünf erhöht werden, wobei die Koordinationssphäre zu einer verzerrten quadratischen Pyramide erweitert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen dieser Verbindungsklasse mit *scyllo*-, *myo*- und *neo*-Inosit durchgeführt werden. Bisher sind in der Literatur keine derartigen Verbindungen mit diesen Inosit-Isomeren beschrieben. Mit anderen Inosit-Isomeren wurde einzig ein Co^{III}-Komplex mit einfach deprotoniertem

cis-Inosit und 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inosit als Hilfsligand, der über seine Stickstoffatome die Koordination vervollständigt, strukturell untersucht.^[95]

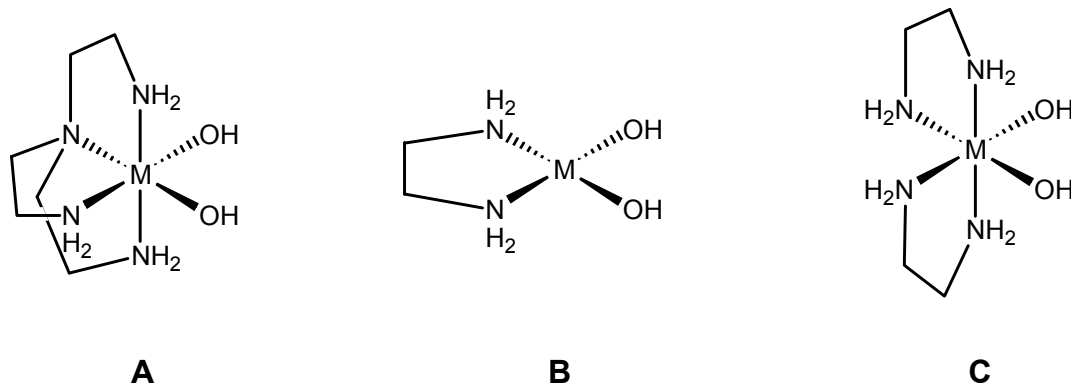


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der *cis*-Dihydroxo-Metall-Hilfsligand-Systeme (**A**: tren, **B**: en mit quadratisch-planarer Metallumgebung, **C**: en mit oktaedrischer Metallumgebung). Bei Cobalt(III) finden auch Dichloro-Spezies Verwendung. M: Metallatom.

Die Konfiguration an oktaedrischen Komplexen wird nach IUPAC-Regeln mit Λ bzw. Δ bezeichnet, je nachdem, ob die drei zweizähniqen Liganden bei Betrachtung als trigonales Antiprisma eine Links- oder eine Rechtsschraube beschreiben.^[96] Für die Hilfsliganden lässt sich die Ringkonformation wie in Abb. 2.18 dargestellt bestimmen, beim vierzähniqen Amin-Ligand tren wird dabei das tertiäre Stickstoffatom als Drehpunkt festgehalten.

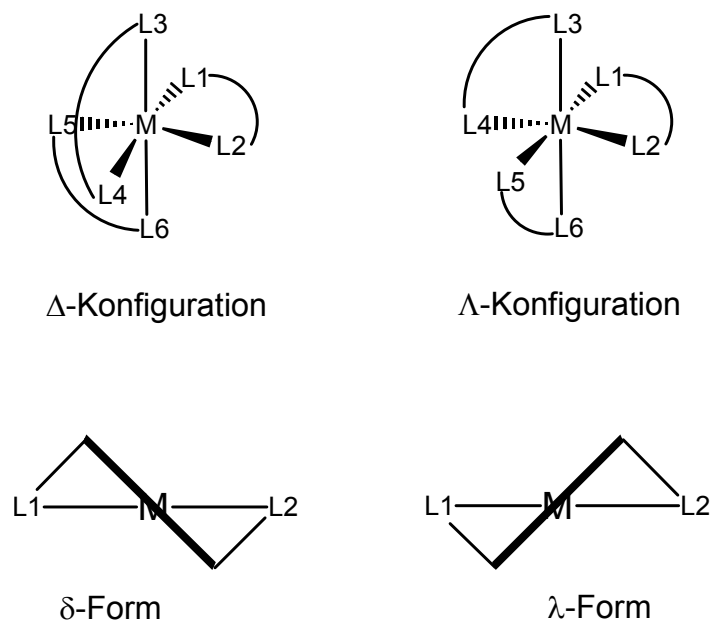


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der Λ - bzw. Δ -Konfiguration am Koordinations-Oktaeder sowie der λ - bzw. δ -Konformation im Liganden, wobei die Reihenfolge im Text wie folgt ist: Inosit, N1-N2, N3-N4 bei en-Liganden. Beim tren-Liganden gilt die Konvention, dass das tertiäre Stickstoffatom (N1) links steht und die Reihenfolge N2, N3, N4 ist. M: Metallatom, L: Ligatoratom (N oder O).

2.4.1 Einkernige Komplexe mit zweifach deprotoniertem Inosit

2.4.1.1 Umsetzungen mit Cd-tren

Eine wässrige Lösung hergestellt aus Cadmiumoxid mit dem 1,2-fachen Überschuss an tren (Tris(2-aminoethyl)-amin), so genanntes Cd-tren, vermag Cellulose koordinativ und molekular-dispers zu lösen.^[97] Dieses System wurde mit Streuexperimenten und rheologisch untersucht.^[98] Als Modelle für die Metall-Amin-Cellulose-Komplexe wurden mit Glycosiden und dem Disaccharid Trehalose Cd(tren)-Neutralkomplexe hergestellt und strukturell untersucht.^[99]

Die Lösungen sind NMR-spektroskopisch untersuchbar. Es können damit jedoch keine Aussagen zu Lösungsspezies gemacht werden, da die Signale weder aufspalten noch einen „*coordination induced shift*“ (CIS) zeigen. Es konnten mit *scyllo*-Inosit zwei Komplexspezies erhalten werden, die im Folgenden und in Kap. 2.4.2.1 beschrieben werden. Mit *myo*-Inosit konnten keine Komplexe kristallin erhalten werden.

2.4.1.2 Die Kristallstruktur von [(tren)Cd(*scyllo*-Ins_{1,2}H₋₂)] · 0,5 *scyllo*-Ins · 2 H₂O (11)

Durch Einengen (über Kaliumhydroxid) einer äquimolaren Lösung aus Cd-tren und *scyllo*-Inosit kristallisieren nach wenigen Tagen *scyllo*-Inosit-Quader und nach einigen Wochen farblose, leicht gestörte Kristalle von [(tren)Cd(*scyllo*-Ins_{1,2}H₋₂)] · 0,5 *scyllo*-Ins · 2 H₂O (11) aus der fast eingetrockneten Mutterlauge. Die Strukturlösung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*. Der asymmetrischen Einheit entspricht eine Formeleinheit, die in der Elementarzelle achtfach vorhanden ist.

Im elektroneutralen Komplex koordiniert ein Cadmiumatom an eine 1,2-Diolato-Funktion des Inosits mit einem Torsionswinkel von $-52,9(3)^\circ$ und an den vierzähligen tren-Hilfsliganden. Die Koordination kann nicht mehr als oktaedrisch beschrieben werden, da das zu der durch die Atome O1, Cd und O2 aufgespannte Ebene senkrecht stehende Stickstoffatom N2 zu seinen „gegenüberliegenden“ Atomen N3 und N4 fast identische Winkel von $120,56(10)^\circ$ und $124,08(15)^\circ$ einschließt. Das d^{10} -Ion Cd^{II} besitzt keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie und damit bringt eine oktaedrische Koordination keinen Energiegewinn. Somit erscheint eine Beschreibung als verzerrtes trigonales Prisma sinnvoller. Die Cd-O-Abstände sind mit $2,2750(18) \pm 0,0168 \text{ \AA}$ etwas kürzer als die fast identischen Cd-N-Abstände zu N2, N3 und N4 mit $2,357(3) \pm 0,007 \text{ \AA}$. Der Abstand zum tertiären Stickstoff N1 ist mit $2,503(3) \text{ \AA}$ signifikant länger. Die Abstände liegen im Rahmen vergleichbarer Verbindungen und auch dort wurde eine deutlich längere Bindung an ein, meist das tertiäre Stickstoffatom beobachtet.^[99] Eine Konformationsanalyse nach *Cremer* und *Pople* ergibt für den Chelatfünfring am Inosit eine zwischen der ${}^{\text{C1}}T_{\text{C2-twist}}$ - und der E_{C2} -Briefumschlag-Form liegende Konformation, am Cadmium nimmt der Inosit die λ -Form ein. Die beiden symmetrieunabhängigen Inosit-Sechsringe (frei und im Komplex) nehmen eine wenig abweichende Sessel-Konformation ein. Der

tren-Ligand liegt in $\lambda\lambda\lambda$ -Konformation vor. Auf Grund der zentrosymmetrischen Raumgruppe liegt im Kristall ein Gemisch mit dem $\delta\delta\delta$ -Konformerem (tren) sowie der δ -Form am Inosit vor.

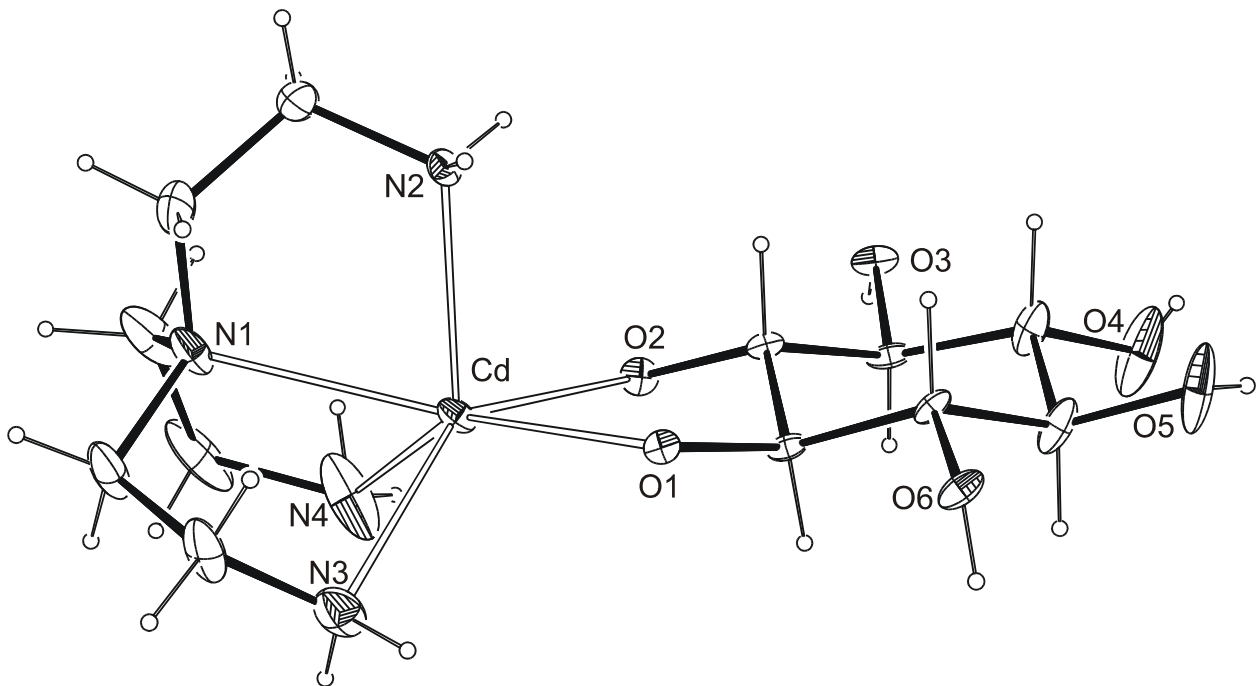


Abbildung 2.19: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in Kristallen von **11**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Cd-O1 2,2917(18); Cd-O2 2,2582(18); Cd-N1 2,503(3); Cd-N2 2,351(2); Cd-N3 2,367(3); Cd-N4 2,352(3); O1-Cd-O2 76,50(6); O1-Cd-N1 137,85(7); O1-Cd-N4 143,54(14); O1-Cd-N2 87,93(7); O1-Cd-N3 87,40(9); O2-Cd-N1 140,36(8); O2-Cd-N2 94,59(8); O2-Cd-N3 140,88(9); O2-Cd-N4 83,32(10); N1-Cd-N2 72,62(8); N1-Cd-N3 72,30(10); N1-Cd-N4 74,49(13); N2-Cd-N3 120,56(10); N2-Cd-N4 124,08(15); N3-Cd-N4 89,60(13). Torsionswinkel: O1-C1-C2-O2 $-52,9(3)^\circ$. Faltungsparameter^[55]: Cd-O1-C1-C2-O2: $Q = 0,4093(26)$ Å; $\varphi = 99,9(3)^\circ$.

Im Kristall sind die Moleküle in [010] exakt übereinander gestapelt, in [100] wechseln sich zwei zentrosymmetrische Komplexe und ein freier Inosit ab.

Alle Wasserstofflagen konnten in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und verfeinert werden und es kann ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem aufgestellt werden. Es werden alle acht Wasserstoff-Donorfunktionen an den Sauerstoffatomen verwendet, von den sechs Wasserstoffatomen, die an Stickstoff binden, bleiben drei ohne Bindung. Eine vom Stickstoff ausgehende Wasserstoffbrückenbindung ist gegabelt, eine Hauptkomponente ist nicht eindeutig festzustellen. Bei den Akzeptorstellen werden von den 22 Möglichkeiten 15 besetzt. Der Donormangel wird also durch ungenutzte Wasserstoffatome noch verstärkt. Die Komplex- und Inosit-Moleküle sind vielfach miteinander verbunden, entweder direkt oder durch die Kristallwassermoleküle vermittelt. Die Kristallwassermoleküle sind nicht direkt miteinander verbunden, ringähnliche Muster können sich nur unter Einbeziehung von Inosit-C-Atomen bilden. O91 verbindet dabei die Komplexmoleküle in [010], während O92 die freien Inosite in

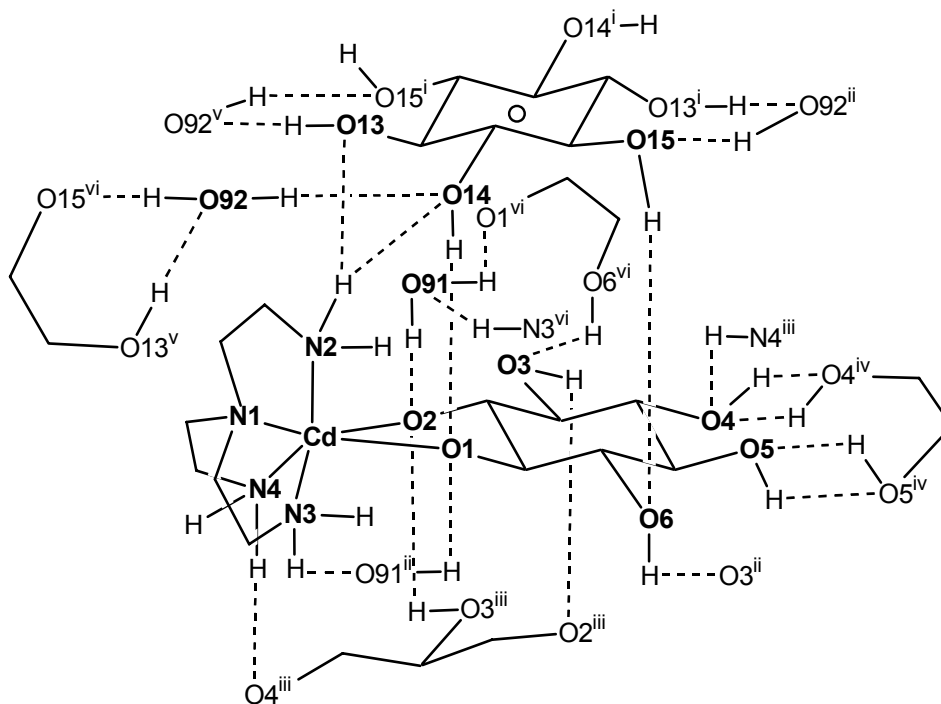


Abbildung 2.20: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **11**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Ein Symmetriezentrum liegt in der Mitte des freien Inosits. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} - y, -z$; ⁱⁱ $x, -1 + y, z$; ⁱⁱⁱ $1 - x, 1 - y, -z$; ^{iv} $1 - x, y, -\frac{1}{2} - z$; ^v $1\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$; ^{vi} $x, 1 + y, z$.

Tabelle 2.10: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **11**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|-----|------|-------------------|---------|---------|----------|---------|
| O3 | H83 | O2 ⁱⁱ | 0,79(4) | 1,79(4) | 2,578(3) | 176(4) |
| O4 | H84 | O4 ⁱⁱⁱ | 0,59(4) | 2,54(4) | 3,108(8) | 162(7) |
| O5 | H85 | O5 ⁱⁱⁱ | 0,54(4) | 2,37(4) | 2,887(4) | 164(6) |
| O6 | H86 | O3 ⁱ | 0,80(4) | 1,95(4) | 2,735(3) | 166(4) |
| N2 | H722 | O14 | 0,83(4) | 2,50(4) | 3,172(3) | 139(3) |
| N2 | H722 | O13 | 0,83(4) | 2,35(4) | 3,084(3) | 148(3) |
| N3 | H731 | O91 ⁱ | 0,89(4) | 2,03(4) | 2,896(4) | 165(3) |
| N4 | H741 | O4 ⁱⁱ | 0,89(4) | 2,28(4) | 3,054(5) | 145(3) |
| O13 | H813 | O92 ^{iv} | 0,78(4) | 1,98(4) | 2,754(3) | 171(4) |
| O14 | H814 | O1 | 0,78(4) | 1,71(4) | 2,489(2) | 174(4) |
| O15 | H815 | O6 | 0,75(4) | 2,04(4) | 2,774(3) | 163(4) |
| O91 | H911 | O1 ^v | 0,89(4) | 1,82(4) | 2,659(3) | 156(3) |
| O91 | H912 | O2 | 0,73(4) | 1,97(4) | 2,678(3) | 165(4) |
| O92 | H921 | O14 | 0,78(4) | 1,91(4) | 2,689(3) | 171(4) |
| O92 | H922 | O15 ^v | 0,83(4) | 2,06(4) | 2,808(3) | 151(3) |

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

[010] verknüpft. Zwischen den Komplex-Sauerstoffatomen O4 und O5 gibt es ungünstige, entgegengesetzt gerichtete Wechselwirkungen, bedingt durch die räumliche Nähe einer C_2 -Drehachse. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **11** zeigt Abb. 2.20, die tabellarische Liste aller Wasserstoffbrückenbindungen gibt Tabelle 2.10.

2.4.1.3 Umsetzungen mit Cobalt(III)-Verbindungen

Obwohl Cobalt neben Scandium dasjenige Element der ersten Übergangsmetallreihe ist, das in der Erdhülle am seltensten vorkommt, spielt es doch in der bioanorganischen Chemie eine bedeutende Rolle. Cobalamine wie das Vitamin B₁₂ (Cyanocobalamin) und deren vielfältigen Reaktionen sind einzigartig in der Biochemie.^[42c] Das Coenzym B₁₂ besitzt eine bei physiologischen Bedingungen stabile metallorganische Co-C-Bindung zum 5'-Desoxyadenosylrest. Das Cobaltatom wird ferner durch vier Stickstoffatome des Corrin-Liganden sowie einen damit verbundenen 5,6-Dimethylbenzimidazol-Ring oktaedrisch koordiniert.

Trotz der immensen Vielfalt an Cobalt-Komplexen und deren intensiven Untersuchung seit den Anfängen der Koordinationschemie, gibt es bisher nur wenige Arbeiten zu Cobalt(III)-Polyolato-Verbindungen. Co(en)₂-Komplexe mit deprotonierten Cyclodextrinen und Methyl- α -D-glucopyranosid wurden hergestellt und spektroskopisch untersucht,^[100] ebenso Co(phen)₂-Komplexe mit L-Sorbose und D-Fructose.^[101] Neuere Arbeiten konnten Einblick in die Strukturchemie von Cobalt(III)-Verbindungen mit Polyolaten und Zuckerderivaten als Chelatliganden geben. Dabei konnte erstmals ein homoleptischer Cobalt(III)-Komplex^[102] sowie einige heteroleptische Verbindungen unter anderem mit Diolen, Polyolen, Zuckersäuren, Glycosiden und dem reduzierenden Zucker Ribose strukturell gesichert werden.^[103] Als Hilfsliganden fanden en, tren und phen Verwendung.

Das Co^{III}-Ion mit seiner d⁶-Elektronenkonfiguration liegt in der Regel als *low-spin*-Ion mit oktaedrischer Geometrie vor, da somit die maximale Ligandenfeldstabilisierungsenergie gewonnen wird. Die Verbindungen sind auf Grund des diamagnetischen Charakters von Cobalt(III) für die NMR-Spektroskopie zugänglich. Jedoch zeigt sich in den Mutterlösungen der Umsetzungen mit Dichloro-{tris(2-aminoethyl)-amin}-cobalt(III)-chlorid oder *trans*-Dichlorobis(ethyldiamin)-cobalt(III)-chlorid eine Vielfalt an Signalen – bedingt durch mehrere Spezies und Aufspaltung der Signale durch Symmetrieabbau in Folge der Komplexbildung – die keine Aussagen über vorliegende Lösungsspezies erlauben. Signale mit größerer Intensität können nur in der Mutterlösung von **14** beobachtet werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen mit Co(dien)-Fragmenten zeigen vier um 3–4 ppm hochfeldverschobene Signale, ein Hinweis auf eine mehrheitlich axiale Konformation von *scyllo*- und *myo*-Inosits im Komplex. Eine genaue Zuordnung kann auch in diesen Lösungen nicht erfolgen.

2.4.1.4 Umsetzung von *scyllo*-Inosit mit Dichloro- $\{$ tris(2-aminoethyl)-amin $\}$ -cobalt(III)-chlorid und die Kristallstruktur von $[(\text{tren})\text{Co}(\textit{scyllo}\text{-Ins1,2H}_2)]\text{Cl}_{0,6}(\text{OH})_{0,4} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**12**)

Setzt man *scyllo*-Inosit, Dichloro- $\{$ tris(2-aminoethyl)-amin $\}$ -cobalt(III)-chlorid und Lithiumhydroxid im Verhältnis von etwa 1:2:6 mit Aktivkohle bei Raumtemperatur um und entfernt anschließend die Aktivkohle, so kristallisieren nach Zusatz von Ethanol nach einigen Tagen bei 4 °C rotviolette Kristalle von $[(\text{tren})\text{Co}(\textit{scyllo}\text{-Ins1,2H}_2)]\text{Cl}_{0,6}(\text{OH})_{0,4} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**12**). Die Struktur von **12** wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit entspricht der Formeleinheit. Das zur Elektroneutralität nötige Chlorid-Ion wurde mit Hilfe eines Fehlordnungsmodells mit einem Hydroxid-Ion verfeinert. Neben deutlich kleineren Temperaturfaktoren am Chlorid-Ion und einer signifikanten Verbesserung des $wR(F^2)$ -Wertes sprechen die Einbindung in ein Wasserstoffbrückenbindungsnetz und die Tatsache, dass die freigegebenen Besetzungsfaktoren in der Summe 99 % ergeben, für dieses Fehlordnungsmodell.

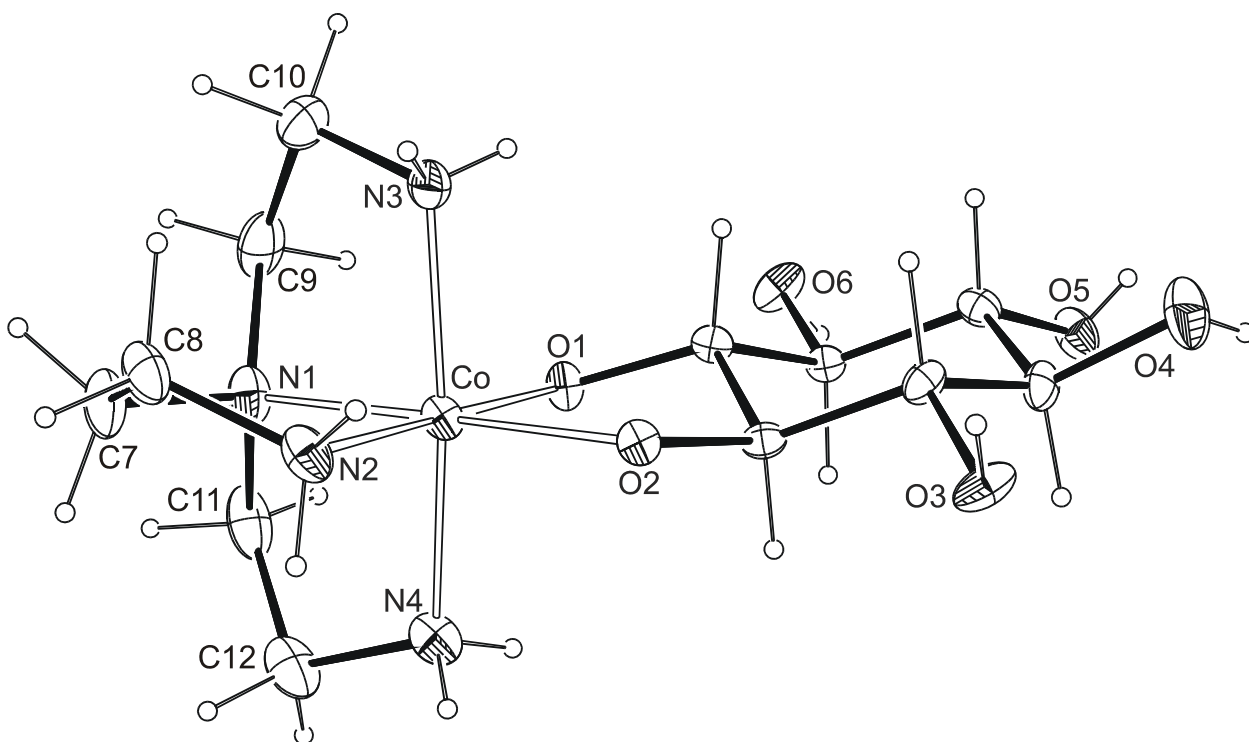


Abbildung 2.21: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Kations in Kristallen von **12**. Die Ellipsoide entsprechen 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Co-O1 1,917(2); Co-O2 1,911(2); Co-N1 1,948(3); Co-N2 1,967(3); Co-N3 1,979(3); Co-N4 1,963(3); O1-Co-O2 87,58(9); O1-Co-N1 93,93(11); O1-Co-N2 179,11(12); O1-Co-N3 89,30(14); O1-Co-N4 87,44(14); O2-Co-N1 178,46(12); O2-Co-N2 91,54(11); O2-Co-N3 95,17(12); O2-Co-N4 92,90(12); N1-Co-N2 86,95(13); N1-Co-N3 85,19(14); N1-Co-N4 86,84(14); N2-Co-N3 90,88(16); N2-Co-N4 92,51(16); N3-Co-N4 171,16(14). Torsionswinkel: O1-C1-C2-O2 -46,9(4)°. Faltungswinkel^[55]: Co-O1-C1-C2-O2: $Q = 0,389(3)$ Å; $\varphi = 76,2(3)^\circ$.

Der kationische Komplex in **12** ist einfach geladen. Das Cobalt(III)-Ion bindet im Abstand von $1,914(2) \pm 0,003 \text{ \AA}$ an eine 1,2-Diolato-Funktion des Inosits mit einem Torsionswinkel von $-46,9(4)^\circ$. Die wenig verzerrte oktaedrische ($\sigma_{90} = 3,10^\circ$) Cobalt-Umgebung wird durch vier geringfügig längere Co-N-Bindungen zum tren-Hilfsliganden ($\bar{d}_{\text{CoN}} = 1,964(3) \pm 0,011 \text{ \AA}$) vervollständigt. Der Chelatfünfring am Inosit liegt in der λ -Form vor, der tren-Ligand in der $\lambda\delta\lambda$ -Ringkonformation. Das im Kristall vorliegende durch Zentrosymmetrie erzeugte Isomer hat am Inosit die δ - und am tren eine $\delta\lambda\delta$ -Form. Eine Analyse der Ringfaltung nach *Cremer* und *Pople* ergibt am Inosit-Chelatfünfring eine leicht abweichende ${}^{\text{C1}}E$ -Briefumschlag-Konformation. Der Inosit-Sechsring nimmt eine nur wenig verzerrte all-äquatoriale Sessel-Konformation mit einer Faltungsamplitude von $0,585(4) \text{ \AA}$ ein.

Die zur Elektroneutralität benötigten unterbesetzten Chlorid-Ionen fungieren als vierfacher Wasserstoffakzeptor für drei Wassermoleküle und eine Hydroxylgruppe eines Inosits ($\bar{d}_{\text{ClO}} = 3,168(7) \pm 0,091 \text{ \AA}$), wobei die Kristallwasser-Sauerstoffatome O92 die Chlorid-Ionen in [001] zu unendlichen, geringfügig versetzten Zickzack-Reihen verbrücken. Die zu den Chlorid-Ionen alternativ vorhandenen Hydroxid-Ionen liegen sehr dicht an selbigen und sind in das Wasserstoffbrückenbindungssystem eingebunden.

Es konnte eine ausreichende Kristallmenge von **12** für die Aufnahme von NMR-Spektren isoliert werden. Das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der geringfügig mit freiem Inosit verunreinigten Lösung von **12** zeigt Abb. 2.22. Es sind sechs Signale vom Inosit und sechs Signale des tren-Hilfsliganden zu sehen, deren Verschiebungen und deren „*coordination induced shift*“ (CIS) Tabelle 2.11 auflistet. Es zeigt nicht nur sehr schön, wie durch Komplexbildung die Symmetrie vollständig aufgelöst wird (*scyllo*-Inosit: D_{3d} ; Komplex in **12**: C_1), sondern auch wie sich die relativen chemischen Verschiebungen mit wachsendem Abstand zu den Ligatoren verringern und nivellieren.

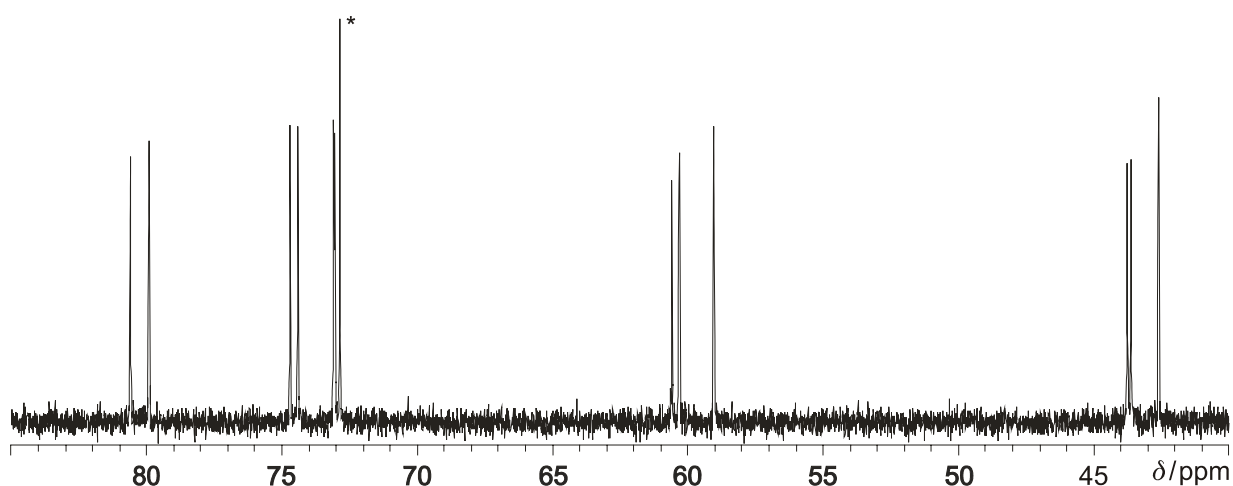


Abbildung 2.22: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgelöster Kristalle von **12**. Das Signal bei 72,85 ppm (*) stammt vom *scyllo*-Inosit (Verunreinigung) und wird als Referenz in Tabelle 2.11 verwendet.

Tabelle 2.11: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) aufgelöster Kristalle von **12**. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) zu unkomplexiertem *scyllo*-Inosit (direkter interner Vergleich) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an Ligator-O-Atome binden und somit einen CIS zeigen, sind fett dargestellt. Eine genauere Zuordnung ist bei C1/C2, C3/C6, C4/C5, C9/C11 und C10/C12 nicht möglich. Die Nummerierung erfolgt nach Abbildung 2.21.

| | C1/C2 | C3/C6 | C4/C5 | C7 | C8 | C9/C11 | C10/C12 |
|----------------|-----------------|-----------|-----------|------|------|-----------|-----------|
| δ | 80,6/79,9 | 74,7/74,4 | 73,1/73,0 | 59,0 | 42,6 | 60,6/60,3 | 43,8/43,6 |
| $\Delta\delta$ | 7,7/ 7,1 | 1,9/ 1,6 | 0,3/ 0,2 | — | — | — | — |

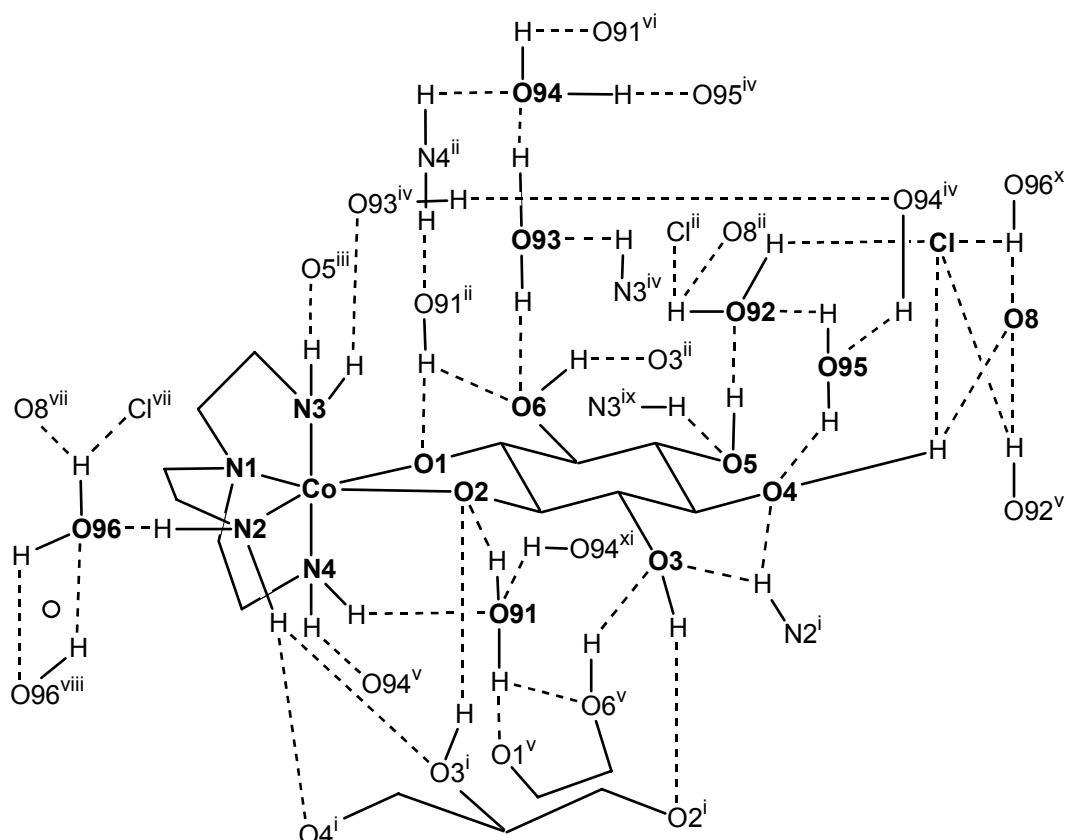


Abbildung 2.23: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **12**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Ein Symmetriezentrum liegt zwischen zwei Wassermolekülen (O96). Symmetrieschlüssel: i $1 - x, 1 - y, 2 - z$; ii $x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; iii $1 - x, \frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; iv $1 - x, 1 - y, 1 - z$; v $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; vi $x, y, -1 + z$; vii $-1 + x, y, z$; $viii$ $-x, 1 - y, 2 - z$; ix $1 - x, -\frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; x $1 + x, y, z$; xi $x, y, 1 + z$.

Im Kristall wechseln sich in [100] Bereiche mit Komplexmolekülen und dazwischen liegende chloridhaltige Bereiche ab.

Alle Wasserstoffatome am Komplex und am Kristallwasser wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert, die Abstände von vier Wasserstoffatomen wurde an das jeweilige Trägeratom auf 0,83(1) Å und der Abstand der jeweiligen zwei Wasserstoffatome an O95 und

O96 auf 1,35(1) Å fixiert. Das Wasserstoffatom am Hydroxid-Ion wurde nicht verfeinert. Alle 22 zugeordneten Donor-Funktionen werden in ein dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem eingebaut. Eine vom Stickstoff ausgehende Wasserstoffbrückenbindung ist mit deutlicher Hauptkomponente gegabelt, eine vom Kristallwasser ausgehende Bindung bindet ohne eindeutige Bevorzugung an zwei Inosit-O-Atome. Es gibt vier Wasserstoff-Kontakte zum Chlorid/Hydroxid-Ion, vier der 24 Akzeptorstellen bleiben unbesetzt. Die Komplexmoleküle sind teilweise direkt oder durch Kristallwasser über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Kooperative Sequenzen gehen dabei meist von Stickstoffatomen aus, ringförmige Anordnungen

Tabelle 2.12: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **12**. O8 und Cl sind unterbesetzt. Bei der Strukturverfeinerung wurde der Abstand der Wasserstoffatome H942, H952, H961 und H962 an das jeweilige Trägeratom auf 0,83(1) Å und der Abstand der jeweiligen zwei Wasserstoffatome an O95 und O96 auf 1,35(1) Å fixiert. Das Wasserstoffatom am Hydroxid-Sauerstoff O8 wurde nicht gefunden. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|-----|------|---------------------|-----------|-----------|----------|---------|
| O3 | H83 | O2 ⁱ | 0,98(4) | 1,55(4) | 2,522(3) | 169(3) |
| O4 | H84 | Cl | 0,68(4) | 2,52(4) | 3,177(5) | 166(6) |
| O4 | H84 | O8 | 0,68(4) | 2,25(5) | 2,90(2) | 159(5) |
| O5 | H85 | O92 | 0,69(4) | 2,07(4) | 2,762(5) | 174(5) |
| O6 | H86 | O3 ⁱⁱ | 0,92(4) | 1,72(4) | 2,636(4) | 174(3) |
| N2 | H721 | O96 | 0,91(4) | 2,31(4) | 3,163(4) | 157(3) |
| N2 | H722 | O3 ⁱ | 0,99(4) | 2,47(4) | 3,274(4) | 138(3) |
| N2 | H722 | O4 ⁱ | 0,99(4) | 2,26(4) | 3,104(4) | 143(3) |
| N3 | H731 | O5 ⁱⁱⁱ | 0,88(4) | 2,13(5) | 2,980(5) | 163(3) |
| N3 | H732 | O93 ^{iv} | 0,75(4) | 2,42(4) | 3,084(4) | 149(4) |
| N4 | H741 | O94 ^v | 0,81(4) | 2,36(5) | 3,070(5) | 146(4) |
| N4 | H742 | O91 | 0,90(4) | 2,26(4) | 3,005(4) | 140(3) |
| O91 | H911 | O2 | 0,70(5) | 2,24(5) | 2,840(3) | 145(6) |
| O91 | H912 | O1 ^v | 0,75(5) | 2,15(5) | 2,844(4) | 155(5) |
| O91 | H912 | O6 ^v | 0,75(5) | 2,61(5) | 3,124(4) | 128(5) |
| O92 | H921 | Cl ⁱⁱ | 1,05(5) | 2,46(5) | 3,266(9) | 133(4) |
| O92 | H921 | O8 ⁱⁱ | 1,05(5) | 1,81(7) | 2,659(4) | 134(4) |
| O92 | H922 | Cl | 0,64(6) | 2,65(6) | 3,208(8) | 149(8) |
| O93 | H931 | O6 | 0,77(5) | 1,98(5) | 2,742(4) | 175(5) |
| O93 | H932 | O94 | 0,98(5) | 1,75(5) | 2,730(4) | 171(4) |
| O94 | H941 | O91 ^{vi} | 0,69(5) | 2,12(5) | 2,756(4) | 154(6) |
| O94 | H942 | O95 ^{iv} | 0,828(10) | 1,969(15) | 2,786(5) | 169(5) |
| O95 | H951 | O4 | 0,84(4) | 2,60(5) | 3,366(5) | 151(4) |
| O95 | H952 | O92 | 0,829(10) | 2,02(2) | 2,806(6) | 157(4) |
| O96 | H961 | Cl ^{vii} | 0,785(10) | 2,264(14) | 3,021(4) | 162(4) |
| O96 | H961 | O8 ^{vii} | 0,785(10) | 2,42(3) | 3,17(3) | 161(4) |
| O96 | H962 | O96 ^{viii} | 0,787(10) | 2,45(3) | 3,120(5) | 143(4) |

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, 1 - y, 2 - z; ⁱⁱ x, 1/2 - y, -1/2 + z; ⁱⁱⁱ 1 - x, 1/2 + y, 1 1/2 - z; ^{iv} 1 - x, 1 - y, 1 - z; ^v x, 1/2 - y, 1/2 + z; ^{vi} x, y, -1 + z; ^{vii} -1 + x, y, z; ^{viii} -x, 1 - y, 2 - z.

werden nur unter Einbeziehung von Kohlenstoffatomen oder der schwachen O91-O6-Wasserstoffbrückenbindung unter Ausbildung eines zweimal antikooperativen Fünfrings beobachtet. Eine schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems ist in Abb. 2.23 gegeben, Abstände und Winkel findet man in Tabelle 2.12.

2.4.1.5 Umsetzung von *myo*-Inosit mit Dichloro- $\{$ tris(2-aminoethyl)-amin $\}$ -cobalt(III)-chlorid und die Kristallstruktur von $[(\text{tren})\text{Co}(\text{myo}\text{-Ins1,6H}_2)]\text{Cl} \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ (13**)**

Die Reaktion von *myo*-Inosit, Dichloro- $\{$ tris(2-aminoethyl)-amin $\}$ -cobalt(III)-chlorid und Natriumhydroxid im Verhältnis von 1:2:6 mit Aktivkohle bei Raumtemperatur und anschließender Entfernung der Aktivkohle ergibt eine tiefviolette Lösung, aus der sich nach Zugabe der 2,5-fachen Menge Ethanol und Eindiffusion von weiterem Ethanol aus der Gasphase nach etwa einer Woche bei 4 °C Kristalle von $[(\text{tren})\text{Co}(\text{myo}\text{-Ins1,6H}_2)]\text{Cl} \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ (**13**) ausbilden. Die Strukturlösung von **13** erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. In der Elementarzelle befinden sich acht Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Formeleinheit.

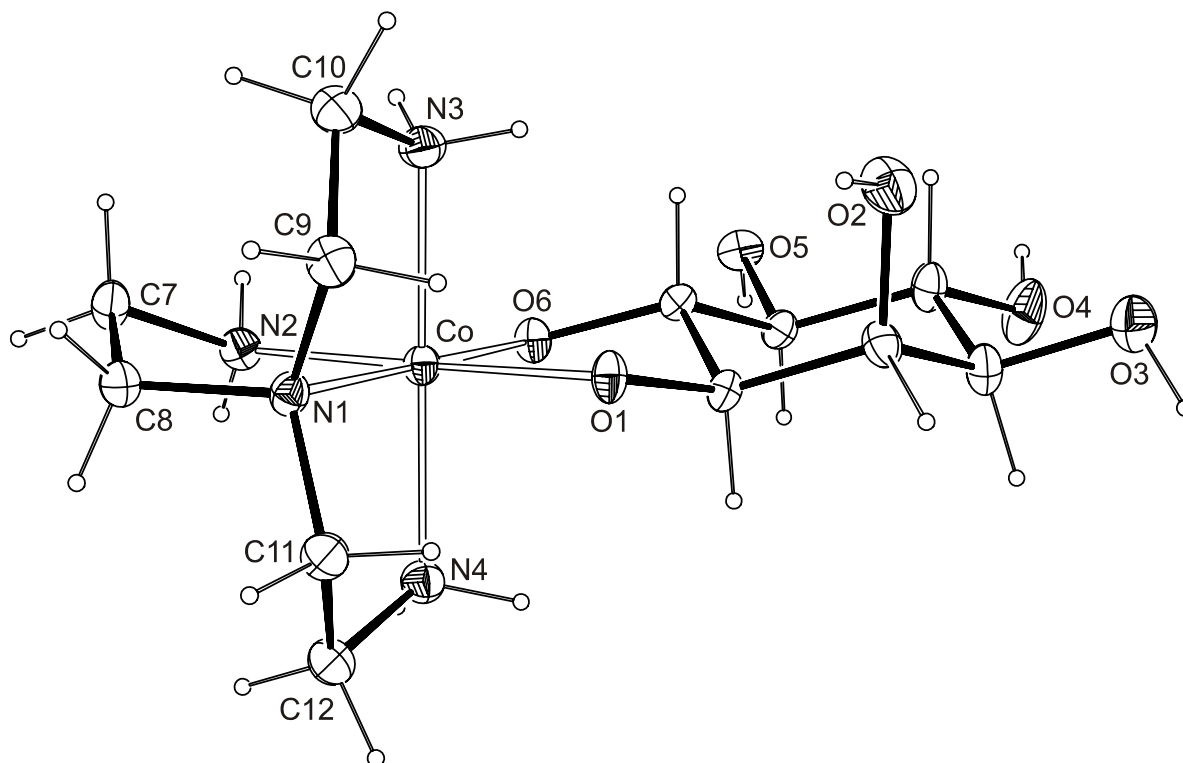


Abbildung 2.24: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Kations in Kristallen von **13**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Co-O1 1,904(3); Co-O6 1,899(3); Co-N1 1,960(3); Co-N2 1,954(4); Co-N3 1,976(4); Co-N4 1,943(4); O1-Co-O6 88,15(13); O1-Co-N1 93,73(14); O1-Co-N2 178,67(17); O1-Co-N3 85,90(17); O1-Co-N4 88,85(16); O6-Co-N1 178,11(15); O6-Co-N2 91,35(15); O6-Co-N3 94,36(16); O6-Co-N4 93,47(16); N1-Co-N2 86,76(16); N1-Co-N3 85,97(17); N1-Co-N4 186,39(16); N2-Co-N3 92,9(2); N2-Co-N4 92,41(19); N3-Co-N4 170,43(18). Torsionswinkel: O1-C1-C2-O2 -63,9(5)°. Faltungsparameter^[55]: Co-O1-C1-C6-O6: Q = 0,405(4) Å; $\varphi = 94,4(4)^\circ$.

Das Cobalt(III)-Ion bindet im einfach geladenen Komplex-Kation an eine *trans*-1,2-Diolato-Funktion des Inosits und an den vierzähligen tren-Hilfsliganden unter Ausbildung eines leicht verzerrten Koordinations-Oktaeders ($\sigma_{90} = 3,19^\circ$). Der mittlere Co-O-Abstand ist mit $1,902(3) \pm 0,003 \text{ \AA}$ etwas kürzer als der Co-N-Abstand mit $1,958(4) \pm 0,012 \text{ \AA}$. Der Torsionswinkel am Inosit beträgt $-49,2(4)^\circ$. Der Chelatfünfring am Inosit liegt in λ -Form, der tren-Ligand in der $\delta\lambda\delta$ -Form vor. An der durch Zentrosymmetrie entstehenden Spezies invertiert die Ringkonformation, so dass eine $\lambda\delta\lambda$ -Form am Hilfsligand und eine δ -Form am Inosit vorliegt. Die Konformationsanalyse der Chelatfünfringe nach *Cremer* und *Pople* ergibt am Inosit eine etwas abweichende ${}^{C1}T_{C2}$ -twist-Form. Der Inosit-Sechsring zeigt eine nur wenig verzerrte Sessel-Konformation mit einer Faltungsamplitude von $0,606(5) \text{ \AA}$.

Die für die Elektroneutralität sorgenden Chlorid-Ionen binden als Wasserstoffakzeptor an eine Komplex-Hydroxylgruppe, an zwei Amin-Funktionen einer anderen Komplex-Einheit und an zwei Wassermoleküle. Zwei inversionssymmetrisch erzeugte Komplex-Ionen werden durch zwei Chlorid-Ionen zu elektroneutralen Dimeren verknüpft. Das auf einer zweizähligen Drehachse befindliche Wassermolekül mit O94 verbindet zwei Chlorid-Ionen unterschiedlicher „Dimere“ verbrückend zu Strängen in [101]. Die Abstände und Winkel sind aus Tabelle 2.14 zu entnehmen.

Es konnte eine ausreichende Kristallmenge von **13** für die Aufnahme von NMR-Spektren erhalten werden. Im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind sechs Signale des Inosits und sechs Signale des tren-Hilfsliganden zu sehen; deren Verschiebungen und CIS werden in Tabelle 2.13 aufgelistet. Das Spektrum zeigt anschaulich, wie durch Komplexbildung die Symmetrie vollständig abgebaut wird (*myo*-Inosit: C_s ; Komplex in **13**: C_1).

Tabelle 2.13: Verschiebungen der Signale im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (δ/ppm) aufgelöster Kristalle von **13**. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) zu unkomplexiertem *myo*-Inosit (Referenz: *myo*-Inosit-Lösung in D_2O) angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an Ligand-O-Atome binden und somit einen CIS zeigen, sind fett dargestellt. Eine genauere Zuordnung ist bei C9/C11 und C10/C12 nicht möglich. Die Nummerierung erfolgt nach Abb. 2.24.

| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | C7 | C8 | C9/C11 | C10/C12 |
|----------------|------------|------|------|------|------|------------|------|------|-----------|-----------|
| δ | 78,3 | 73,6 | 71,0 | 72,3 | 74,9 | 78,8 | 59,8 | 43,5 | 61,3/61,1 | 44,6/44,4 |
| $\Delta\delta$ | 7,2 | 1,5 | -0,2 | -0,1 | 0,4 | 6,4 | — | — | — | — |

Im Kristall sind elektroneutrale Bereiche in (010) zu erkennen, die nur durch die Wasserstoffbrückenbindungen am Sauerstoffatom O94 zu zwei Chlorid-Ionen verbunden sind.

Alle Wasserstoffatome konnten in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden, der Abstand aller an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome an das jeweilige Trägeratom wurde auf den gemeinsamen Wert von $0,87 \text{ \AA}$ verfeinert. Bis auf einen Hilfsligand-Wasserstoff werden alle 16 Donor-Möglichkeiten in das Wasserstoffbrückenbindungsnetz eingebaut. Da fünf Bindungen an das Chlorid-Ion erfolgen, werden bei einem ausgeglichenem potentiellen Donor:Akzeptor-Verhältnis von 17:17 fünf Akzeptorstellen nicht besetzt. Das chlorid-

verbrückende Sauerstoffatom O94 liegt in spezieller Lage auf einer C_2 -Achse und bleibt gänzlich isoliert vom restlichen Wasserstoffbrückenbindungssystem. Die intensive Verknüpfung der Komplexmoleküle erfolgt mehrfach über direkte Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend vom Inosit und vom Hilfsliganden oder durch Kristallwasser vermittelt. Entlang [001] führt eine unendliche homodrome Wasserstoffbrückenbindung (O91...O93...O91) durch den Kristall. Weitere Einzelheiten sind der schematischen Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in Abb. 2.25 zu entnehmen. Die tabellarische Auflistung ist in Tabelle 2.14 zu finden.

Tabelle 2.14: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **13**. Bei der Strukturverfeinerung wurde der Abstand aller an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome an das jeweilige Trägeratom auf einen gemeinsamen Wert verfeinert. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H...A | D...A | D–H...A |
|-----|------|-------------------|---------|---------|----------|---------|
| O2 | H82 | O92 | 0,87(4) | 1,90(4) | 2,734(6) | 159(5) |
| O3 | H83 | O6 ⁱ | 0,93(4) | 1,91(4) | 2,678(5) | 139(4) |
| O4 | H84 | Cl | 0,80(4) | 2,44(4) | 3,227(4) | 170(5) |
| O5 | H85 | O6 ⁱⁱ | 0,77(4) | 1,93(4) | 2,696(4) | 170(5) |
| N2 | H721 | Cl ⁱⁱ | 0,69(5) | 2,77(5) | 3,458(4) | 171(6) |
| N2 | H722 | O3 ⁱⁱⁱ | 0,87(5) | 2,10(5) | 2,858(5) | 145(4) |
| N3 | H731 | O4 ⁱⁱⁱ | 0,61(5) | 2,49(6) | 3,055(6) | 155(7) |
| N4 | H741 | O91 ^{iv} | 0,90(5) | 2,48(5) | 3,027(6) | 120(4) |
| N4 | H742 | Cl ⁱⁱ | 0,73(5) | 2,67(5) | 3,311(4) | 148(5) |
| O91 | H911 | O93 | 0,95(4) | 2,02(4) | 2,949(7) | 165(4) |
| O91 | H912 | O1 | 0,83(4) | 1,88(4) | 2,707(5) | 170(5) |
| O92 | H921 | O5 ^v | 0,99(4) | 1,74(4) | 2,722(6) | 176(4) |
| O92 | H922 | O93 | 0,85(4) | 2,27(4) | 2,991(7) | 142(5) |
| O93 | H931 | O91 ^{vi} | 0,86(4) | 2,02(4) | 2,855(7) | 162(5) |
| O93 | H932 | Cl ^v | 0,89(4) | 2,32(4) | 3,189(5) | 168(4) |
| O94 | H94 | Cl | 0,85(4) | 2,33(4) | 3,164(4) | 168(5) |

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

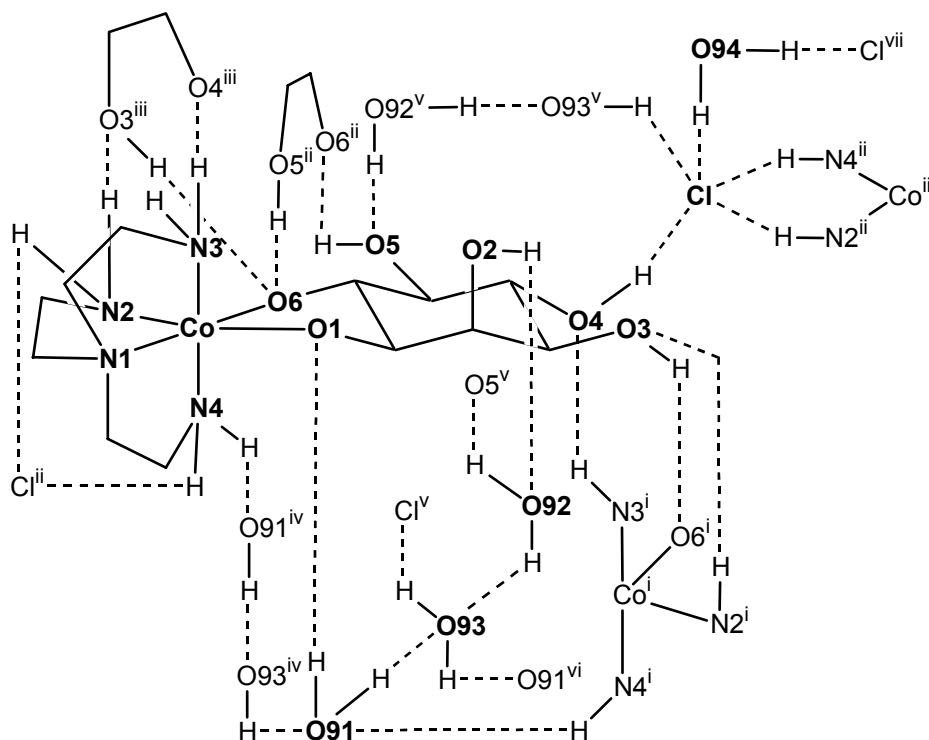


Abbildung 2.25: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **13**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Symmetrieschlüssel: ⁱ $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ⁱⁱ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$; ⁱⁱⁱ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ^{iv} $x, -y, -\frac{1}{2} + z$; ^v $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; ^{vi} $x, -y, \frac{1}{2} + z$; ^{vii} $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$.

2.4.1.6 Die Kristallstruktur von [(en)₂Co(*scyllo*-Ins1,2H₂)]Cl · 3 H₂O (**14**)

Setzt man *scyllo*-Inosit, *trans*-Dichloro-bis(ethylendiamin)-cobalt(III)-chlorid und Lithiumhydroxid im Verhältnis von etwa 1:1:4 mit Aktivkohle bei 80 °C um und entfernt anschließend die Aktivkohle, so kristallisieren bei 4 °C nach einigen Monaten viele kleine schwach rotviolette Kristalle von [(en)₂Co(*scyllo*-Ins1,2H₂)]Cl · 3 H₂O (**14**) aus der Mutterlauge. **14** wurde in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* strukturell gelöst. In der Elementarzelle sind acht Formeleinheiten; eine Formeleinheit entspricht der asymmetrischen Einheit.

Der Komplex in **14** ist einfach positiv geladen. Das Cobalt(III)-Ion bindet im Abstand von $1,902(3) \pm 0,005 \text{ \AA}$ an eine 1,2-Diolato-Funktion des Inosits mit einem Torsionswinkel von $47,7(5)^\circ$. Die wenig verzerrte oktaedrische ($\sigma_{90} = 2,56^\circ$) Cobalt-Umgebung wird mit vier etwas längeren Co-N-Bindungen ($\bar{d}_{\text{CoN}} = 1,960(4) \pm 0,008 \text{ \AA}$) zum vierzähligen tren-Hilfsliganden gebildet. Die Torsionswinkel zu den en-Liganden betragen $-52,7(5)^\circ$ und $51,3(5)^\circ$. Cobalt ist Δ -konfiguriert von drei zweizähligen Liganden, die Ringkonformation der Chelatfünfringe ist δ, λ, δ . Wegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbca* liegt im Kristall ein Racemat mit der $\Lambda, \lambda, \delta, \lambda$ -Form vor. Eine Konformationsanalyse der Chelatfünfringe nach *Cremer* und *Pople* zeigt am Inosit eine leicht verzerrte ^{C2}T_{C1}-twist-Konformation und am Ethylendiamin eine in Richtung ^{C7}E verzerrte ^{C7}T_{C8}-twist-Form sowie eine nach ^{C10}T_{C9} verzerrte ^{C10}E-Briefumschlag-Form am

zweiten en-Hilfsliganden. Der Inosit weist einen etwas verzerrten all-äquatorialen Sessel-Sechsring auf.

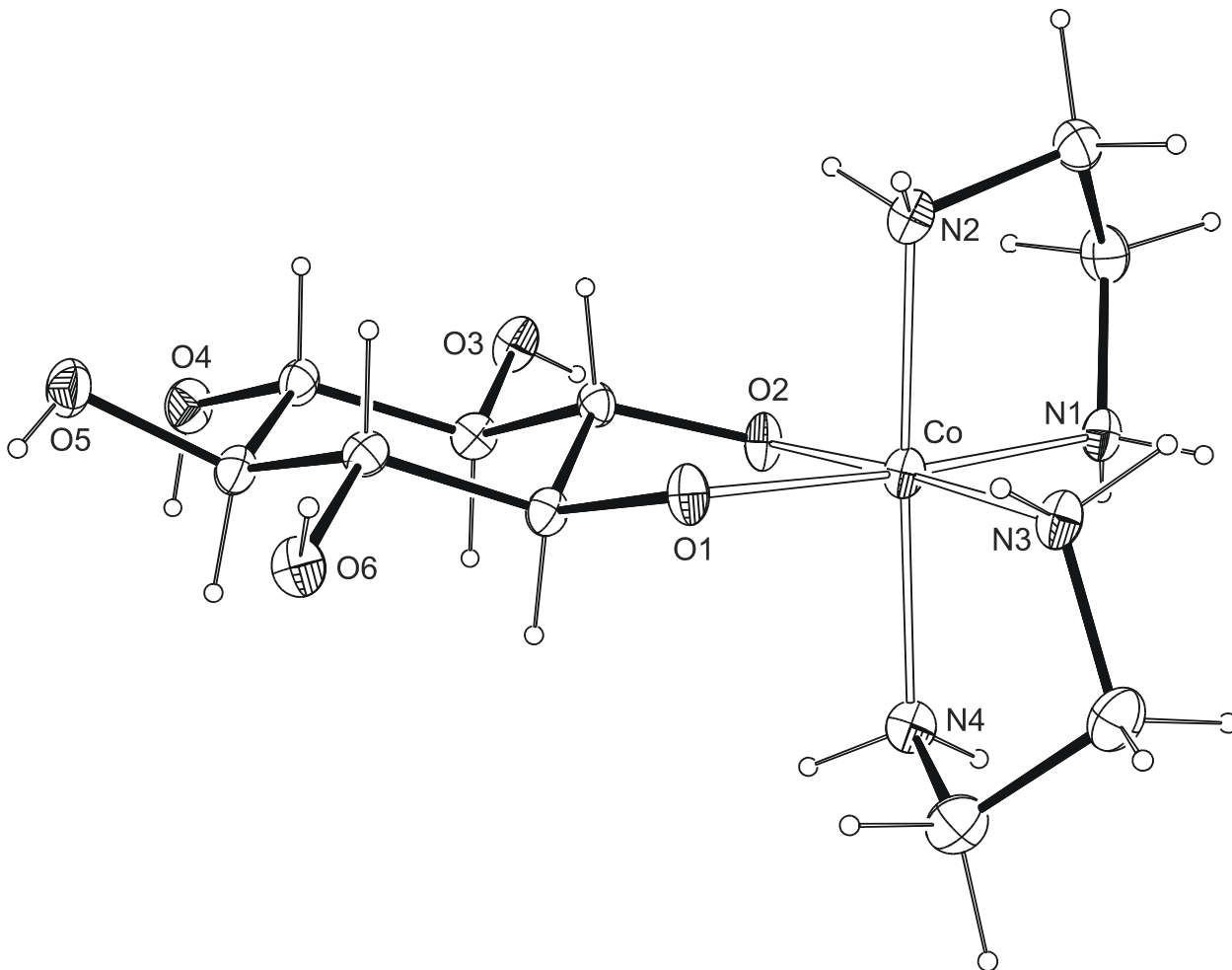


Abbildung 2.26: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Kations in Kristallen von **14**. Die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Co-O1 1,907(3); Co-O2 1,897(3); Co-N1 1,956(4); Co-N2 1,951(4); Co-N3 1,972(4); Co-N4 1,962(4); O1-Co-O2 87,12(11); O1-Co-N1 174,67(16); O1-Co-N2 90,91(15); O1-Co-N3 90,89(15); O1-Co-N4 90,59(16); O2-Co-N1 88,88(15); O2-Co-N2 90,86(16); O2-Co-N3 177,04(17); O2-Co-N4 92,31(16); N1-Co-N2 85,64(17); N1-Co-N3 93,24(17); N1-Co-N4 93,08(18); N2-Co-N3 91,37(18); N2-Co-N4 176,55(18); N3-Co-N4 85,51(18). Torsionswinkel: O1-C1-C2-O2 47,7(5)°. Faltungparameter^[55]: Co-O1-C1-C2-O2: $Q = 0,394(4)$ Å; $\varphi = 273,3(4)^\circ$.

Die zur Erreichung der Elektroneutralität benötigten Chlorid-Ionen dienen als Akzeptor für je ein Wasserstoffatom eines Kristallwassermoleküls und dreier weiterer Atome (zwei Inosit-Sauerstoffatome und eine Amin-Gruppe) von drei Komplex-Einheiten. Sie verknüpfen so die Komplexe zu gewellten Schichten in (010). Nur jede zweite Schicht liegt exakt aufeinander, die anderen werden symmetrieezeugt. In allen drei Raumrichtungen überschneiden sich die Chlorid-Reihen nicht mit den teilweise überlagernden Komplex-Stapeln.

Die Qualität des Datensatzes erlaubte die Zuordnung aller Wasserstofflagen in Differenz-fouriersynthesen und deren Verfeinerung ohne Einschränkungen. Alle Donor-Möglichkeiten

werden ohne Gabelung in ein Wasserstoffbrückenbindungsnetz eingebaut. Bei einem ausgeglichenen potentiellen Donor:Akzeptor-Verhältnis von 18:18 gibt es vier Kontakte zum Chlor und O92 dient als dreifacher Akzeptor. Somit müssen fünf Akzeptor-Stellen unbesetzt bleiben. Die Inosit-Donorstellen verbinden direkt oder über Chlorid-Ionen die Komplexe untereinander. Auch über den Hilfsliganden erfolgen direkte Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Komplexen. Über Kristallwassermoleküle erfolgt eine weitere Verknüpfung. Entlang [100] bildet sich dabei eine unendliche, am O92 antikooperative Wasserstoffbrückenbindung (O91...O92...O93...O91). Da ein zweimal antidromer Vierring (O91...O93...O92...N2) gebildet wird, kann in dieser unendlichen Kette statt O93 auch alternativ die Verbrückung über den Hilfsligand-Stickstoff N2 erfolgen.

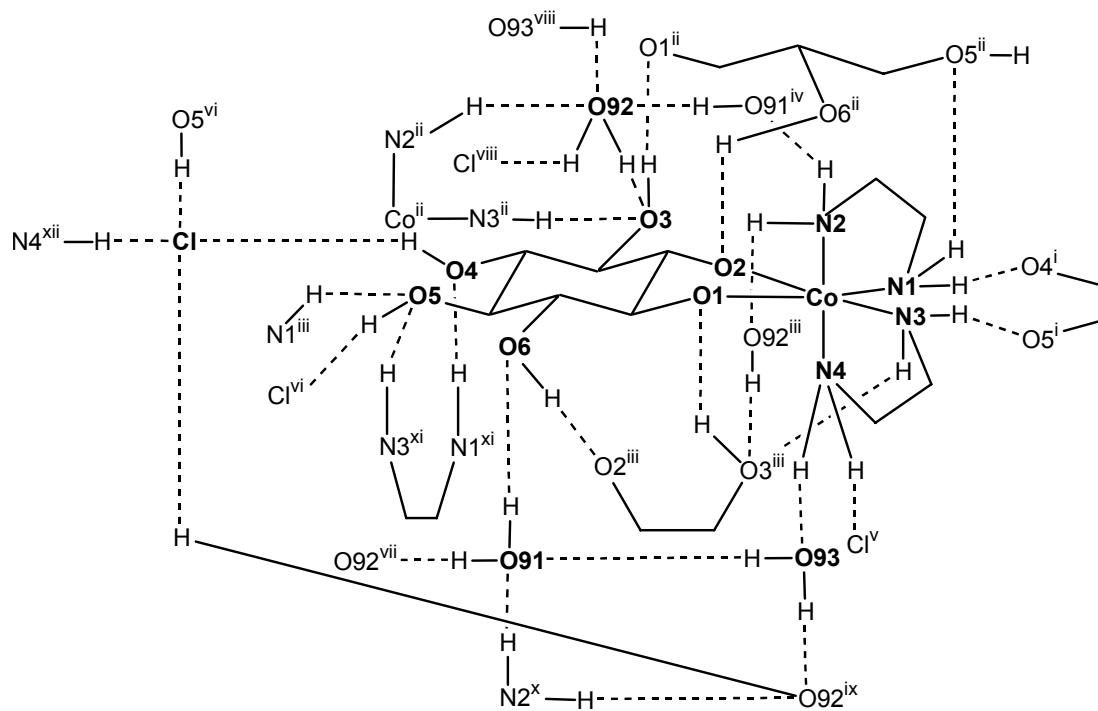


Abbildung 2.27: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **14**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; ⁱⁱ $-\frac{1}{2} + x, y, 1\frac{1}{2} - z$; ⁱⁱⁱ $\frac{1}{2} + x, y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{iv} $2 - x, \frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^v $1\frac{1}{2} - x, -y, -\frac{1}{2} + z$; ^{vi} $2 - x, -y, 2 - z$; ^{vii} $2 - x, -\frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{viii} $1\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$; ^{ix} $1\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$; ^x $2 - x, -\frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{xi} $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; ^{xii} $1\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$.

Tabelle 2.15: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **14**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|-----|------|--------------------|---------|---------|----------|---------|
| O3 | H83 | O1 ⁱⁱ | 0,72(5) | 1,81(5) | 2,506(4) | 160(6) |
| O4 | H84 | Cl | 0,86(5) | 2,43(6) | 3,255(5) | 161(4) |
| O5 | H85 | Cl ^{vi} | 0,64(4) | 2,55(4) | 3,157(4) | 158(5) |
| O6 | H86 | O2 ⁱⁱⁱ | 0,82(5) | 1,74(5) | 2,556(4) | 177(5) |
| N1 | H711 | O4 ⁱ | 0,88(5) | 2,13(5) | 2,922(5) | 149(5) |
| N1 | H712 | O5 ⁱⁱ | 0,83(5) | 2,43(5) | 3,220(6) | 162(4) |
| N2 | H721 | O92 ⁱⁱⁱ | 0,97(6) | 2,21(6) | 3,166(5) | 166(5) |
| N2 | H722 | O91 ^{iv} | 0,86(4) | 2,21(5) | 2,997(6) | 152(4) |
| N3 | H731 | O5 ⁱ | 0,94(5) | 2,20(5) | 3,063(6) | 153(4) |
| N3 | H732 | O3 ⁱⁱⁱ | 0,82(5) | 2,18(5) | 2,962(5) | 158(4) |
| N4 | H741 | Cl ^v | 0,85(5) | 2,69(5) | 3,463(5) | 153(4) |
| N4 | H742 | O93 | 0,93(6) | 2,13(6) | 2,951(6) | 146(4) |
| O91 | H911 | O6 | 0,79(5) | 2,01(6) | 2,798(6) | 171(5) |
| O91 | H912 | O92 ^{vii} | 0,79(5) | 2,02(6) | 2,794(6) | 167(6) |
| O92 | H921 | O3 | 1,08(8) | 1,58(8) | 2,651(6) | 179(5) |
| O92 | H922 | Cl ^{viii} | 0,87(6) | 2,24(6) | 3,094(4) | 168(6) |
| O93 | H931 | O91 | 1,02(7) | 1,75(7) | 2,753(5) | 168(5) |
| O93 | H932 | O92 ^{ix} | 0,85(6) | 2,09(6) | 2,921(6) | 167(6) |

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

2.4.1.7 Umsetzungen mit Cu-en und die Kristallstruktur von [(en)Cu(*scyllo*-Ins1,2H₂) (H₂O)] · 2 H₂O (15)

Die biochemische Rolle von Kupfer(II)-Komplexen und einige homoleptische Cu(II)-Polyolato-Verbindungen wurden bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben. Es sind in den letzten Jahren aber auch umfangreiche Versuche unternommen worden, heteroleptische Kupfer(II)-Komplexe mit Ammoniak, Ethylendiamin (en) und anderen Hilfsliganden mit Stickstoff-Ligatoren zu untersuchen. Ein Ziel dabei war es, einen Einblick in die Chemie des Kupferseideprozesses zu bekommen, bei dem in wässrig-ammoniakalischer Kupfer-Lösung Cellulose aufgelöst wird und daraus später als Regeneratcellulose vor allem Membranen für die Hämdialyse hergestellt werden. Die pH-abhängigen Gleichgewichte, bei denen verschiedene homo- und heteroleptische Komplexe gleichzeitig vorliegen, wurden am System Cu^{II}/Ammoniak/Anhydroerythrit beschrieben.^[104]

Strukturell konnten einige heteroleptische Kupfer(II)-Komplexe mit Diolen, Polyolen, Zuckersäuren und Glycosiden bestimmt werden.^[48a, 51, 105] Auch mit Nucleosiden wurden Verbindungen untersucht.^[106] Kürzlich konnten mit dem reduzierenden Zucker Lyxose Kristalle mit Cu(en)- bzw. Cu(NH₃)₂-Fragmenten erhalten werden.^[107] Es wurde in anderen Systemen teil-

weise die Bildung von *N*-Glycosiden mit reduzierenden Zuckern oder bei größeren Hilfsliganden Reaktionen daran oder die Bildung von Clustern beobachtet.^[51]

Die Kristallstruktur von $[(en)Cu(scyllo\text{-}Ins1,2H_2)(H_2O)] \cdot 2 H_2O$ (**15**)

Werden *scyllo*-Inosit, Kupfer(II)-hydroxid und Ethylendiamin im Verhältnis 1:2:3,75 eingesetzt, so resultiert eine tief blaue Lösung, aus der bei Raumtemperatur nach etwa einem Tag ein hellblauer Niederschlag ausfällt und in dem sich nach weiteren zehn Tagen dunkelblaue oktaedrische Kristalle von $[(en)Cu(scyllo\text{-}Ins1,2H_2)(H_2O)] \cdot 2 H_2O$ (**15**) bilden. Die Strukturlösung erfolgte in der tetragonalen Raumgruppe $P4_1$. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit entspricht der Formeleinheit.

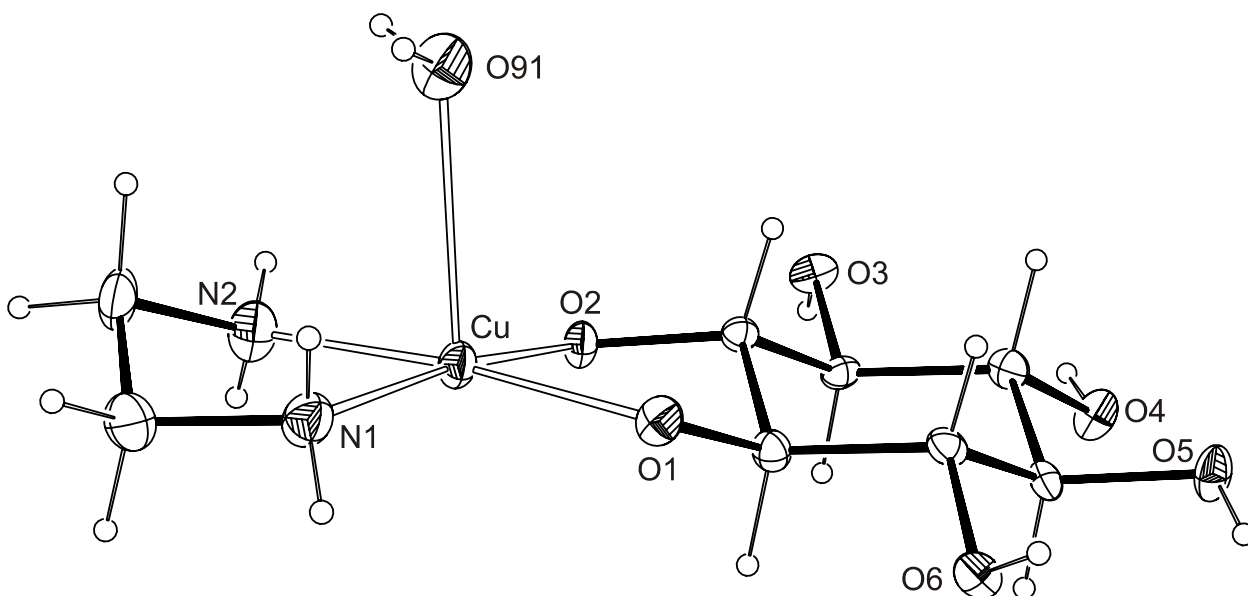


Abbildung 2.28: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in Kristallen von **15**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Cu-O1 1,928(2); Cu-O2 1,967(2); Cu-N1 2,035(3); Cu-N2 2,004(3); Cu-O91 2,549(2); O1-Cu-O2 87,48(9); O1-Cu-N1 93,76(9); O1-Cu-N2 174,52(14); O1-Cu-O91 96,48(9); O2-Cu-N1 172,21(11); O2-Cu-N2 93,70(10); O2-Cu-O91 101,90(8); N1-Cu-N2 84,36(12); N1-Cu-O91 85,61(10); N2-Cu-O91 88,52(13). Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2 -52,8(3); N1-C7-C8-N2 50,0(4). Faltungparameter^[55]: Cu-O1-C1-C2-O2: $Q = 0,430(3)$ Å; $\varphi = 93,0(3)^\circ$; Cu-N1-C7-C8-N2: $Q = 0,431(4)$ Å; $\varphi = 284,1(4)^\circ$.

Das Kupfer bindet im elektroneutralen Komplex an eine 1,2-Diolato-Funktion des Inosits ($\bar{d}_{CuO} = 1,948(2) \pm 0,020$ Å) mit einem Torsionswinkel von $-52,8(3)^\circ$ und mit etwas größerem Abstand mit einem Torsionswinkel von $50,0(4)^\circ$ an den zweizähligen Ethylendiamin-Hilfsliganden ($\bar{d}_{CuN} = 2,020(2) \pm 0,016$ Å). Die [4+1]-Koordination des Kupfer(II)-Ions wird mit einem Wassermolekül ($d_{CuO} = 2,549(2)$ Å) zu einer verzerrten tetragonalen Pyramide vervollständigt. Die Abstände entsprechen typischen Entfernungen in Kupfer-Polyolato-Verbindungen, auch eine Koordination an ein weiteres Wassermolekül wird bei N_2CuO_2 -Koordinat

beobachtet.^[51, 48a, 105a, b] Eine Konformationsanalyse nach *Cremer* und *Pople* zeigt eine ${}^{C1}T_{C2}$ -*twist*-Konformation für den Chelatfünfring am Inosit und für den zweiten Chelatfünfring (am Ethylendiamin) eine ${}^{C8}E$ -Briefumschlag-Form. Der Inosit-Sechsring nimmt eine fast ideale all-äquatoriale Sessel-Konformation ein. Der en-Ligand koordiniert in der δ -, der Inosit in der λ -Form am Kupfer. Da die Raumgruppe enantiomorph ist, liegt im Kristall nur eine Form vor.

Im Kristall sind die Komplexmoleküle um die vierzählige Schraubenachse zu unendlichen Reihen in [001] angeordnet. Die Inosit-Sauerstoffatome O2, O3, und O4 zeigen zur Drehachse hin, die anderen weisen davon weg. Dazwischen sind im Bereich der zweizähligen Schraubenachsen die Kristallwassermoleküle angeordnet.

Alle Wasserstoffatome wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und ohne Einschränkungen verfeinert. Alle 14 Donor-Wasserstoffatome finden im Wasserstoffbrückenbindungssystem Verwendung. Dabei sind zwei gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen beobachtbar, eine vom Inosit-Sauerstoff O4 ausgehende mit einer deutlich schwächeren intramolekularen Komponente und eine vom Hilfsligand ausgehende ohne eindeutige Bevorzugung einer Komponente. Von den 18 Akzeptorstellen werden 15 genutzt, ein Kontakt erfolgt zum Kupfer und zwei Stellen am Inosit bleiben frei. Der Inosit-Sauerstoff O3 dient als dreifacher Akzeptor inklusive der schwachen intramolekularen Bindung. Die Komplexmoleküle sind untereinander mehrfach verbunden. Alle von Inositen ausgehenden Bindungen enden direkt an Inosit-Einheiten, ebenso verknüpft die Hälfte der Zweitligand-Wasserstoffatome die Komplexe

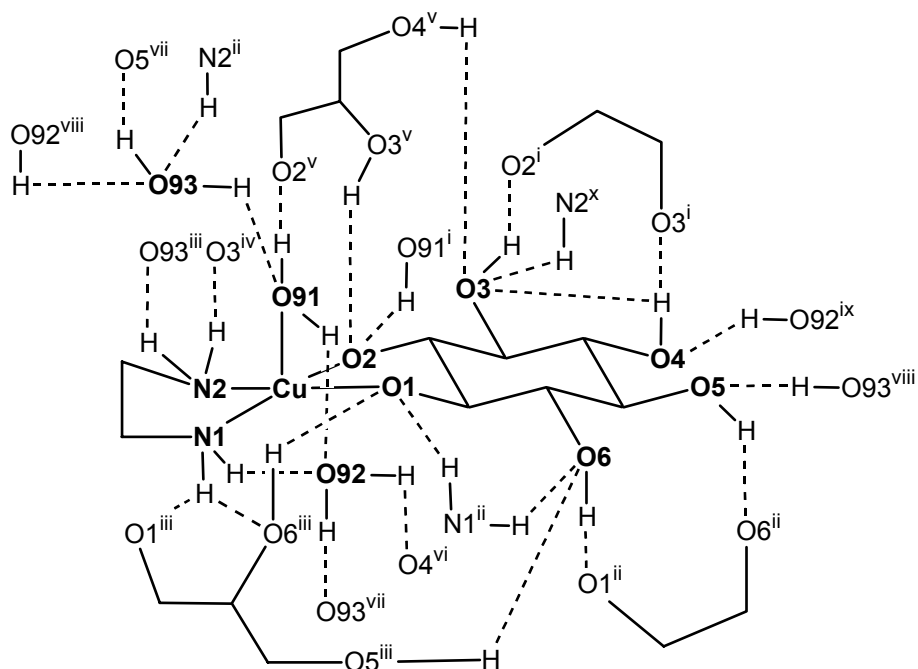


Abbildung 2.29: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **15**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - y, x, \frac{1}{4} + z$; ⁱⁱ $-y, x, \frac{1}{4} + z$; ⁱⁱⁱ $y, -x, -\frac{1}{4} + z$; ^{iv} $1 - x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$; ^v $y, 1 - x, -\frac{1}{4} + z$; ^{vi} $-y, x, -\frac{3}{4} + z$; ^{vii} $-x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$; ^{viii} $-x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$; ^{ix} $y, -x, \frac{3}{4} + z$; ^x $1 - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$.

untereinander. Das Kristallwasser bildet unendliche kooperative Ketten (O91...O92...O93...O91) in [001] mit jeweils einer Donor-Bindung pro Wassermolekül zu verschiedenen Komplex-Inositen. Die übrigen Akzeptor-Funktionen werden durch Cu-Ionen oder Stickstoff-Donoren bedient. Einen Überblick über das Wasserstoffbrückenbindungssystem gibt Abb. 2.29, eine Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.16 zu finden.

Tabelle 2.16: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **15**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H...A | D...A | D–H...A |
|-----|------|--------------------|---------|---------|----------|---------|
| O3 | H83 | O2 ⁱ | 0,78(4) | 1,85(4) | 2,616(3) | 166(4) |
| O4 | H84 | O3 ⁱ | 0,76(4) | 2,04(4) | 2,728(3) | 150(4) |
| O4 | H84 | O3 | 0,76(4) | 2,52(4) | 2,898(3) | 112(3) |
| O5 | H85 | O6 ⁱⁱ | 0,70(3) | 2,09(3) | 2,750(3) | 160(3) |
| O6 | H86 | O1 ⁱⁱ | 0,71(4) | 1,86(4) | 2,571(3) | 173(5) |
| N1 | H711 | O92 | 0,85(4) | 2,41(4) | 3,239(4) | 164(4) |
| N1 | H712 | O6 ⁱⁱⁱ | 0,78(4) | 2,50(4) | 3,097(4) | 134(3) |
| N1 | H712 | O1 ⁱⁱⁱ | 0,78(4) | 2,51(4) | 3,212(4) | 150(4) |
| N2 | H721 | O3 ^{iv} | 0,81(5) | 2,61(5) | 3,298(4) | 145(4) |
| N2 | H722 | O93 ⁱⁱⁱ | 0,68(4) | 2,52(4) | 3,169(5) | 160(5) |
| O91 | H911 | O2 ^v | 0,83(4) | 2,02(4) | 2,839(3) | 171(4) |
| O91 | H912 | O92 | 0,74(4) | 1,95(4) | 2,676(4) | 169(4) |
| O92 | H921 | O4 ^{vi} | 0,74(5) | 2,13(5) | 2,854(3) | 169(5) |
| O92 | H922 | O93 ^{vii} | 0,92(4) | 1,82(4) | 2,737(4) | 171(4) |
| O93 | H931 | O91 | 0,74(4) | 2,15(4) | 2,877(4) | 167(4) |
| O93 | H932 | O5 ^{vii} | 0,66(5) | 2,13(5) | 2,786(4) | 173(6) |

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - y, x, ¼ + z; ⁱⁱ -y, x, ¼ + z; ⁱⁱⁱ y, -x, -¼ + z; ^{iv} 1 - x, 1 - y, -½ + z; ^v y, 1 - x, -¼ + z; ^{vi} -y, x, -¾ + z; ^{vii} -x, 1 - y, -½ + z.

2.4.2 Zweikernige Komplexe mit vierfach deprotoniertem Inosit

Bei zweikernigen Komplexen mit Inositen, wobei jeweils zwei nebeneinander liegende Sauerstoffatome deprotoniert sind, sind bei *scyllo*-Inosit zwei verschiedene Koordinationsmuster möglich. Zum einen können vier nebeneinander liegende Sauerstoffatome deprotoniert werden und binden (**A**), zum anderen können die Diolato-Sauerstoffatome durch Hydroxylgruppen getrennt sein (**B**). Nur der Fall **B** wurde in Kristallen beobachtet. Bei *myo*-Inosit sind weitere Möglichkeiten auf Grund der axialen Hydroxylgruppe denkbar. Zumindest im Kristall wird ausschließlich die 1,3,4,6-Bis-diolato-Koordination gefunden (**C**).

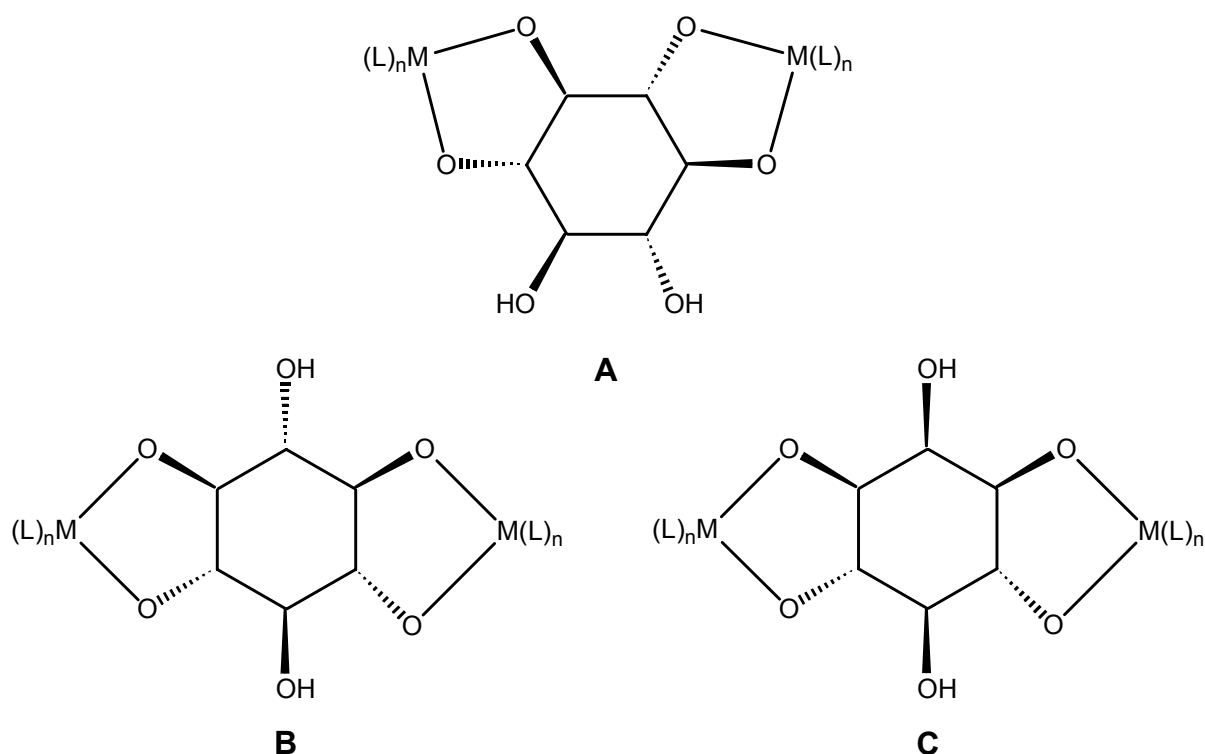


Abbildung 2.30: Mögliche Koordination zweier an eine 1,2-Diolatofunktion koordinierenden Metall-Hilfsligand-Fragmente an *scyllo*-Inosit (**A** und **B**) sowie die in Kristallen einzig gefundene Koordination des *myo*-Inosit mit zwei dieser Fragmente (**C**). M: Metallatom, L: Ligand (tren, en). $n = 1$ für tren, en; $n = 2$ für en.

2.4.2.1 Die Kristallstruktur von $[\{(tren)Cd\}_2(scyllo\text{-Ins}1,2,4,5H_4)] \cdot 25 H_2O$ (**16**)

Engt man eine Lösung aus Cd-tren und *scyllo*-Inosit im Verhältnis 2:1 über Kaliumhydroxid ein, kristallisieren nach mehrmaligem Eintrocknen und Aufnehmen in Wasser nach mehreren Monaten, dann aber innerhalb eines Tages farblose Kristalle sowohl von **16** als auch von **11** aus der fast eingetrockneten Mutterlauge. Die Struktur von $[\{(tren)Cd\}_2(scyllo\text{-Ins}1,2,4,5H_4)] \cdot 25 H_2O$ (**16**) wurde in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ gelöst. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit entspricht einer halben Formeleinheit. Das elektroneutrale Komplexmolekül wird durch Inversionssymmetrie vervollständigt, so dass zwei symmetrieeerzeugte Cd(tren)-Fragmente an die 1,2- und 4,5-Position an den Inosit-Sechstring, durch Hydroxyl-Gruppen getrennt, binden.

Cadmium bindet an eine 1,2-Diolato-Funktion des Inosits und an den vierzähligen tren-Hilfsliganden. Die Koordination kann als stark verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. O1 und O2 liegen den Stickstoffatomen N1 bzw. N2 mit einem Winkel am Cadmium von $160,11(6)^\circ$ bzw. $162,17(7)^\circ$ gegenüber. Der N3-Cd-N4-Winkel ist mit $126,02(9)^\circ$ ungünstiger, was wohl seine Ursache in der Größe des Kations (Ionenradius für Cd^{2+} mit Koordinationszahl 6: $1,09 \text{ \AA}^{[68]}$) und damit verbundenen sterischen Faktoren hat – der Hilfsligand umschließt das Kation nur schlecht. Die Cd-O-Abstände unterscheiden sich um etwa $0,1 \text{ \AA}$ und haben einen Mittelwert von $2,3010(16) \pm 0,0538 \text{ \AA}$; nur der Cd-O1-Abstand ist noch kürzer als die fast

identischen Cd-N-Abstände zu N2, N3 und N4 mit $2,349(2) \pm 0,007 \text{ \AA}$. Mit $2,527(3) \text{ \AA}$ ist der Abstand zum tertiären Stickstoff N1 wiederum signifikant länger. Der Inosit bindet mit einem Torsionswinkel von $-55,1(3)^\circ$ an Cadmium. Eine Analyse der Faltung des Chelatfünfrings (am Inosit) nach *Cremer* und *Pople* ergibt eine annähernde ${}^{\text{O}2}\text{T}_{\text{C}2}\text{-twist}$ -Konformation, der Inosit-Sechsring nimmt eine ideale all-äquatoriale Sessel-Konformation ein. Der tren-Ligand liegt auf Grund der Inversionssymmetrie des Komplexmoleküls als Konformerengemisch der $\delta\delta\delta$ - und der $\lambda\lambda\lambda$ -Konformation vor, der Inosit in δ - (am Cd mit $\delta\delta\delta$ -tren-Form) und symmetrierzeugter λ -Form.

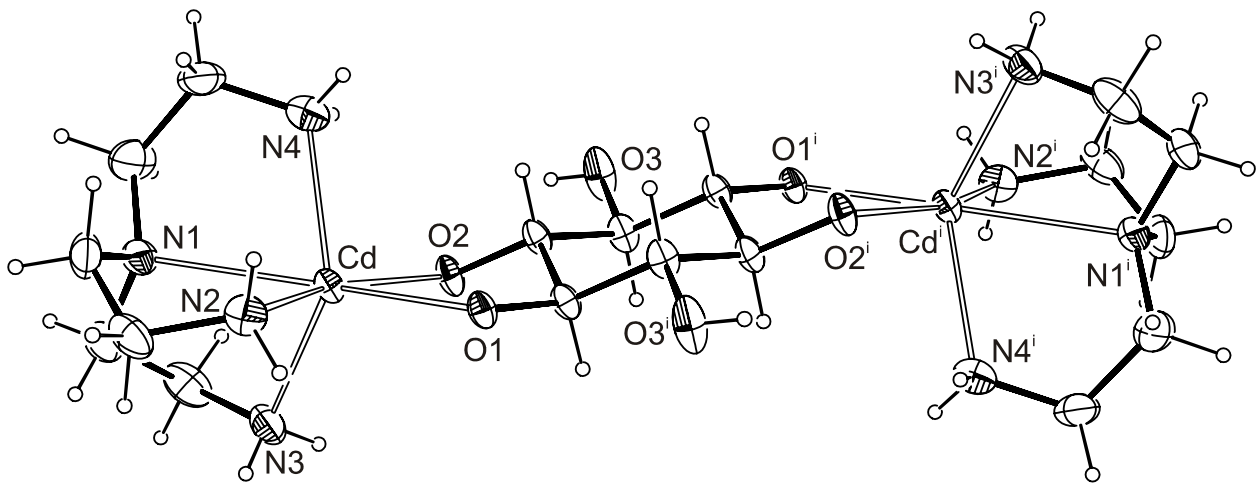


Abbildung 2.31: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in Kristallen von **16**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Cd-O1 2,2472(15); Cd-O2 2,3547(17); Cd-N1 2,527(2); Cd-N2 2,339(2); Cd-N3 2,353(2); Cd-N4 2,356(2); O1-Cd-O2 75,43(5); O1-Cd-N1 160,11(6); O1-Cd-N2 87,00(7); O1-Cd-N3 116,11(8); O1-Cd-N4 110,48(7); O2-Cd-N1 124,17(6); O2-Cd-N2 162,17(7); O2-Cd-N3 85,09(8); O2-Cd-N4 81,53(8); N1-Cd-N2 73,57(8); N1-Cd-N3 72,66(8); N1-Cd-N4 72,74(8); N2-Cd-N3 100,29(9); N2-Cd-N4 108,00(9); N3-Cd-N4 126,02(9). Torsionswinkel: O1-C1-C2-O2 $-55,1(3)^\circ$. Faltungsparameter^[55]: Cd-O1-C1-C2-O2: Q = 0,494(2) Å; $\varphi = 122,0(2)^\circ$. Symmetrieschlüssel: ${}^i \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$.

Im Kristall erkennt man in [010] gewellte Schichtbereiche mit abwechselnd aus der Ebene verkippten Komplexmolekülen, die nur durch Kristallwasser vermittelte Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind. Auch innerhalb der Schichten sind wiederum nur einzelne Komplex-Stränge in [101] über direkte Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft.

Alle Wasserstoffatome wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert, der Abstand von H922 und H981 an das jeweilige Trägeratom wurde auf $0,83(5) \text{ \AA}$ fixiert. Drei Kristallwassermoleküle liegen in spezieller Lage auf C_2 -Drehachsen, die auch die ungünstige Wechselwirkung zwischen den Kristallwassermolekülen mit O98 bedingt. An den fehlgeordneten Sauerstoffatomen eines Kristallwassers können gemeinsame Lagen für die Wasserstoffatome gefunden werden. Es wird eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung am Inosit gefunden, mit einer

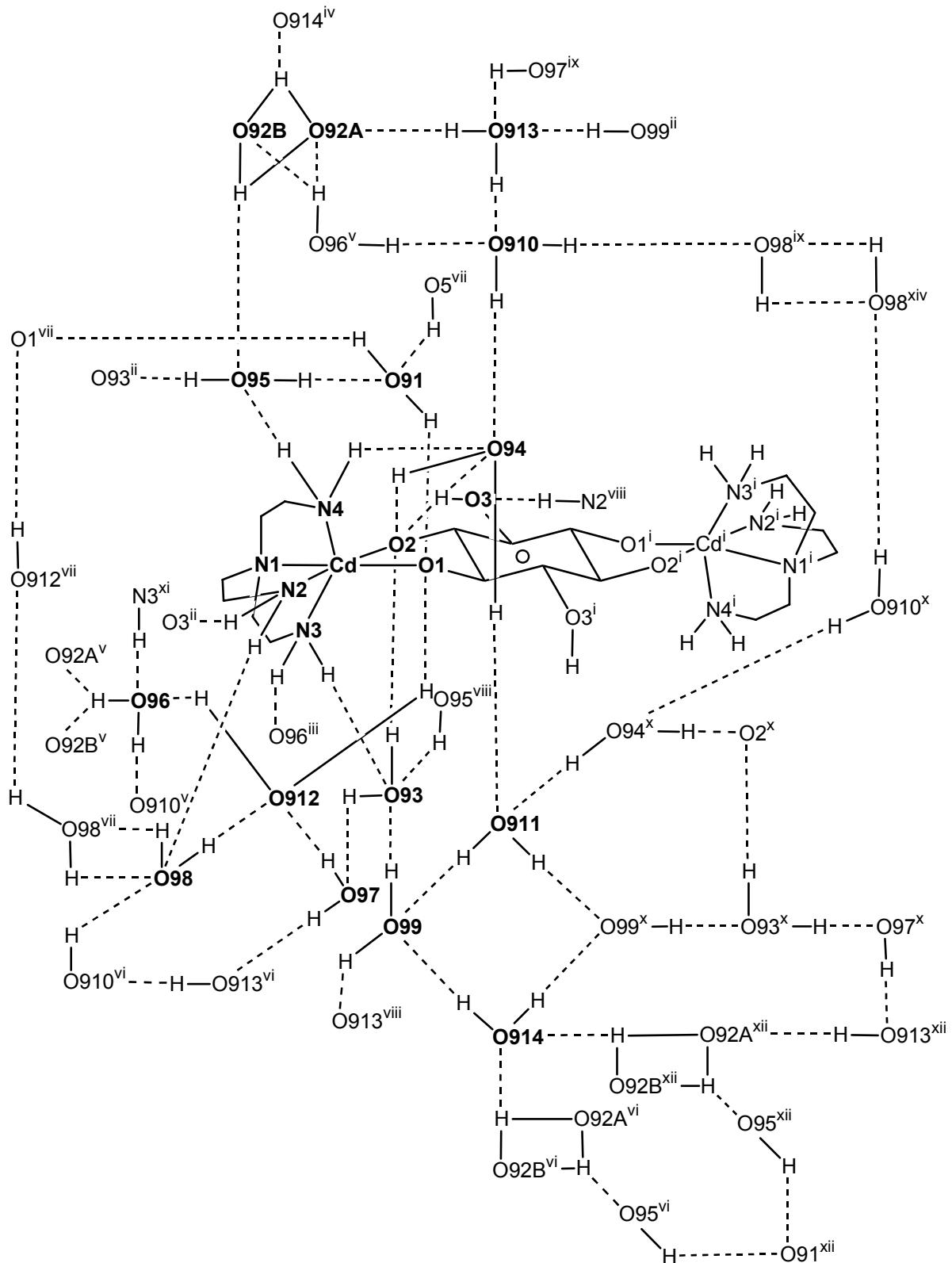


Abbildung 2.32: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **16**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Symmetriezentren liegen in der Mitte der Komplex-Anionen. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; ⁱⁱ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; ⁱⁱⁱ $x, -y, -\frac{1}{2} + z$; ^{iv} $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$; ^v $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$; ^{vi} $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{vii} $-x, y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{viii} $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; ^{ix} $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^x $1 - x, y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{xi} $x, -y, \frac{1}{2} + z$; ^{xii} $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$; ^{xiii} $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{xiv} $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$.

Tabelle 2.17: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **16**. Mit A und B werden fehlgeordnete Wasser-Sauerstoffatome bezeichnet. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Bei der Strukturverfeinerung wurde der Abstand von H922 und H981 an das jeweilige Trägeratom auf 0,83(5) Å fixiert. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H…A | D…A | D–H…A |
|------|------|---------------------|---------|---------|-----------|--------|
| O3 | H83 | O94 | 0,71(3) | 2,40(4) | 3,093(3) | 167(4) |
| O3 | H83 | O2 | 0,71(3) | 2,54(4) | 2,892(2) | 113(3) |
| N2 | H721 | O3 ⁱ | 0,84(4) | 2,29(4) | 3,074(3) | 155(3) |
| N2 | H722 | O98 | 0,91(4) | 2,52(4) | 3,301(4) | 143(3) |
| N3 | H731 | O96 ⁱⁱ | 0,82(4) | 2,47(4) | 3,196(3) | 148(3) |
| N3 | H732 | O93 | 0,87(4) | 2,52(4) | 3,348(4) | 159(3) |
| N4 | H741 | O94 | 0,87(4) | 2,47(4) | 3,297(4) | 161(3) |
| N4 | H742 | O95 | 0,82(3) | 2,17(4) | 2,980(3) | 171(3) |
| O91 | H91 | O1 | 0,88(3) | 1,77(3) | 2,657(2) | 175(3) |
| O92A | H921 | O95 | 0,69(4) | 2,16(4) | 2,653(4) | 129(5) |
| O92A | H922 | O914 ⁱⁱⁱ | 0,99(4) | 1,94(3) | 2,812(5) | 145(3) |
| O92B | H921 | O95 | 0,72(4) | 2,16(4) | 2,878(9)) | 171(4) |
| O92B | H922 | O914 ⁱⁱⁱ | 0,79(3) | 1,94(3) | 2,718(6) | 170(4) |
| O93 | H931 | O2 | 0,78(4) | 1,80(4) | 2,578(3) | 173(4) |
| O93 | H932 | O97 | 0,68(4) | 2,07(4) | 2,741(4) | 174(4) |
| O94 | H941 | O911 | 0,79(4) | 2,11(4) | 2,903(3) | 178(3) |
| O94 | H942 | O2 | 0,77(4) | 1,82(4) | 2,582(3) | 174(4) |
| O95 | H951 | O91 | 0,74(4) | 1,99(4) | 2,723(3) | 171(4) |
| O95 | H952 | O93 ⁱ | 0,78(4) | 2,00(4) | 2,777(4) | 172(4) |
| O96 | H961 | O92A ^{iv} | 0,77(4) | 2,09(4) | 2,826(4) | 160(4) |
| O96 | H961 | O92B ^{iv} | 0,77(4) | 1,97(4) | 2,746(6) | 179(4) |
| O96 | H962 | O910 ^{iv} | 0,74(4) | 2,24(4) | 2,792(3) | 132(4) |
| O97 | H971 | O913 ^v | 0,73(4) | 2,13(4) | 2,784(5) | 151(4) |
| O97 | H972 | O912 | 0,82(4) | 1,92(4) | 2,738(4) | 174(4) |
| O98 | H981 | O98 ^{vi} | 0,69(3) | 2,07(3) | 2,734(5) | 162(4) |
| O98 | H982 | O912 | 0,71(4) | 2,03(4) | 2,708(3) | 162(4) |
| O99 | H991 | O93 | 0,78(4) | 1,92(4) | 2,702(3) | 176(4) |
| O99 | H992 | O913 ^{vii} | 0,74(4) | 2,04(4) | 2,775(4) | 171(4) |
| O910 | H901 | O94 | 0,83(4) | 1,89(4) | 2,716(3) | 176(4) |
| O910 | H902 | O98 ^{viii} | 0,51(4) | 2,30(4) | 2,785(3) | 159(7) |
| O911 | H911 | O99 | 0,73(3) | 2,08(3) | 2,794(3) | 167(4) |
| O912 | H923 | O1 | 0,88(4) | 1,70(4) | 2,573(3) | 170(3) |
| O912 | H924 | O96 | 0,63(4) | 2,17(4) | 2,788(3) | 164(5) |
| O913 | H933 | O910 | 0,66(4) | 2,16(4) | 2,802(4) | 164(5) |
| O913 | H934 | O92A | 0,68(4) | 2,06(4) | 2,734(7) | 171(5) |
| O914 | H914 | O99 | 0,82(3) | 1,97(3) | 2,783(3) | 172(3) |

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

deutlich schwächeren intramolekularen Komponente. Das Donor:Akzeptor-Verhältnis beträgt 32:31, jedoch werden die Wasserstoffatome nicht gleichmäßig in das Wasserstoffbrückenbindungssystem eingebaut. Es gibt vier dreifache Akzeptoren und zwei Sauerstoffatome, die nur eine Akzeptor-Funktion gebrauchen. Die Verknüpfung der Komplexmoleküle erfolgt fast ausschließlich durch das reichlich vorhandene Kristallwasser, nur eine direkte Verknüpfung erfolgt ausgehend vom Zweitligand. Durch diese Verknüpfung werden abwechselnd durch Drehung an einer C_2 -Drehachse erzeugte Komplexmoleküle in unendlichen Strängen entlang [101] verbunden. Ein durchaus umfangreiches dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem kann formuliert werden, das in Abb. 2.32 schematisch dargestellt wird. Es ist geprägt von kondensierten homo- wie antidromen Wasserstoffbrückenbindungs-Ringen. Tabelle 2.17 listet die Daten für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **16** auf.

2.4.2.2 Untersuchungen mit Ni-tren und die Kristallstrukturen von $[\{(tren)Ni\}_2(scyllo-Ins1,2,4,5H_4)] \cdot 15 H_2O$ (**17**) und $[\{(tren)Ni\}_2(myo-Ins1,3,4,6H_4)] \cdot 14,79 H_2O$ (**18**)

Für Nickel konnte lange Zeit nicht der Beweis für eine biologische Funktion erbracht werden. Mittlerweile wurden einige nickelhaltige Enzyme z.B. Ureasen oder Hydrogenasen in Pflanzen und Mikroorganismen nachgewiesen.^[42d] Motivation zu Untersuchungen zur Komplexchemie des zweiwertigen Nickels mit Polyolen ist aber vor allem die Entdeckung, dass Ni-tren, eine tiefblaue wässrige Lösung mit der Hauptkomponente $[(tren)Ni(OH)_2]$, in der Lage ist, Cellulose koordinierend aufzulösen.^[108] In einem patentierten Verfahren wird Ni-tren zur Abtrennung der Hemicellulosen aus hemicellulosehaltiger Biomasse angewendet.^[109] Unter Verwendung von Ni-tren ist auch eine vollständige Carboxymethylierung der Cellulose möglich.^[110] Im niedermolekularen Bereich konnten elektroneutrale $Ni(L)$ -Komplexe ($L = tren, me_3tren$ (2,2',2''-Tris(monomethylamino)triethylamin)) mit Diolen, Polyolen, Glycosiden, Disacchariden sowie mit α -Cyclodextrin und dem Nucleosid Cytidin als Modellverbindungen synthetisiert und kristallisiert werden.^[111, 112, 113] UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen der Lösungsspezies in den Systemen Ni/tren und Ni/tren/Anhydroerythrit wurden durchgeführt.^[113] Auch homoleptische Nickel(II)-komplexe mit Anhydroerythrit und Cyclodextrin wurden charakterisiert.^[62, 112]

Die Kristallstruktur von $[\{(tren)Ni\}_2(scyllo-Ins1,2,4,5H_4)] \cdot 15 H_2O$ (**17**)

Engt man eine Lösung aus Ni-tren und *scyllo*-Inosit im Verhältnis 2,5:1 am Rotationsverdampfer auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein, so kristallisieren bei 4 °C nach etwa einem Tag blaue Kristalle von $[\{(tren)Ni\}_2(scyllo-Ins1,2,4,5H_4)] \cdot 15 H_2O$ (**17**). Die Strukturlösung von **17** erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit, wovon sich in der Elementarzelle vier befinden. Der Inosit ist im elektroneutralen Komplex fehlgeordnet, wobei die häufigere Variante zu 83,5 % vorliegt und in Abb. 2.23 dargestellt ist. Die zweite Inositvariante wird erzeugt, in dem der Inosit an seiner C_3 -Achse

um 60° gedreht und anschließend an der C_2 -Achse, die die Bindungen der neuen Diolato-Kohlenstoffatome (zweite Variante) halbiert, so weit verkippt, dass sich die Ligator-O-Atome sowie C2 und C5 wieder auf den ursprünglichen Lagen befinden. Alle anderen Inosit-Atome werden in zwei Lagen gesplittet; die Ni(tren)-Fragmente bleiben unverändert.

Zwei symmetrieunabhängige Nickel(II)-Ionen binden verzerrt oktaedrisch (Ni1: $\sigma_{90} = 6,79^\circ$; Ni2: $\sigma_{90} = 6,87^\circ$) über eine 1,2-Diolato-Funktion an die 1,2- bzw. 4,5-Position des Inosits und an den vierzähligen tren-Hilfsliganden. Die Ni-O-Abstände sind im Mittel etwas kürzer als die Ni-N-Abstände ($\bar{d}_{NiO} = 2,0685(16) \pm 0,0407 \text{ \AA}$; $\bar{d}_{NiN} = 2,128(2) \pm 0,021 \text{ \AA}$).

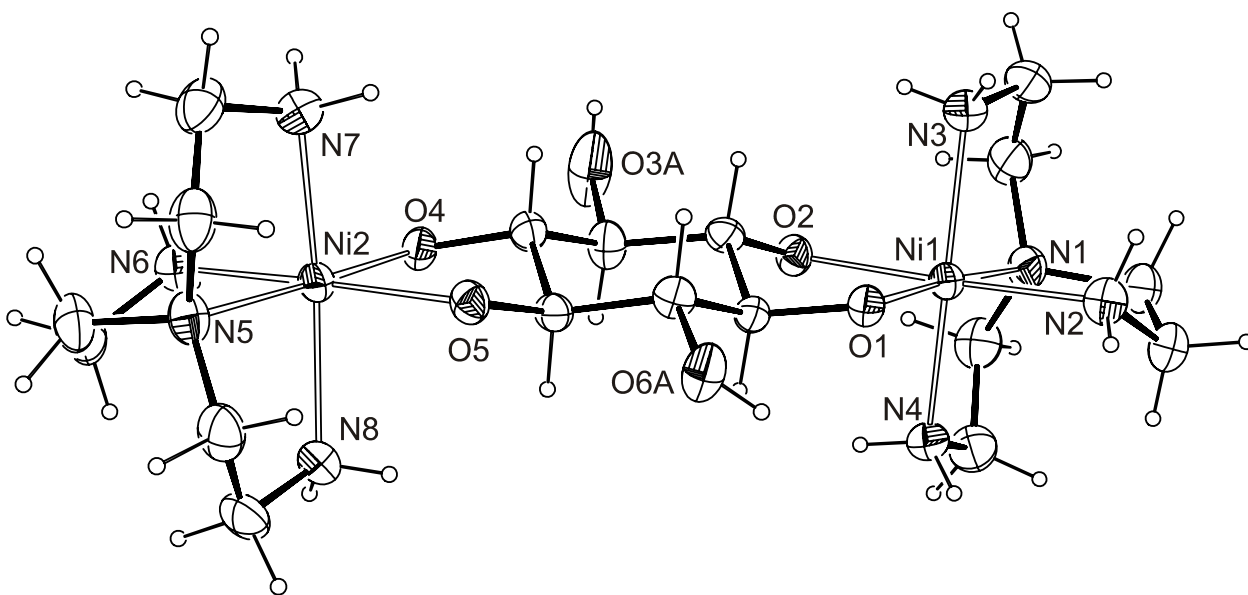


Abbildung 2.33: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in Kristallen von **17**. Der *scyllo*-Inosit ist an den Diolato-Kohlenstoffatomen sowie an den Sauerstoffatomen O3 und O6 fehlgeordnet, es wird ausschließlich die häufigere (zu 83,5 %) Variante A dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Ni1-O1 2,0527(15); Ni1-O2 2,0789(15); Ni1-N1 2,112(2); Ni1-N2 2,099(2); Ni1-N3 2,135(2); Ni1-N4 2,157(2); Ni2-O4 2,0153(16); Ni2-O5 2,1271(16); Ni2-N5 2,111(2); Ni2-N6 2,113(2); Ni2-N7 2,141(2); Ni2-N8 2,157(2); O1-Ni1-O2 83,62(6); O1-Ni1-N1 176,32(7); O1-Ni1-N2 95,64(9); O1-Ni1-N3 100,83(8); O1-Ni1-N4 96,16(8); O2-Ni1-N2 177,35(9); O2-Ni1-N1 98,14(7); O2-Ni1-N3 87,00(9); O2-Ni1-N4 86,18(8); N1-Ni1-N2 82,74(9); N1-Ni1-N3 82,53(9); N1-Ni1-N4 80,76(8); N2-Ni1-N3 90,65(11); N2-Ni1-N4 96,43(10); N3-Ni1-N4 160,85(10); O4-Ni2-O5 83,99(6); O4-Ni2-N5 174,95(7); O4-Ni2-N6 92,54(8); O4-Ni2-N7 97,53(8); O4-Ni2-N8 99,49(8); O5-Ni2-N5 101,06(7); O5-Ni2-N6 175,77(8); O5-Ni2-N7 89,55(8); O5-Ni2-N8 84,09(8); N5-Ni2-N6 82,41(9); N5-Ni2-N7 82,90(9); N5-Ni2-N8 80,88(8); N6-Ni2-N7 93,31(10); N6-Ni2-N8 94,12(10); N7-Ni2-N8 161,08(9). Torsionswinkel ($^\circ$): O1-C1A-C2A-O2 54,6(4); O1-C1B-C2B-O2 $-51(2)$; O4-C4A-C5A-O5 $-54,3(4)$; O4-C4B-C5B-O5 55(2). Faltungsparameter^[55]: Ni-O1-C1A-C2A-O2: $Q = 0,4305(39) \text{ \AA}$; $\varphi = 274,8(3)^\circ$; Ni-O1-C1B-C2B-O2: $Q = 0,4089(175) \text{ \AA}$; $\varphi = 87,8(11)^\circ$; Ni-O4-C4A-C5A-O5: $Q = 0,4309(29) \text{ \AA}$; $\varphi = 94,3(2)^\circ$; Ni-O4-C4B-C5B-O5: $Q = 0,4092(154) \text{ \AA}$; $\varphi = 263,8(10)^\circ$.

Der Inosit bindet mit Torsionswinkeln von $54,6(4)^\circ$ und $-54,3(4)^\circ$ in der häufigeren Variante bzw. $-51(2)^\circ$ und $55(2)^\circ$ für die seltenere Lage an die Ni(tren)-Fragmente. Eine Analyse der Faltung der Chelatfünfringe (am Inosit) nach *Cremer* und *Pople* ergibt im

häufigeren Fall der Fehlordnung am Ni1 annähernd eine $^{C2A}T_{C1A}$ - und am Ni2 eine $^{C4A}T_{C5A}$ -*twist*-Konformation (im selteneren Fall: $^{C1B}T_{C2B}$ -*twist*-Konformation am Ni1 und eine Konformation zwischen $^{C5B}T_{C4B}$ und E_{C4B} am Ni2). Der fehlgeordnete Inosit-Sechsring nimmt in beiden Fällen eine leicht verzerrte all-äquatoriale Sessel-Konformation ein. Der tren-Ligand liegt im Komplex an beiden Nickel-Atomen als $\lambda\lambda\delta$ -Konformer vor, im Kristall auf Grund der zentrosymmetrischen Raumgruppe als Gemisch mit dem zweifachen $\delta\delta\lambda$ -tren-Ringkonformer. Die häufigere Inosit-Variante bindet am Ni1 in der δ - und am Ni2 in der λ -Form, umgekehrt in der selteneren Version. Mit den durch Inversion hervorgehenden Isomeren liegen im Kristall vier isomere Spezies vor, wovon je zwei durch Inversion und durch Fehlordnung hervorgehen.

Die Struktur zeigt in [100] schichtartige Bereiche aus abwechselnd aus der Ebene verkippten Komplexmolekülen. Dazwischen sind Bereiche, in denen sich hauptsächlich Kristallwassermoleküle befinden.

Alle Wasserstoffatome des Kristallwassers konnten in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden, einzig der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen am O95 wurde auf 1,40(1) Å festgehalten. Die Lagen der Wasserstoffatome am Inosit wurden berechnet. Ein umfangreiches dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem kann formuliert werden. Für die fehlgeordneten Inosit-Sauerstoffatome werden lange O-O-Abstände gefunden ($> 3,1$ Å) mit günstigen Winkeln am jeweiligen O6. Eine direkte Verbindung unter den Komplexmolekülen gibt es nicht. Bis auf eine Donorstelle am Inosit und zwei an den Hilfsliganden konnte allen Donoren eine Bindung zugeordnet werden. Alle gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen haben eine – meist schwächere – Bindung zu den fehlgeordneten Inosit-Sauerstoffatomen. Umgekehrt binden nur zwei Wasserstoffatome unverzweigt an diese Atome. Die Einbindung in das Wasserstoffbrückenbindungssystem kann also als relativ schwach angesehen werden, vielleicht ein Grund für die gefundene Fehlordnung. Sechs Kristallwassermoleküle sind dreifache Akzeptoren, fünf Sauerstoffatome, davon die beiden fehlgeordneten am Inosit der Variante B, dienen lediglich als einfacher Akzeptor. Eine tabellarische Übersicht hierzu gibt Tabelle 6.16 im Anhang.

Die Kristallstruktur von $[\{(tren)Ni\}_2(myo-Ins1,3,4,6H_4)] \cdot 14,79 H_2O$ (**18**)

Aus der am Rotationsverdampfer auf etwa die Hälfte eingeeengten sirupartigen dunkelblauen Lösung aus Ni-tren und *myo*-Inosit im Verhältnis 2,5:1 kristallisieren bei 4 °C nach etwa einem Tag blaue Kristalle von $[\{(tren)Ni\}_2(myo-Ins1,3,4,6H_4)] \cdot 14,79 H_2O$ (**18**). Die Kristallstruktur von **18** wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst. Die Elementarzelle beinhaltet vier Formeleinheiten; eine Formeleinheit ist gleich der asymmetrischen Einheit. Der elektroneutrale Komplex ist am Inosit mehrfach fehlgeordnet. Neben der Fehlordnung des nicht komplexierenden axialen Sauerstoffatoms findet sich die gleiche Verdrehung des Inositrings wie in **17**, so dass der Sauerstoff an den nicht fehlgeordneten Kohlenstoffatomen C2 und C5 auf vier Lagen verteilt wird. Die Fehlordnung des Inositrings bedingt, dass die Kohlenstoffatome C1, C3, C4, und C6 auf zwei Lagen gesplittet werden, deren Besetzung zu 61,5 % und 38,5 % verfeinert wird. Die

häufigste Hydroxylgruppen-Lage wird zu 41,4 % eingenommen und ist in Abb. 2.34 gezeigt. Ein Kristallwassermolekül wurde fehlgeordnet und ein weiteres auf Grund eines zu nahen Kontakts zu einem fehlgeordneten Inosit-Sauerstoff unterbesetzt. Bis auf die unterschiedliche Fehlordnung sind die Lagen der Nichtwasserstoffatome mit **17** gleich, auch die Zellkonstanten sind nahezu identisch.

Das elektroneutrale Molekül besitzt zwei symmetrieunabhängige Nickel(II)-Ionen, die verzerrt oktaedrisch (Ni1: $\sigma_{90} = 6,73^\circ$; Ni2: $\sigma_{90} = 6,94^\circ$) je viermal an den Hilfsliganden tren und je zweimal an die Sauerstoffatome einer *trans*-1,2-Diolato-Funktion des *myo*-Inosits binden, so dass dieser an den 1,6- bzw. 3,4-Positionen an Nickel koordiniert. Die mittleren Ni-O-Abstände sind auch hier geringfügig kürzer als die Ni-N-Abstände ($\bar{d}_{\text{NiO}} = 2,0648(17) \pm 0,0459 \text{ \AA}$; $\bar{d}_{\text{NiN}} = 2,127(2) \pm 0,019 \text{ \AA}$). Die Beobachtung, dass der Ni-O-Abstand des zum tertiären Stickstoff *trans*-ständigen Sauerstoffatoms meist etwas kürzer ist als die zweite Ni-O-Bindung,^[113]

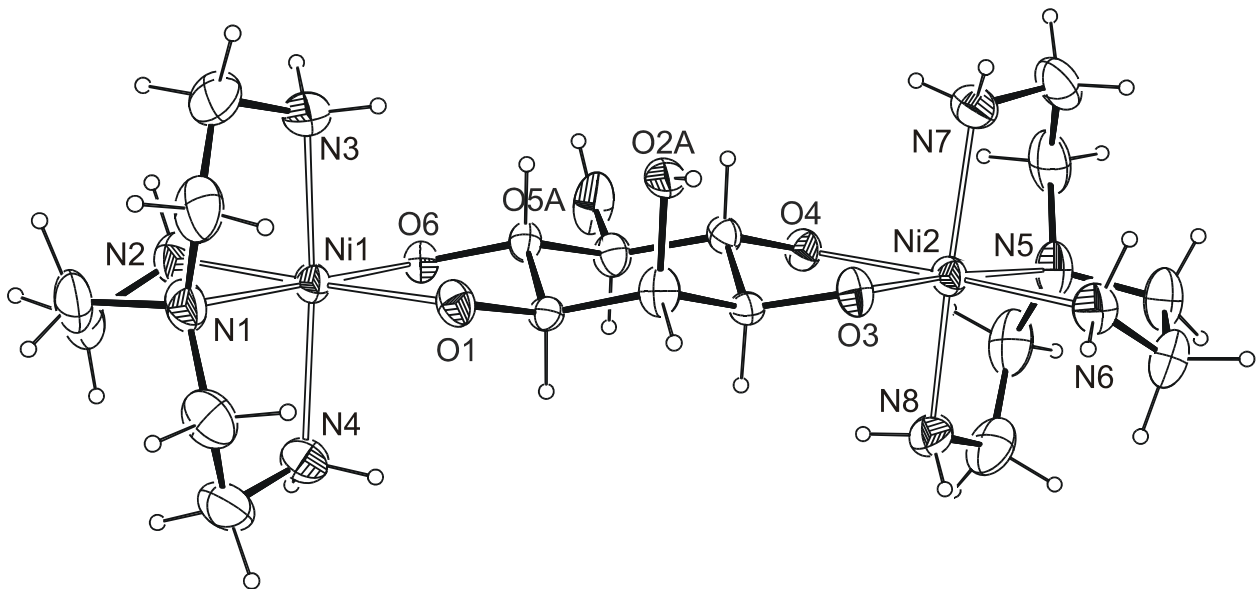


Abbildung 2.34: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in Kristallen von **18**. *myo*-Inosit ist an den Diolato-Kohlenstoffatomen sowie an den Sauerstoffatomen O2 und O5 fehlgeordnet, es wird ausschließlich die häufigste (zu 43,8 %) Variante A dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Ni1-O1 2,0842(17); Ni1-O6 2,0406(17); Ni1-N1 2,116(2); Ni1-N2 2,098(3); Ni1-N3 2,136(2); Ni1-N4 2,153(2); Ni2-O3 2,0062(17); Ni2-O4 2,1283(17); Ni2-N5 2,114(2); Ni2-N6 2,110(2); Ni2-N7 2,137(2); Ni2-N8 2,154(2); O1-Ni1-O6 83,86(6); O1-Ni1-N1 98,82(8); O1-Ni1-N2 177,99(9); O1-Ni1-N3 87,12(9); O1-Ni1-N4 85,40(9); O6-Ni1-N1 177,31(8); O6-Ni2-N6 94,69(9); O6-Ni1-N3 97,96(9); O6-Ni1-N4 98,97(9); N1-Ni1-N2 82,63(10); N1-Ni1-N3 82,45(10); N1-Ni1-N4 81,08(10); N2-Ni1-N3 91,71(12); N2-Ni1-N4 96,21(11); N3-Ni1-N4 160,62(11); O3-Ni2-O4 84,13(7); O3-Ni2-N5 174,21(8); O3-Ni2-N6 92,39(9); O3-Ni2-N7 99,65(9); O3-Ni2-N8 97,44(9); O4-Ni2-N5 101,20(8); O4-Ni2-N6 176,28(9); O4-Ni2-N7 88,71(9); O4-Ni2-N8 84,19(9); N5-Ni2-N6 82,23(9); N5-Ni2-N7 82,85(10); N5-Ni2-N8 80,98(10); N6-Ni2-N7 93,18(10); N6-Ni2-N8 94,99(10); N7-Ni2-N8 160,71(11). Torsionswinkel (°): O1-C1A-C6A-O6 -51,2(9); O1-C1B-C6B-O6 54,4(17); O3-C3A-C4A-O4 53,2(9); O3-C3B-C4B-O4 -52,7(17). Faltungsparameter^[55]: Ni1-O1-C1A-C6A-O6: Q = 0,406(6) Å; $\varphi = 94,1(4)^\circ$; Ni1-O1-C1B-C6B-O6: Q = 0,426(11) Å; $\varphi = 263,5(7)^\circ$; Ni2-O3-C3A-C4A-O4: Q = 0,415(6) Å; $\varphi = 266,6(4)^\circ$; Ni2-O3-C3B-C4B-O5: Q = 0,415(11) Å; $\varphi = 91,8(7)^\circ$.

bestätigt sich sowohl hier als auch in **17**. Die Unterschiede sind aber zum Teil gering. Der Inosit bindet in der häufigeren Sechsring-Lage mit Torsionswinkeln von $-51,2(9)^\circ$ an Ni1 und $53,2(9)^\circ$ an Ni2. Für den selteneren Fall werden als entsprechende Werte $54,4(17)^\circ$ und $-52,7(17)^\circ$ gefunden. Die Chelatfünfringe (am Inosit) liegen nach einer Konformationsanalyse im häufigeren Fall der Inositring-Fehlordnung am Ni1 annähernd in ${}^{C1A}T_{C6A}$ - und am Ni2 in ${}^{C4A}T_{C3A}$ -*twist*-Konformation vor. Im anderen Fall findet man am Ni1 eine zwischen ${}^{C6B}T_{C1B}$ und E_{C1B} liegende Konformation und am Ni2 eine ${}^{C3B}T_{C4B}$ -*twist*-Konformation. Der fehlgeordnete Inosit-Sechsring nimmt in beiden Fällen eine leicht verzerrte all-äquatoriale Sessel-Konformation ein. Im Komplex findet man am tren-Ligand an beiden Nickel-Atomen das $\lambda\lambda\delta$ -Konformer. Im Kristall findet man auf Grund der zentrosymmetrischen Raumgruppe ein 1:1-Gemisch mit jenem Komplex, bei dem am tren zweimal das $\delta\delta\lambda$ -Konformer vorliegt. Die häufigere Inosit-Variante bindet am Ni1 in der λ - und am Ni2 in der δ -Form, umgekehrt in der selteneren Version. Unter Berücksichtigung der zentrosymmetrischen Raumgruppe liegen acht Isomere im Kristall vor. Vier Isomere entstehen durch Fehlordnung am Inositring und der axialen Hydroxylgruppe, deren Anzahl durch Inversionssymmetrie verdoppelt wird.

Abgesehen von den zusätzlichen Varianten auf Grund der axialen Hydroxylgruppe sind die Komplexmoleküle bis auf Nuancen in der Geometrie und den relativen Häufigkeiten der einzelnen Sechsring-Lagen identisch. Die Anordnung der Moleküle im Kristall ist ebenfalls analog der in **17**.

Alle Wasserstoffatome des Kristallwassers werden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert, es wurden jedoch einige Einschränkungen bezüglich der Abstände zum Trägeratom und der H-H-Abstände am gleichen Kristallwassermolekül gemacht. Die Lagen der Wasserstoffatome am Inosit wurden berechnet. Eine Kristallwasserlage wurde auf Grund eines zu nahen Kontaktes zu einem fehlgeordneten Sauerstoffatom unterbesetzt. Obwohl die Verhältnisse auf Grund der vierfachen Inosit-Fehlordnung und der Fehlordnung eines Kristallwassers – mit gemeinsamen Wasserstofflagen – komplizierter werden, kann dennoch ein umfangreiches dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem beobachtet werden, das weitgehend mit dem in **17** identisch ist. Die Komplexe sind ausschließlich über durch Kristallwasser vermittelte Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Eine schwache intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung, die von einem fehlgeordneten Inosit-Sauerstoffatom ausgeht, wird beobachtet. Die Einbindung des Inosits in das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist etwas besser als in **17**. So können von einigen fehlgeordneten Inosit-Atomen ausgehende Wasserstoffbrückenbindungen mit etwas günstigeren Winkeln und Abständen gefunden werden. Von drei fehlgeordneten Atomen gehen gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen aus, ein Sauerstoffatom besitzt keinen geeigneten Kontakt. Ebenso wie bei **17** bleiben zwei Hilfsligand-Wasserstoffatome ungenutzt. Alle anderen Donor-Atome werden in das Wasserstoffbrückenbindungssystem eingebaut. An allen gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen ist auch hier eine schwächere Komponente stets zu einem oder zwei fehlgeordneten Inosit-O-Atomen, nur zwei Bindungen an fehlgeordnete Inosit-Sauerstoffatome erfolgen ohne Gabelung. Sauerstoffatome dienen als ein- (in erster Linie bei den

verschiedenen O2- und O5-Varianten), zwei- oder dreifacher Akzeptor. Nur ein Atom, das wegen der Fehlordnung unterbesetzt ist, wird nicht als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor genutzt. Ein Kristallwassermolekül ist dreifacher Akzeptor und hat eine weitere Bindung von einer Inosit-Variante. Eine Liste der gefundenen Wasserstoffbrückenbindungen findet man in Tabelle 6.17 im Anhang.

Die beiden Strukturen **17** und **18** sind nur geringfügig unterschiedlich und zeichnen sich durch die Fehlordnung am Inosit aus. Der Inosit ist in beiden Fällen eher schwach in das Wasserstoffbrückenbindungssystem integriert. Somit sind die strukturbestimmenden Anteile im umfangreichen Wasserstoffbrückenbindungssystem zu sehen, in welches das Komplexmolekül relativ frei, was die Anordnung des Inosits angeht, eingebaut wird.

2.4.2.3 Die Kristallstruktur von $[(\text{en})_2\text{Co}]_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_4)]\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**19**)

Setzt man *scyllo*-Inosit, *trans*-Dichloro-bis(ethylendiamin)-cobalt(III)-chlorid und Natriumhydroxid im Verhältnis 1:1:6 mit Aktivkohle bei Raumtemperatur um und entfernt anschließend die Aktivkohle, so kristallisieren bei 4 °C nach einigen Monaten kleine rotviolette Kristalle von $[(\text{en})_2\text{Co}]_2(\text{scyllo-Ins1,2,4,5H}_4)]\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**19**). Die Strukturlösung von **19** erfolgte in der monoklinen Raumgruppe *I2/a*, einer alternativen Aufstellung von *C2/c*. In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer halben Formeleinheit. Das zweifach positiv geladene Komplex-Kation ist zentrosymmetrisch.

Im Komplex binden zwei symmetrieeerzeugte Cobalt(III)-Ionen jeweils an eine 1,2-Diolato-Funktion des Inosits und an je zwei zweizählige en-Hilfsliganden unter Ausbildung einer wenig verzerrten oktaedrischen ($\sigma_{90} = 2,82^\circ$) Umgebung. Dabei koordiniert der Inosit-Sechsring in 1,2- und 4,5-Position an Cobalt mit einem mittleren Co-O-Abstand von $1,9153(17) \pm 0,0123 \text{ \AA}$. Der mittlere Co-N-Abstand ist mit $1,965(2) \pm 0,011 \text{ \AA}$ marginal länger. Die Torsionswinkel betragen zum Inosit $-53,6(3)^\circ$ und zu den en-Liganden $-52,0(3)^\circ$ und $-48,0(4)^\circ$. Die drei zweizähligen Liganden nehmen am Cobalt eine Δ -Konfiguration ein, die Chelatfünfringe zeigen eine $\lambda, \lambda, \lambda$ -Ringkonformation, am symmetrieeerzeugten Co-Atom liegt entsprechend die $\Lambda, \delta, \delta, \delta$ -Form vor. Im Kristall liegt ein einheitliches Komplex-Konformer vor. Eine Konformationsanalyse nach *Cremer* und *Pople* der Chelatfünfringe zeigt am Inosit eine wenig abweichende ${}^{\text{C}1}\text{E}$ -Briefumschlag-Konformation und am Ethylendiamin eine exakte ${}^{\text{C}4}\text{E}$ -Briefumschlag- sowie eine leicht verzerrte ${}^{\text{C}6}\text{TC}_7\text{-twist}$ -Form am zweiten Hilfsliganden. Der Inosit-Sechsring nimmt eine ideale all-äquatoriale Sessel-Konformation mit einer Faltungsamplitude von $0,560(3) \text{ \AA}$ ein.

Die zur Erreichung der Elektroneutralität vorhandenen Chlorid-Ionen dienen als Wasserstoff-Akzeptor für ein Wassermolekül ($d_{\text{ClO}} = 3,206(3) \text{ \AA}$) und vier Amin-Funktionen von vier verschiedenen en-Hilfsliganden zweier Komplex-Einheiten im Abstand zwischen $3,288(3) \text{ \AA}$ und $3,423(3) \text{ \AA}$ und verknüpfen so die Komplexe zu elektroneutralen Strängen entlang $[1\bar{1}1]$. Je zwei inversionssymmetrische Chlorid-Ionen sind über zwei Stickstoffatome verbunden.

Die Bedingungen, unter denen wie in **19** zwei Co(L)-Fragmente (L = en₂, tren) an den Inosit binden, sind nicht ganz eindeutig vorherzusagen und können NMR-spektroskopisch auf Grund einer großen Signalzahl nur schwer bestimmt werden. Die Mutterlösungen von **12** und **13** zeigen aber noch freien Inosit, ebenso die Reaktionslösung für **24**. Eine Aussage zur Mutterlösung von **14** ist nicht sicher möglich, es liegen aber scharfe Signale im Signalbereich des freien Inosits, während beim Ansatz zu **19** kein Inositsignal mehr zu sehen ist. Es liegt also nahe, die Reaktionszeit oder den CoL-Edukt-Anteil so zu erhöhen, um zumindest den Inosit-Anteil quantitativ umzusetzen. Der Vergleich zwischen **19** und **14** zeigt, dass Raumtemperatur für die Umsetzungen zum doppelt koordinierten Inosit ausreicht. Das Basenverhältnis, die Konzentration oder die Art der Base scheinen keine Rolle zu spielen.

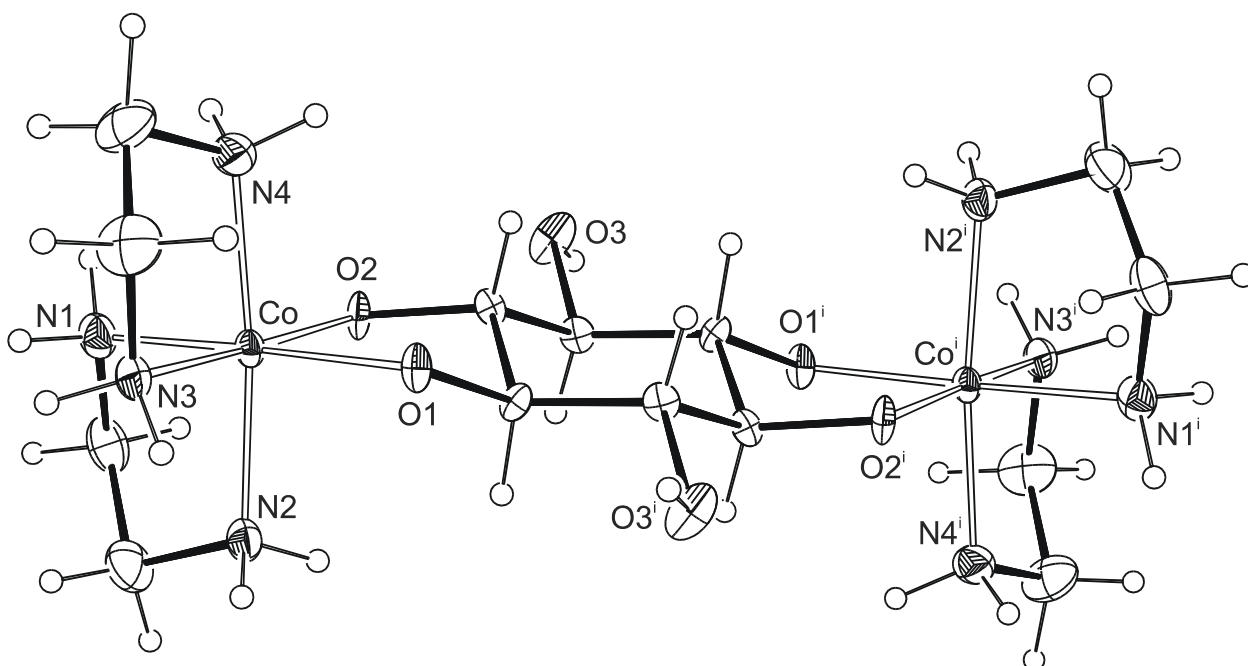


Abbildung 2.35: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Kations in Kristallen von **19**. Die Ellipsoide entsprechen 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Co-O1 1,9276(17); Co-O2 1,9030(16); Co-N1 1,954(2); Co-N2 1,969(2); Co-N3 1,980(2); Co-N4 1,956(2); O1-Co-O2 87,13(7); O1-Co-N1 174,83(9); O1-Co-N2 92,46(10); O1-Co-N3 90,57(9); O1-Co-N4 92,60(11); O2-Co-N1 88,47(9); O2-Co-N2 91,36(10); O2-Co-N3 176,56(10); O2-Co-N4 92,26(10); N1-Co-N2 84,95(11); N1-Co-N3 93,95(11); N1-Co-N4 90,26(13); N2-Co-N3 91,29(10); N2-Co-N4 173,91(11); N3-Co-N4 85,29(10). Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2 -53,6(3); N1-C4-C5-N2 -52,0(3); N3-C6-C7-N4 -48,0(4). Faltungsparameter^[55]: Co-O1-C1-C2-O2: Q = 0,457(2) Å; φ = 74,9(2)°; Co-N1-C4-C5-N2: Q = 0,467(3) Å; φ = 72,0(3)°; Co-N3-C6-C7-N4: Q = 0,408(3) Å; φ = 86,3(3)°. Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, -y, 2 - z.

Alle Wasserstoffatome konnten in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und ohne Einschränkungen verfeinert werden. Alle sechzehn Donor-Funktionen finden in einem Wasserstoffbrückenbindungssystem Verwendung. Eine gegabelte Bindung ausgehend vom Kristallwasser hat einen eindeutig bevorzugten Anteil, während eine Gabelung ausgehend vom Hilfs-

liganden in etwa gleich starke Bindungen hat. Fünf Wasserstoffatome binden zum Chlorid-Ion, das Inosit-Sauerstoffatom O83 ist dreifacher Akzeptor – auch von der schwachen Komponente der verzweigten Bindung. Ein Alkoxo-Sauerstoff fungiert als einfaches Akzeptor-Atom. Die Verknüpfung der Komplexe erfolgt über Chlorid-Ionen, direkte Wasserstoffbrückenbindungen vom Inosit und vom en-Liganden, hauptsächlich aber vermittelt durch das Kristallwasser über Wasserstoffbrückenbindungen. Das in spezieller Lage auf einer C_2 -Drehachse befindliche Sauerstoffatom O91 verbindet die zweifach antikooperativen Wasserstoffbrückenbindungs-Vier- ringe (O93...O94...O93...O94) zu unendlichen zentrosymmetrischen Reihen in [100]. Diese Vierringe befinden sich in [010] zwischen den Inosit-Einheiten. O94 verbindet dabei über Bindungen an den tren-Liganden zwei Komplex-Ionen in Richtung der y -Achse. Das von diesen Strängen isolierte Kristallwassermolekül mit O92 verbindet „eigenständig“ zwei Komplex- Einheiten miteinander, ein Kontakt erfolgt zum Chlorid. Eine schematische Darstellung gibt Abb. 2.36 wieder, eine Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.18 zu finden.

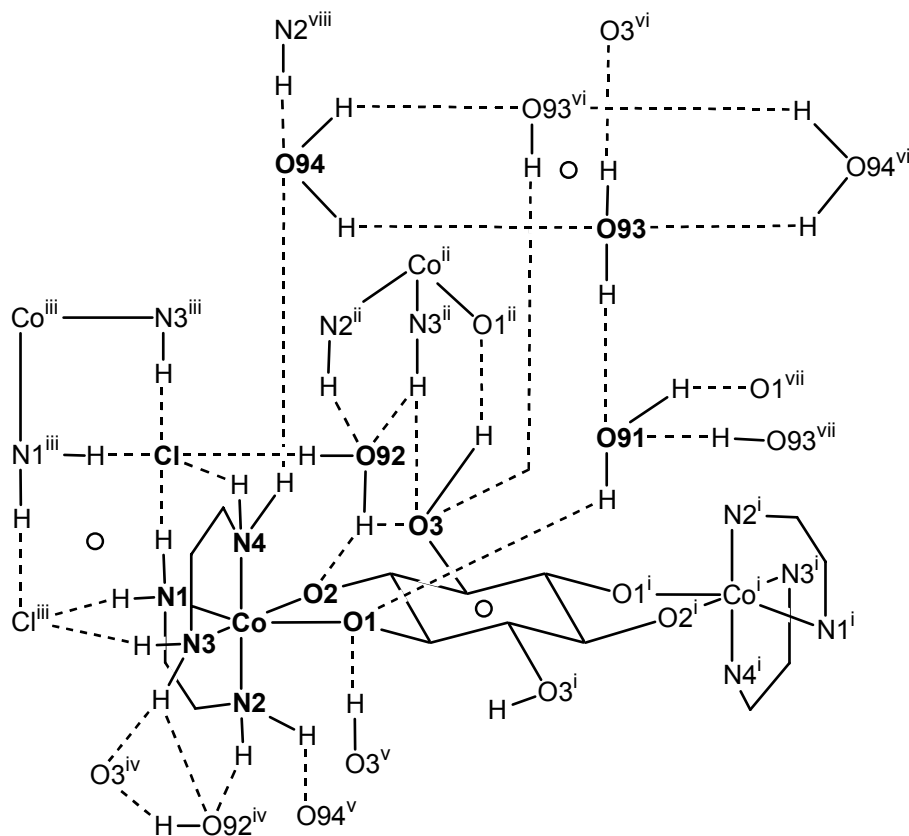


Abbildung 2.36: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **19**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Symmetriezentren liegen in der Mitte der Komplex-Anionen, zwischen zwei Chlorid-Ionen und im Zentrum der Wasserstoffbrückenbindungs-Vierringe. Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, -y, 2 - z; ⁱⁱ 1/2 + x, -y, z; ⁱⁱⁱ 1/2 - x, 1/2 - y, 1 1/2 - z; ^{iv} x, -1 + y, z; ^v -1/2 + x, -y, z; ^{vi} 1 - x, 1 - y, 2 - z; ^{vii} 1/2 - x, y, 2 - z; ^{viii} x, 1 + y, z.

Tabelle 2.18: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **19**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|-----|------|--------------------|---------|---------|----------|---------|
| O3 | H83 | O1 ⁱ | 0,62(3) | 1,99(3) | 2,588(3) | 162(4) |
| N1 | H711 | Cl ⁱⁱ | 0,86(3) | 2,51(4) | 3,342(3) | 165(3) |
| N1 | H712 | Cl | 0,89(3) | 2,43(3) | 3,288(3) | 162(2) |
| N2 | H721 | O92 ⁱⁱⁱ | 0,92(3) | 2,17(3) | 2,995(3) | 148(3) |
| N2 | H722 | O94 ^{iv} | 0,87(3) | 2,31(3) | 3,120(4) | 154(3) |
| N3 | H731 | Cl ⁱⁱ | 0,87(3) | 2,47(3) | 3,314(3) | 162(3) |
| N3 | H732 | O3 ⁱⁱⁱ | 0,88(4) | 2,43(4) | 3,158(3) | 140(3) |
| N3 | H732 | O92 ⁱⁱⁱ | 0,88(4) | 2,46(3) | 3,132(4) | 133(3) |
| N4 | H741 | Cl | 0,87(4) | 2,63(4) | 3,423(3) | 152(3) |
| N4 | H742 | O94 | 0,92(4) | 2,25(3) | 2,952(4) | 133(3) |
| O91 | H911 | O1 | 0,77(3) | 1,95(3) | 2,718(3) | 173(3) |
| O92 | H921 | O2 | 0,62(4) | 2,20(4) | 2,818(3) | 171(5) |
| O92 | H921 | O3 | 0,62(4) | 2,62(4) | 2,956(4) | 117(4) |
| O92 | H922 | Cl | 0,81(4) | 2,43(4) | 3,206(3) | 161(3) |
| O93 | H931 | O3 ^v | 0,84(4) | 2,04(4) | 2,843(4) | 161(4) |
| O93 | H932 | O91 | 0,80(4) | 1,99(4) | 2,757(4) | 161(4) |
| O94 | H941 | O93 | 0,73(5) | 2,08(5) | 2,809(5) | 178(5) |
| O94 | H942 | O93 ^v | 0,70(5) | 2,19(6) | 2,826(4) | 152(6) |

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

2.4.2.4 Die Kristallstruktur von $[\{(en)(H_2O)Cu\}_2(scyllo\text{-Ins}1,2,4,5H_4)] \cdot 8 H_2O$ (**20**)

Wird eine tief blaue Lösung von *scyllo*-Inosit, Kupfer(II)-hydroxid und Ethylendiamin im Verhältnis 1:2:8 mit Aceton überschichtet, so bilden sich nach etwa einem Tag neben etwas hellblauem Niederschlag dunkelblaue Kristalle von $[\{(en)(H_2O)Cu\}_2(scyllo\text{-Ins}1,2,4,5H_4)] \cdot 8 H_2O$ (**20**). Die Struktur wurde in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst. In der Elementarzelle ist eine Formeleinheit, die der doppelten asymmetrischen Einheit entspricht. Der elektroneutrale Komplex ist also zentrosymmetrisch.

Das Kupfer koordiniert mit Torsionswinkeln von $-50,62(14)^\circ$ an eine 1,2-Diolato-Funktion des Inosits und $54,1(2)^\circ$ an den zweizähligen Ethylendiamin-Hilfsliganden. Die Abstände zu den Sauerstoffatomen sind mit $1,9450(12) \pm 0,0083 \text{ \AA}$ etwas kleiner als die zu den Stickstoffatomen mit $2,0265(16) \pm 0,0002 \text{ \AA}$. Auch hier wird wiederum eine [4+1]-Koordination zu einer verzerrten tetragonal-pyramidalen Kupfer-Umgebung mit Hilfe eines Wassermoleküls in apikaler Position erreicht ($d_{CuO} = 2,3886(14) \text{ \AA}$). An den Inosit-Sechsring binden zwei symmetrieabhängige Cu(en)-Einheiten in 1,2- und 4,5-Position. Eine Konformationsanalyse nach *Cremer* und *Pople* der Chelatfünfringe zeigt am Inosit eine etwas abweichende ^{C1}E-Briefumschlag-Konformation und am Ethylendiamin eine ^{C5}T_{C4}-twist-Form. Der Inosit-Sechsring nimmt eine ideale all-äquatoriale Sessel-Konformation ein. Der en-Ligand liegt in der δ -, der Inosit in der λ -

Form an einem Kupfer-Atom vor, am symmetrieeerzeugten Kupferatom des Komplexes wird jeweils die entsprechend andere Form eingenommen.

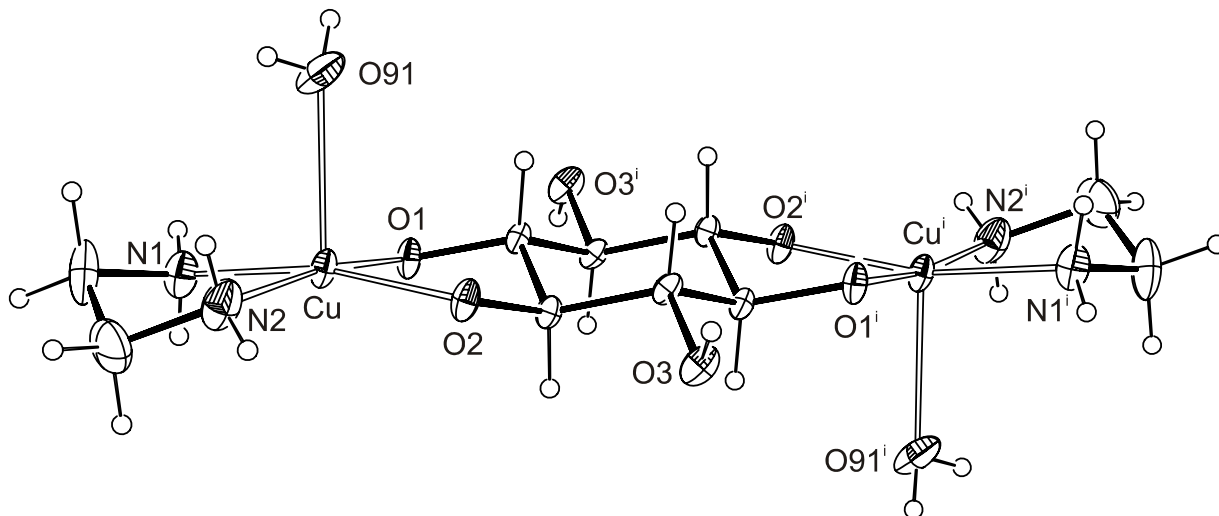


Abbildung 2.37: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in Kristallen von **20**. Die Ellipsoide entsprechen 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Cu-O1 1,9367(12); Cu-O2 1,9532(11); Cu-N1 2,0266(15); Cu-N2 2,0263(17); Cu-O91 2,3886(14); O1-Cu-O2 86,98(5); O1-Cu-N1 92,49(6); O1-Cu-N2 171,10(6); O1-Cu-O91 98,08(5); O2-Cu-N1 166,73(6); O2-Cu-N2 94,43(6); O2-Cu-O91 94,98(5); N1-Cu-N2 84,12(7); N1-Cu-O91 98,22(6); N2-Cu-O91 90,56(6). Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2 -50,62(14); N1-C4-C5-N2 54,1(2). Faltungsparameter^[55]: Cu-O1-C1-C2-O2: Q = 0,4229(14) Å; $\varphi = 77,55(14)^\circ$; Cu-N1-C4-C5-N2: Q = 0,450(2) Å; $\varphi = 271,7(2)^\circ$. Symmetriechlüssel: ⁱ -x, -y, 1 - z.

Tabelle 2.19: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **20**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D-H | H...A | D...A | D-H...A |
|-----|------|--------------------|---------|---------|------------|-----------|
| O3 | H83 | O2 ⁱ | 0,81(3) | 1,83(3) | 2,6392(17) | 177(3) |
| N1 | H711 | O93 ⁱⁱ | 0,78(3) | 2,19(3) | 2,952(3) | 164(2) |
| N1 | H712 | O95 | 0,88(2) | 2,22(2) | 3,107(2) | 178(2) |
| N2 | H721 | O93 ⁱⁱⁱ | 0,85(3) | 2,46(2) | 3,170(2) | 142,6(19) |
| N2 | H722 | O94 ^{iv} | 0,74(3) | 2,61(3) | 3,305(3) | 159(3) |
| O91 | H911 | O3 ⁱⁱⁱ | 0,71(2) | 2,14(2) | 2,7968(17) | 153(3) |
| O91 | H912 | O1 ^v | 0,81(3) | 1,93(3) | 2,7018(19) | 158(3) |
| O92 | H921 | O2 | 0,80(3) | 1,84(3) | 2,6397(19) | 176(3) |
| O92 | H922 | O95 ^{vi} | 0,70(3) | 2,11(3) | 2,806(2) | 169(3) |
| O93 | H931 | O92 | 0,72(3) | 2,10(3) | 2,817(2) | 177(3) |
| O93 | H932 | O91 ⁱ | 0,72(3) | 2,25(3) | 2,878(2) | 145(3) |
| O94 | H941 | O1 | 0,86(3) | 1,77(3) | 2,6287(19) | 174(3) |
| O94 | H942 | O92 ^{vii} | 0,55(3) | 2,21(3) | 2,751(2) | 173(4) |
| O95 | H951 | O94 | 0,74(3) | 2,00(3) | 2,737(2) | 170(3) |
| O95 | H952 | O94 ^{vi} | 0,78(3) | 2,04(3) | 2,802(3) | 168(2) |

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

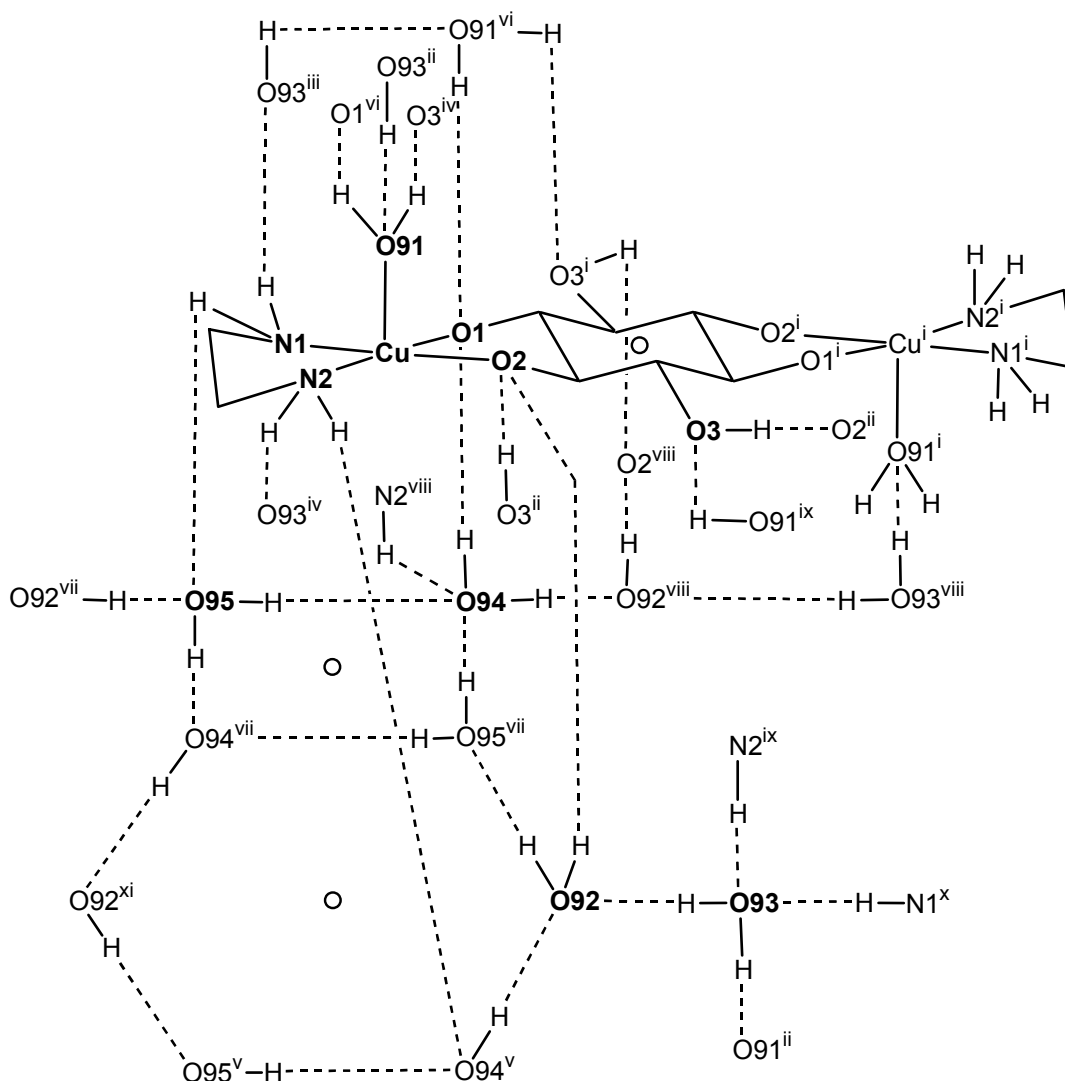


Abbildung 2.38: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **20**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Symmetriezentren liegen in der Mitte der Komplex-Anionen und der Wasserstoffbrückenbindungsringe. Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, 1 - z$; ⁱⁱ $1 - x, -y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $-1 + x, 1 + y, z$; ^{iv} $x, 1 + y, z$; ^v $1 + x, y, z$; ^{vi} $-x, 1 - y, 1 - z$; ^{vii} $-x, -y, 2 - z$; ^{viii} $-1 + x, y, z$; ^{ix} $x, -1 + y, z$; ^x $1 + x, -1 + y, z$; ^{xi} $1 - x, -y, 2 - z$.

Alle Wasserstoffatome konnten in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und frei verfeinert werden. Sämtliche 15 Donor-Funktionen werden ohne Gabelungen in ein schichtartiges Wasserstoffbrückenbindungssystem in (001) integriert. Der einzige direkte Kontakt zwischen den Komplexmolekülen geht von der Inosit-Hydroxylgruppe aus und verbindet die Komplexe zu Stapeln in [100]. Man kann in [100] leicht versetzte Zickzack-Reihen nicht miteinander verbundener inversionssymmetrischer Wassermoleküle mit O91 erkennen, die aber unterschiedlichen Kristallwasserbereichen angehören. Von den 16 möglichen Akzeptorstellen werden bis auf eine an der Inosit-Hydroxylgruppe alle genutzt, ein Kontakt erfolgt zum Kupfer-Ion und ein Kristallwasser wird dreifach angebunden. Entlang [100] verlaufen Bänder aus kondensierten, zentrosymmetrischen, zweifach antikooperativen Wasserstoffbrückenbindungs-Vierringen und

homodromen Sechsringen des Kristallwassers. Über diese Bänder oder die jeweils an O92 angebondenen kurzen O93...O91-Seitenketten werden die Komplexmoleküle zusätzlich verknüpft. Eine schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems gibt Abb. 2.38, eine Auflistung der Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.19 zu finden.

2.4.2.5 Untersuchungen von Polyolen mit Pd-en

Pd-en, eine wässrige Lösung von Dihydroxo-ethylendiamin-palladium(II), $[(\text{en})\text{Pd}(\text{OH})_2]$, ist ein koordinierendes Lösemittel für Cellulose.^[108] Das quadratisch-planar koordinierende Palladium wird durch den Hilfsliganden en in seiner Koordinationsgeometrie eingeengt, so dass nur an eine Diolato-Funktion binden kann und die Koordinationsmöglichkeiten somit stark eingeschränkt sind. Pd-en bindet daher meist in definierter Weise an Polyole. Pd(en)-Fragmente können sowohl mit 1,2-Diolen als auch mit 1,3-Diolen heteroleptische Neutralkomplexe bilden, wobei erstere Form unter Ausbildung von Chelatfünfringen deutlich bevorzugt wird.^[114] Wegen der hohen Affinität der weichen Lewis-Säure Pd^{II} zu Stickstoff wird auch im Gegensatz zu Kupfer im stark alkalischen der en-Ligand nicht durch Diolato-Liganden unter Ausbildung einer Bis(diolato)-Koordinationsart verdrängt.^[108]

Zu den weiteren günstigen Eigenschaften des Dihydroxo-ethylendiamin-palladium(II) zählen eine gute Wasserlöslichkeit, eine rasche Reaktion, die Möglichkeit am diamagnetischen d^8 -Zentralmetall Pd^{II} NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung durchzuführen und eine durch die eingeschränkte Zahl an Komplexen in Lösung begünstigte Interpretierbarkeit der Spektren. Erstaunlich ist die Stabilität von Monosacchariden in Pd-en: So sind die Lösungen bei Herstellung unter Eiskühlung und kühler sowie dunkler Aufbewahrung ausreichend stabil und scheiden kein Palladium aus. Bei ^{13}C -NMR-spektroskopischen Versuchen wird eine Tieffeldverschiebung von 7–17 ppm (im Mittel ca. 10 ppm) an den Diolato-Kohlenstoffatomen bei 1,2-Diolatokoordination gefunden, der so genannte „*coordination induced shift*“ (CIS).

Das System Pd-en/Polyol wurde intensiv untersucht und viele Verbindungen mit Diolen, Polyolen, Zuckersäuren, Glycosiden, dem Disaccharid Saccharose, α -Cyclodextrin und dem Nucleosidphosphat Inosin-5'-monophosphat kristallin erhalten und strukturell bestimmt.^[48a, 51a, 112, 114, 115] Die außerordentlichen Möglichkeiten von Pd-en-Lösungen zeigen beispielsweise viele strukturelle und NMR-spektroskopische Untersuchungen an Pd(en)-Komplexen mit Monosacchariden, unter anderem der erste kristallin erhaltene Metall-Komplex mit D-Glucose.^[107, 116]

Der erste strukturell untersuchte Polyolato-Komplex mit Palladium war eine heteroleptische Verbindung mit Anhydroerythrit und 2,2'-Bipyridyl als Zweitligand.^[117] Auch mit anderen Stickstoff-Hilfsliganden wie Ammoniak oder primären Aminen wurden Verbindungen mit Polyolen und Cyclodextrinen strukturell untersucht, wobei sich das dem Cuoxam homologe $[(\text{NH}_3)_2\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OH})_2]$ trotz guter Komplexbildungseigenschaften auf Grund der Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen als schlechtes Cellulose-Lösemittel erweist.^[51a, 118]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Lösungen von Pd-en mit *myo*-, *neo*- und *scyllo*-Inosit ^{13}C -NMR-spektroskopisch (Kap. 2.4.3) und Kristalle mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse (Kap. 2.4.2.6–2.4.2.8) untersucht.

2.4.2.6 Die Kristallstruktur von $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\text{scyllo}\text{-Ins1,2,4,5H}_4)] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (**21**)

Durch Eindiffusion von Aceton über die Gasphase bei 4 °C in eine Lösung von *scyllo*-Inosit und Pd-en im Verhältnis 1:1,5 erhält man nach drei Tagen gelbe Kristallplättchen von $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\text{scyllo}\text{-Ins1,2,4,5H}_4)] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (**21**). Die Strukturlösung der Kristalle erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Der asymmetrischen Einheit entspricht eine halbe Formeleinheit. In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten. Das Komplexmolekül ist inversionssymmetrisch. Zwei symmetrieeerzeugte Pd(en)-Fragmente binden an die 1,2- und 4,5-Position des Inosit-Sechsrings, durch Kohlenstoffatome mit Hydroxyl-Gruppen getrennt.

Die annähernd quadratisch-planare Umgebung des Palladiums wird durch Bindung an eine 1,2-Diolato-Funktion des Inosits mit einem Torsionswinkel von $-51,1(3)^\circ$ und an die beiden Stickstoffatome des zweizähligen en-Hilfsliganden (Torsionswinkel: $52,4(4)^\circ$) unter Ausbildung von Chelatfünfringen erreicht. Die mittleren Abstände zu den Sauerstoffatomen sind mit $2,0075(18) \pm 0,0034 \text{ \AA}$ geringfügig kleiner als die exakt gleichen Pd-N-Abstände mit $2,036(3) \text{ \AA}$. Die Chelatfünfringe liegen nach einer Konformationsanalyse nach *Cremer* und *Pople* am Inosit in E_{C1} -Briefumschlag- und am Ethylendiamin als $^{\text{C5}}T_{\text{C4}}\text{-twist}$ -Form vor. Der Inosit-Sechsring nimmt eine ideale all-äquatoriale Sessel-Konformation mit einer Faltungsamplitude von $0,5952(31) \text{ \AA}$ ein. Am Palladiumatom bindet der Inosit in der λ -Form und der en-Ligand in der δ -Form, am symmetrieeerzeugten Palladium-Ion des Komplexes wird jeweils die entsprechend andere Form eingenommen.

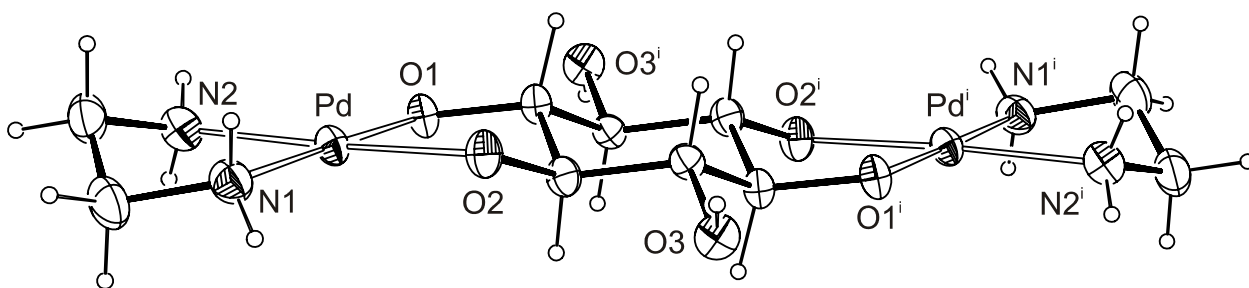


Abbildung 2.39: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in Kristallen von **21**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Pd-O1 2,0109(18); Pd-O2 2,0041(18); Pd-N1 2,036(3); Pd-N2 2,036(3); O1-Pd-O2 84,92(7); O1-Pd-N1 178,45(10); O1-Pd-N2 95,74(9); O2-Pd-N1 95,95(9); O2-Pd-N2 176,88(11); N1-Pd-N2 83,46(11). Torsionswinkel ($^\circ$): O1-C1-C2-O2 $-51,1(3)$; N1-C4-C5-N2 $52,4(4)$. Faltungsparameter^[55]: Pd-O1-C1-C2-O2: $Q = 0,421(3) \text{ \AA}$; $\varphi = 104,4(3)^\circ$; Pd-N1-C4-C5-N2: $Q = 0,439(4) \text{ \AA}$; $\varphi = 271,8(3)^\circ$. Symmetrieschlüssel: $^i 2 - x, -y, 2 - z$.

Alle Wasserstoffatome konnten in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und frei verfeinert werden. Alle 21 Donor-Wasserstoffatome werden in ein umfangreiches Wasserstoffbrückenbindungssystem eingebaut, vom Hilfsligand und von einem Kristallwassermolekül geht je eine etwa gleich starke gegabelte Bindung aus. Alle 22 Akzeptorstellen werden abgesättigt. Ein Kristallwassermolekül ist dreifacher Akzeptor, eine Bindung davon ist eine Komponente einer gegabelten Wasserstoffbrückenbindung mit großem Abstand ($d_{O\cdots O} = 3,315 \text{ \AA}$). Die Verknüpfung der Komplex-Einheiten erfolgt ausschließlich über Kristallwasser vermittelte Wasserstoffbrückenbindungen. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist von einem Netzwerk aus vielen unterschiedlich großen kondensierten Ringen geprägt. Entlang [010] laufen miteinander zu Bändern verbundene unendliche homodrome Wasserstoffbrückenbindungsketten (O91 \cdots O92 \cdots O95 \cdots O91). Über zentrosymmetrische Sechsringe werden die Ketten auch in [001] verbunden. Weitere Details können der schematischen Darstellung in Abb. 2.40 oder der Auflistung in Tabelle 2.20 entnommen werden.

Tabelle 2.20: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **21**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H \cdots A | D \cdots A | D–H \cdots A |
|-----|------|---------------------|---------|--------------|--------------|----------------|
| O3 | H83 | O93 ⁱ | 0,69(4) | 2,05(4) | 2,738(3) | 170(4) |
| N1 | H711 | O96 ⁱⁱ | 0,85(4) | 2,30(4) | 3,040(4) | 145(3) |
| N1 | H711 | O97 ⁱⁱⁱ | 0,85(4) | 2,49(4) | 3,158(4) | 136(3) |
| N1 | H712 | O95 | 0,85(4) | 2,15(4) | 2,960(4) | 159(3) |
| N2 | H721 | O94 | 0,78(3) | 2,24(3) | 2,953(4) | 153(3) |
| N2 | H722 | O98 ^{iv} | 0,78(4) | 2,49(4) | 3,175(5) | 147(3) |
| O91 | H911 | O98 ^v | 0,64(4) | 2,09(4) | 2,718(5) | 169(5) |
| O91 | H912 | O95 ^{iv} | 0,78(5) | 1,95(5) | 2,708(4) | 167(4) |
| O92 | H921 | O91 | 0,66(4) | 2,10(4) | 2,748(4) | 170(5) |
| O92 | H922 | O96 | 0,69(3) | 1,98(3) | 2,669(4) | 172(4) |
| O93 | H931 | O3 ^{vi} | 0,76(5) | 2,03(5) | 2,779(4) | 167(4) |
| O93 | H932 | O1 | 0,78(4) | 1,92(4) | 2,678(3) | 166(4) |
| O94 | H941 | O1 ⁱⁱ | 0,87(5) | 1,82(5) | 2,687(3) | 176(4) |
| O94 | H942 | O97 | 0,64(4) | 2,14(4) | 2,768(4) | 166(5) |
| O95 | H951 | O91 ^{vii} | 0,69(5) | 2,09(5) | 2,775(5) | 170(5) |
| O95 | H952 | O92 | 0,71(4) | 2,00(4) | 2,713(5) | 175(4) |
| O96 | H961 | O93 ⁱ | 0,75(5) | 2,17(5) | 2,898(4) | 163(4) |
| O96 | H962 | O2 | 0,71(5) | 2,01(5) | 2,716(4) | 175(5) |
| O97 | H971 | O2 ^{viii} | 0,87(6) | 1,78(6) | 2,652(3) | 174(5) |
| O97 | H972 | O3 ^{vi} | 0,80(5) | 2,40(5) | 3,060(3) | 140(4) |
| O97 | H972 | O93 ^{ix} | 0,80(5) | 2,60(5) | 3,315(4) | 150(4) |
| O98 | H981 | O92 ^{viii} | 0,68(5) | 2,09(5) | 2,763(5) | 167(5) |
| O98 | H982 | O94 | 0,68(4) | 2,05(4) | 2,718(5) | 173(5) |

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

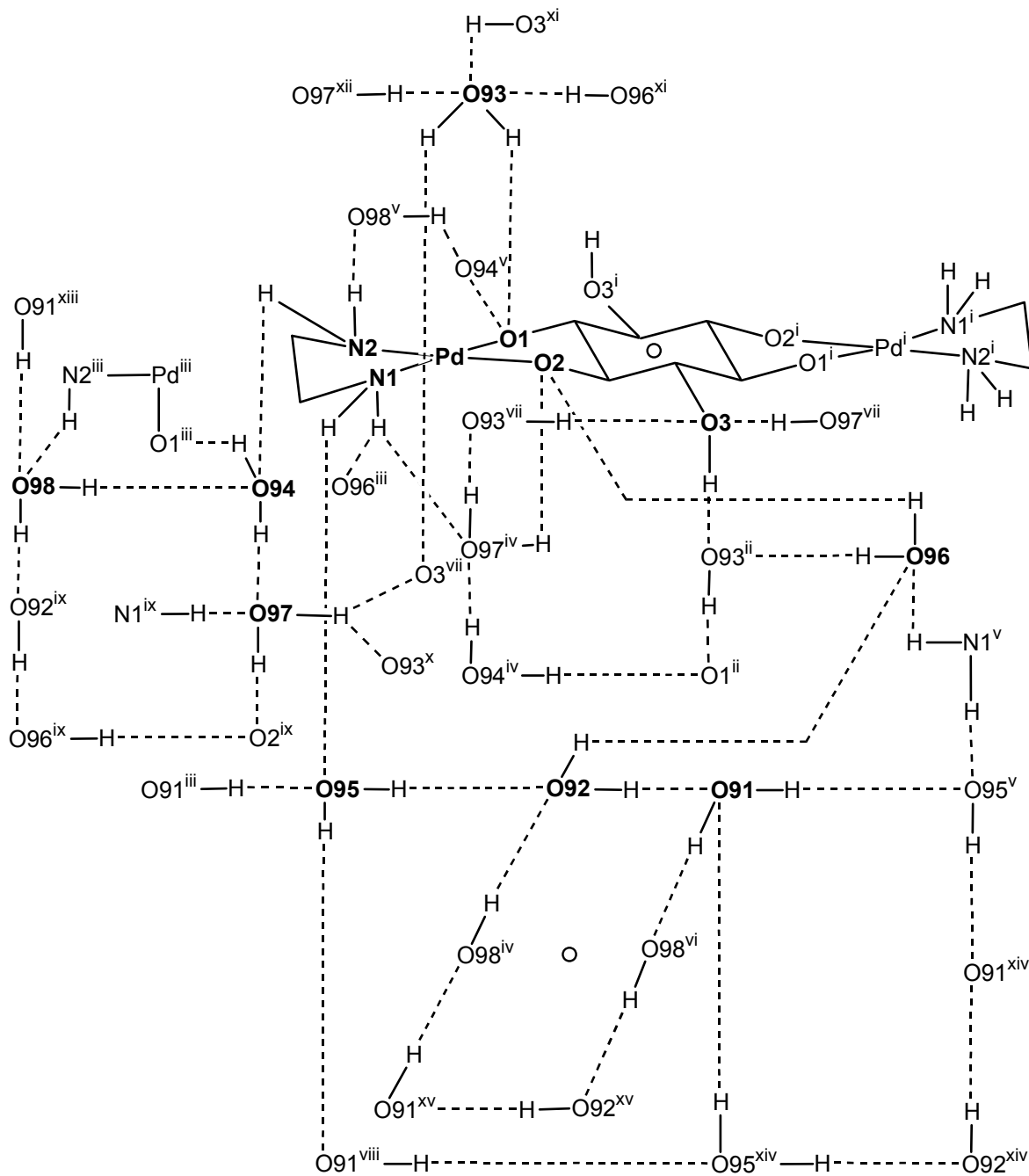


Abbildung 2.40: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **21**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Symmetriezentren liegen in der Mitte der Komplex- Anionen und der Wasserstoffbrückenbindungs-Sechsringe. Symmetrieschlüssel: ⁱ $2 - x, -y, 2 - z$; ⁱⁱ $x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; ⁱⁱⁱ $x, 1 + y, z$; ^{iv} $x, 1\frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; ^v $x, -1 + y, z$; ^{vi} $1 - x, -1\frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{vii} $2 - x, 1 - y, 2 - z$; ^{viii} $1 - x, \frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{ix} $x, 1\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; ^x $2 - x, \frac{1}{2} + y, 2\frac{1}{2} - z$; ^{xi} $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; ^{xii} $2 - x, -\frac{1}{2} + y, 2\frac{1}{2} - z$; ^{xiii} $1 - x, 1\frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{xiv} $1 - x, -\frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; ^{xv} $1 - x, -y, 1 - z$.

2.4.2.7 Die Kristallstruktur von $[\{(en)Pd\}_2(myo\text{-Ins}1,3,4,6H_4)] \cdot 11 H_2O$ (**22**)

Überschichtet man eine mit Aceton gesättigte Lösung von *myo*-Inosit und Pd-en im Verhältnis 1:3 mit Ether und Aceton, so erhält man nach etwa fünf Wochen bei 4 °C neben etwas braunem Niederschlag gelbe Kristalle von $[\{(en)Pd\}_2(myo\text{-Ins}1,3,4,6H_4)] \cdot 11 H_2O$ (**22**). Die Strukturlösung der Kristalle erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Der asymmetrischen Einheit entspricht eine Formeleinheit.

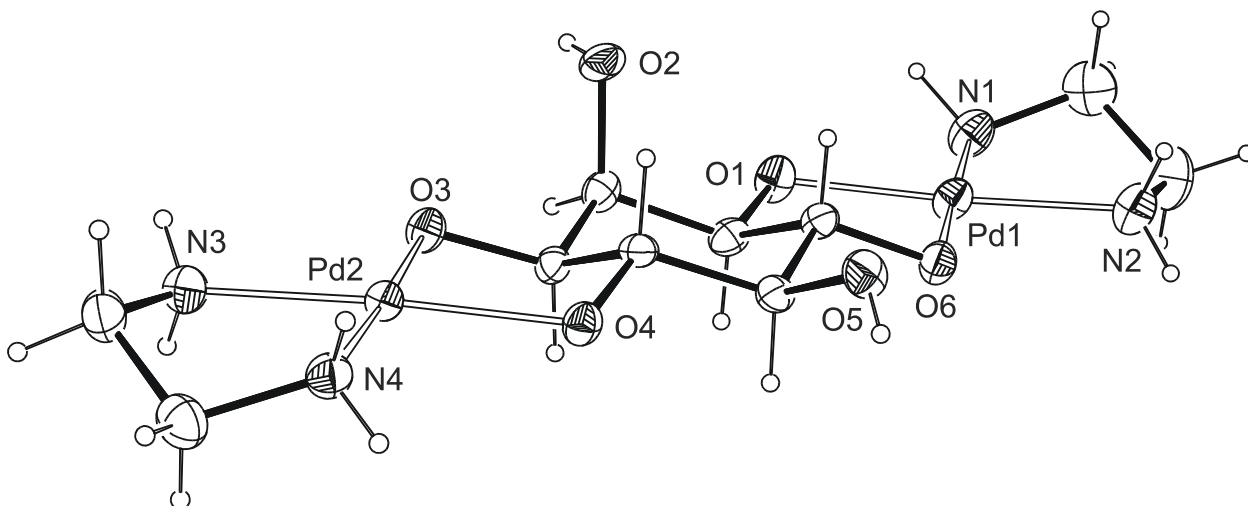


Abbildung 2.41: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in Kristallen von **22**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1-O1 2,016(2); Pd1-O6 1,998(2); Pd1-N1 2,033(3); Pd1-N2 2,050(3); Pd2-O3 2,001(2); Pd2-O4 2,012(2); Pd2-N3 2,029(3); Pd2-N4 2,036(3); O1-Pd1-O6 85,73(9); O1-Pd1-N1 95,55(12); O1-Pd1-N2 176,62(13); O6-Pd1-N1 177,39(12); O6-Pd1-N2 95,35(12); N1-Pd1-N2 83,25(14); O3-Pd2-O4 85,46(9); O3-Pd2-N3 93,91(12); O3-Pd2-N4 177,44(11); O4-Pd2-N3 176,07(12); O4-Pd2-N4 97,00(11); N3-Pd2-N4 83,69(13). Torsionswinkel (°): O1-C1-C6-O6 -53,9(3); N1-C7-C8-N2 -54,0(5); O3-C3-C4-O4 53,4(3); N3-C9-C10-N4 49,6(4). Faltungparameter^[55]: Pd1-O1-C1-C6-O6: $Q = 0,435(3)$ Å; $\varphi = 98,5(3)^\circ$; Pd1-N1-C7-C8-N2: $Q = 0,465(5)$ Å; $\varphi = 76,4(4)^\circ$; Pd2-O3-C3-C4-O4: $Q = 0,431(3)$ Å; $\varphi = 268,4(3)^\circ$; Pd2-N3-C9-C10-N4: $Q = 0,418(4)$ Å; $\varphi = 278,3(4)^\circ$.

Zwei symmetrieunabhängige Palladiumatome koordinieren in **22** an je zwei Sauerstoffatome von *trans*-1,2-Diolato-Funktionen des Inosits mit Torsionswinkeln von $-53,9(3)^\circ$ (Pd1) und $53,4(3)^\circ$ (Pd2) in 1,6- und 3,4-Position des Inosit-Sechsrings. Mit Torsionswinkeln von $-54,0(5)^\circ$ (Pd1) und $49,6(4)^\circ$ (Pd2) binden die Palladium-Ionen an je zwei Stickstoffatome des zweizähligen Ethylendiamin-Hilfsliganden, so dass eine annähernd quadratisch-planare Pd-Umgebung erhalten wird. Die Pd-O-Abstände sind mit $2,013(2) \pm 0,015$ Å etwas kürzer als zu den Stickstoffatomen mit $2,037(3) \pm 0,008$ Å. Eine Konformationsanalyse der Chelatfünfringe nach Cremer und Pople ergibt am Pd1 eine zwischen ${}^{C1}T_{C2}$ und E_{C2} liegende Konformation (am Inosit) und eine ${}^{C5}T_{C4}\text{-twist}$ -Form (am Ethylendiamin) sowie am Pd2 eine ${}^{C4}T_{C3}\text{-twist}$ -Form am Inosit und eine zwischen ${}^{C10}T_{C9}$ und ${}^{C10}E$ liegende Konformation am Hilfsliganden. Der Inosit-

Sechsring zeigt eine nahezu ideale Sessel-Konformation. Der en-Ligand und der Inosit liegen beide am Pd1 in der λ - und am Pd2 zweimal in δ -Form vor, im Kristall findet man wegen der Zentrosymmetrie der Raumgruppe auch die zweifache δ -Form am Pd1 und analog die doppelte λ -Form am Pd2.

Alle Wasserstoffatome wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und ohne Einschränkungen verfeinert. Bis auf zwei en-Wasserstoffatome werden sämtliche 30 Donoren in ein umfangreiches Wasserstoffbrückenbindungssystem integriert. Mit einer wenig asymmetrisch

Tabelle 2.21: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **22**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|------|------|--------------------|----------|----------|----------|---------|
| O2 | H82 | O92 ⁱ | 0,61(4) | 2,15(4) | 2,752(4) | 171(5) |
| O5 | H85 | O94 ⁱⁱ | 0,66(4) | 2,15(4) | 2,810(4) | 176(5) |
| N1 | H711 | O92 ⁱⁱⁱ | 0,82(5) | 2,20(5) | 2,943(5) | 150(5) |
| N1 | H712 | O93 ^{iv} | 1,00(5) | 2,03(6) | 3,022(6) | 176(4) |
| N2 | H722 | O99 ^v | 0,94(5) | 2,06(5) | 2,952(5) | 157(4) |
| N3 | H731 | O96 ^{vi} | 0,87(5) | 2,05(5) | 2,867(5) | 155(4) |
| N4 | H741 | O96 ⁱⁱ | 0,82(4) | 2,24(4) | 3,032(5) | 162(3) |
| N4 | H742 | O2 ^{vii} | 0,82(5) | 2,29(5) | 3,087(4) | 165(4) |
| O91 | H911 | O1 | 1,09(4) | 1,97(4) | 2,822(4) | 132(3) |
| O91 | H911 | O2 | 1,09(4) | 2,24(4) | 2,974(4) | 122(3) |
| O91 | H912 | O911 ⁱ | 0,79(6) | 2,03(6) | 2,820(5) | 175(6) |
| O92 | H921 | O6 | 0,75(5) | 1,92(5) | 2,664(4) | 173(5) |
| O92 | H922 | O910 | 0,71(5) | 2,17(5) | 2,869(5) | 173(5) |
| O93 | H931 | O91 ^{iv} | 0,75(7) | 2,00(7) | 2,729(5) | 163(7) |
| O93 | H932 | O1 | 0,67(11) | 2,19(11) | 2,701(5) | 135(12) |
| O94 | H941 | O3 ^{vii} | 0,64(5) | 2,15(5) | 2,763(4) | 160(5) |
| O94 | H942 | O4 | 0,79(5) | 1,86(5) | 2,629(4) | 162(5) |
| O95 | H951 | O3 | 0,74(5) | 1,94(5) | 2,676(4) | 170(5) |
| O95 | H952 | O910 ⁱ | 0,67(5) | 2,13(5) | 2,783(5) | 167(6) |
| O96 | H961 | O97 ⁱⁱ | 0,96(6) | 1,78(6) | 2,726(5) | 170(5) |
| O96 | H962 | O5 | 0,66(5) | 2,38(5) | 2,839(4) | 129(6) |
| O97 | H971 | O94 ⁱⁱ | 0,69(4) | 1,99(4) | 2,679(4) | 176(5) |
| O97 | H972 | O4 | 0,82(5) | 1,84(5) | 2,652(4) | 168(4) |
| O98 | H981 | O91 | 0,69(5) | 2,19(6) | 2,842(6) | 159(6) |
| O98 | H982 | O99 ^v | 0,69(5) | 2,13(6) | 2,802(6) | 166(6) |
| O99 | H991 | O93 | 0,73(5) | 2,08(5) | 2,798(6) | 166(5) |
| O99 | H992 | O95 | 0,72(7) | 2,05(7) | 2,761(6) | 173(7) |
| O910 | H903 | O97 | 0,84(6) | 1,95(6) | 2,774(5) | 166(5) |
| O910 | H904 | O98 ^{vi} | 0,61(6) | 2,09(6) | 2,700(6) | 174(8) |
| O911 | H913 | O95 ^v | 0,95(8) | 1,96(8) | 2,820(5) | 150(6) |
| O911 | H914 | O6 | 0,80(8) | 2,01(9) | 2,748(4) | 154(8) |

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

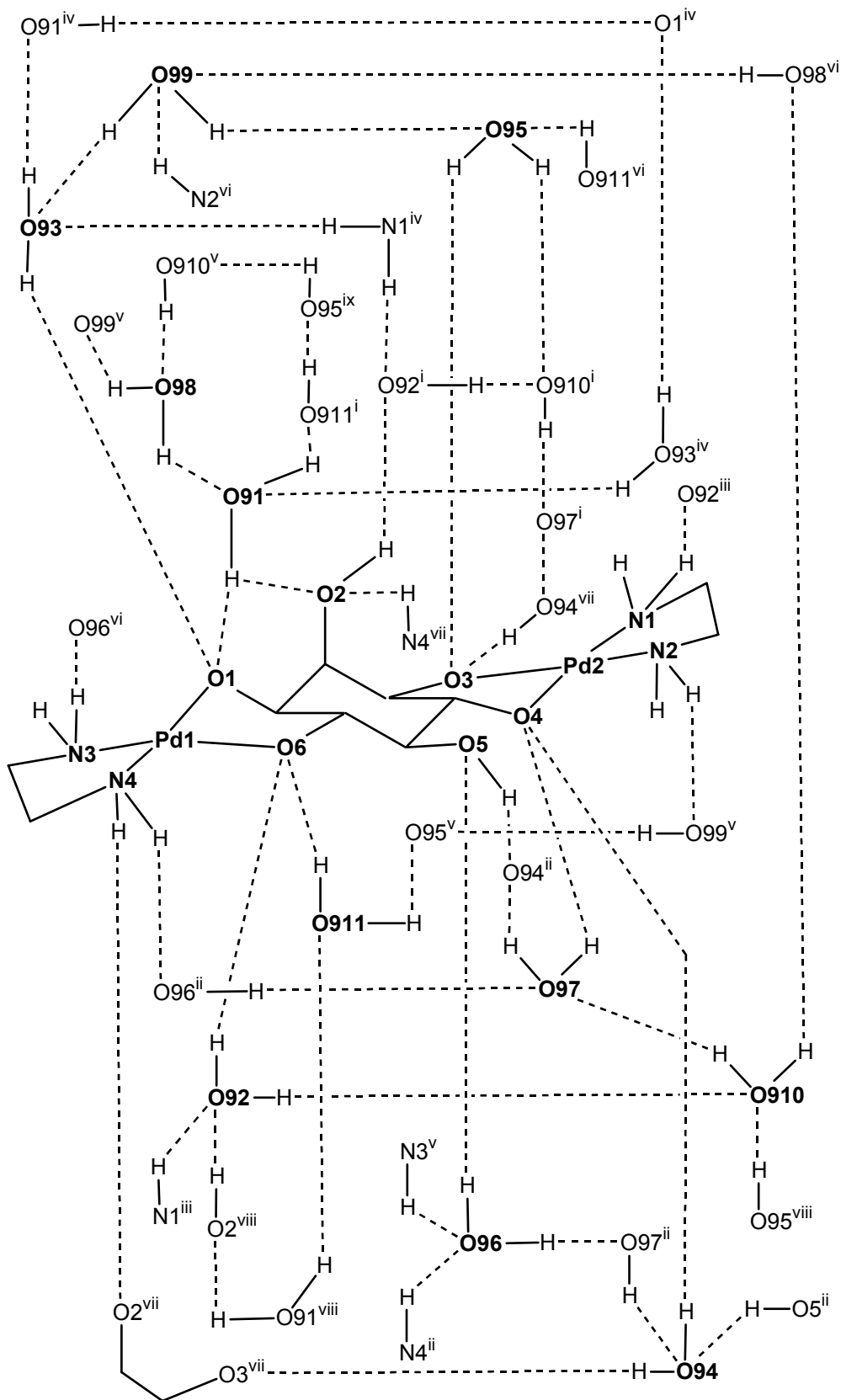


Abbildung 2.42: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **22**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, -1 + y, z$; ⁱⁱ $1 - x, 2 - y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $-x, 2 - y, 1 - z$; ^{iv} $-x, 1 - y, 1 - z$; ^v $x, 1\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; ^{vi} $x, 1\frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; ^{vii} $1 - x, 1 - y, 1 - z$; ^{viii} $x, 1 + y, z$; ^{ix} $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

verzweigten Wasserstoffbrückenbindung am Kristallwasser werden 31 Akzeptorstellen abgesättigt, drei Stellen bleiben frei. Eine vom Zweitliganden ausgehende direkte Verbindung der Komplexe erzeugt inversionssymmetrische Komplex-„Dimere“, die in [100] gestapelt werden. Die weitere Verknüpfung der Komplexe erfolgt über Kristallwasser vermittelt. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist durch eine Vielzahl miteinander verwobener Ringe geprägt. Einen Überblick über das Wasserstoffbrückenbindungssystem verschafft Abb. 2.42, Tabelle 2.21 listet die Wasserstoffbrückenbindungen auf.

2.4.2.8 Die Kristallstruktur von $[\{(en)Pd\}_2(neo-Ins1,2,4,5H_4)] \cdot 12 H_2O$ (**23**)

Gibt man zu einer Lösung von *neo*-Inosit und Pd-en im Verhältnis 1:2 soviel Aceton, dass eine Trübung an der Eintropfstelle noch rasch verschwindet, erhält man bei Kühlung bei 4 °C nach etwa einer Stunde gelbe Kristalle von $[\{(en)Pd\}_2(neo-Ins1,2,4,5H_4)] \cdot 12 H_2O$ (**23**). Die Strukturlösung der Kristalle erfolgte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten. Eine Formeleinheit, entsprechend die doppelte asymmetrische Einheit, enthält ein inversionssymmetrisches Komplexmolekül. Zwei symmetrieabhängige Pd(en)-Fragmente binden an die 1,2- und 4,5-Position des Inosit-Sechsrings, durch Kohlenstoffatome mit freien Hydroxyl-Gruppen getrennt.

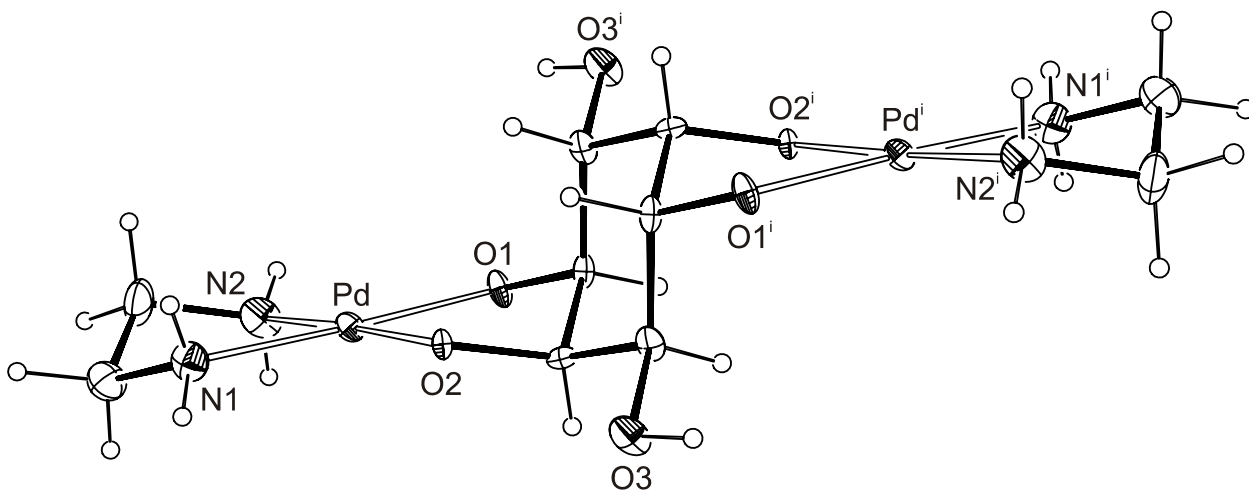


Abbildung 2.43: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in Kristallen von **23**. Die Ellipsoide entsprechen 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Pd-O1 2,006(3); Pd-O2 2,017(3); Pd-N1 2,036(4); Pd-N2 2,035(4); O1-Pd-O2 85,36(12); O1-Pd-N1 178,03(15); O1-Pd-N2 95,95(15); O2-Pd-N1 95,43(15); O2-Pd-N2 177,48(17); N1-Pd-N2 83,33(17). Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2 54,4(4); N1-C4-C5-N2 -51,5(5). Faltungsparameter^[56]: Pd-O1-C1-C2-O2: Q = 0,440(4) Å; φ = 277,2(4)°; Pd-N1-C4-C5-N2: Q = 0,437(5) Å; φ = 97,2(5)°. Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, 1 - y, 1 - z.

Das Palladium koordiniert näherungsweise quadratisch-planar mit Torsionswinkeln von 54,4(4)° an eine *cis*-1,2-Diolato-Funktion des *neo*-Inosits und von -51,5(5)° an den zweizähligen Ethylendiamin-Hilfsliganden. Die Abstände des Palladiums zu den Sauerstoffatomen sind

mit $2,012(3) \pm 0,006 \text{ \AA}$ nur wenig kürzer als die fast identischen Abstände zum Stickstoff mit $2,036(4) \pm 0,001 \text{ \AA}$. Eine Analyse der Faltung der Chelatfünfringe nach *Cremer* und *Pople* ergibt am Inosit eine in Richtung ${}^{\text{C}^2}E$ verzerrte ${}^{\text{C}^2}T_{\text{C}1}$ -twist-Konformation bzw. am Ethylendiamin eine in Richtung $E_{\text{C}5}$ verzerrte ${}^{\text{C}^4}T_{\text{C}5}$ -twist-Form. Der Inosit-Sechsring nimmt eine nahezu ideale ${}^{\text{C}^2}C_{\text{C}2i}$ -Sessel-Konformation (i: $1 - x, 1 - y, 1 - z$) ein. Der en-Ligand liegt in der δ -, der Inosit in der λ -Form am einen Palladiumatom vor, am symmetrieerzeugten Palladiumatom des Komplexes wird jeweils die entsprechend andere Form eingenommen.

Alle Wasserstoffatome wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert, bei der Strukturverfeinerung wurde der Abstand von an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatomen an das jeweilige Trägeratom auf $0,83(2) \text{ \AA}$ und der Abstand der jeweiligen zwei Wasserstoffatome an O91, O94 und O96 auf $1,31(2) \text{ \AA}$ fixiert. Am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligen sich alle 17 Donor-Funktionen ohne Verzweigung. Die Akzeptorstellen werden mit Ausnahme von O93, das keine Akzeptor-Funktion übernimmt, sämtlich abgesättigt, O96 wird dreifach angebunden. Es erfolgt eine direkte, vom Hilfsliganden ausgehende Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Komplexen zu Reihen in [100]. Eine unendliche Wasserstoffbrückenbindungskette

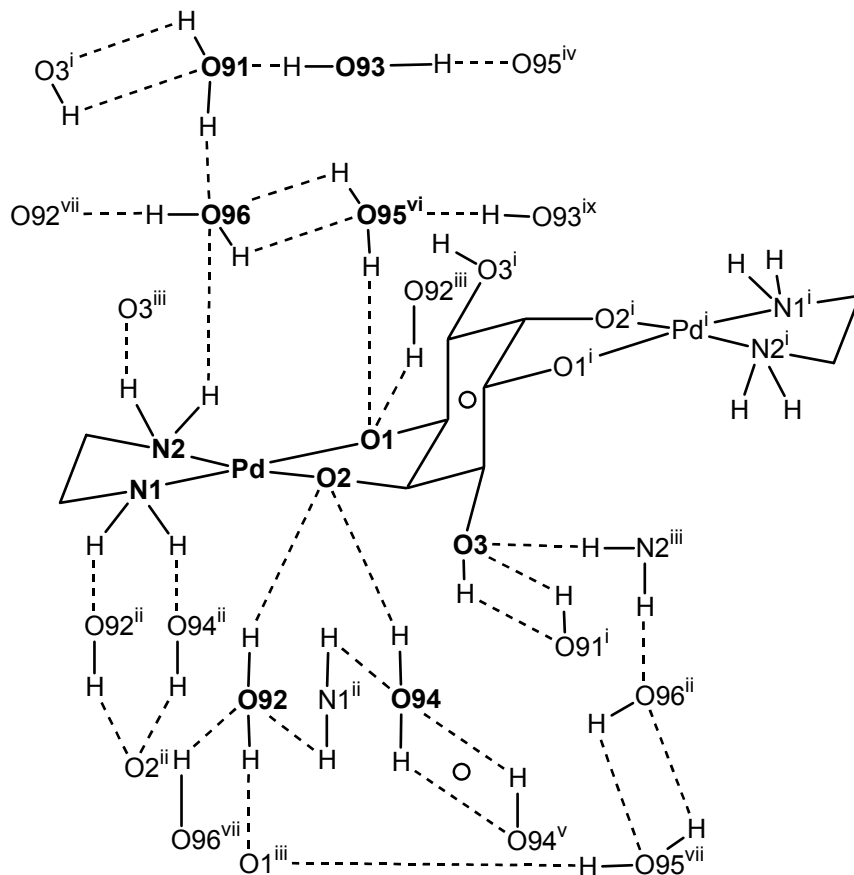


Abbildung 2.44: Schematische Abbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in **23**. Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit sind in fetter Schrift und mit vollständiger Umgebung dargestellt. Symmetriezentren liegen in der Mitte der Komplex-Anionen und zwischen den Wassermolekülen mit O94. Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, 1 - y, 1 - z$; ⁱⁱ $-x, -y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $-x, 1 - y, 1 - z$; ^{iv} $1 - x, -y, -z$; ^v $1 - x, -y, 1 - z$; ^{vi} $1 - x, 1 - y, -z$; ^{vii} $x, y, -1 + z$; ^{viii} $x, y, 1 + z$; ^{ix} $x, 1 + y, z$.

(O93...O91...O96...O95...O93) entlang [010] ist kennzeichnend für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **23**. Es bilden sich antidrome Vierringe. Eine schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems zeigt Abb. 2.44, die Winkel und Abstände sind in Tabelle 2.22 aufgelistet.

Tabelle 2.22: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **23**. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Bei der Strukturverfeinerung wurde der Abstand von an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatomen an das jeweilige Trägeratom auf 0,83(2) Å und der Abstand der jeweiligen zwei Wasserstoffatome an O91, O94 und O96 auf 1,31(2) Å fixiert. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H...A | D...A | D–H...A |
|-----|------|--------------------|-----------|---------|----------|---------|
| O3 | H83 | O91 ⁱ | 0,79(2) | 2,11(3) | 2,829(5) | 153(5) |
| N1 | H711 | O92 ⁱⁱ | 0,80(5) | 2,24(5) | 2,956(5) | 149(5) |
| N1 | H712 | O94 ⁱⁱ | 0,78(5) | 2,30(5) | 2,995(5) | 149(5) |
| N2 | H721 | O96 | 0,76(5) | 2,21(5) | 2,973(5) | 176(6) |
| N2 | H722 | O3 ⁱⁱⁱ | 0,84(5) | 2,43(5) | 3,253(5) | 168(5) |
| O91 | H911 | O3 ⁱ | 0,769(19) | 2,18(3) | 2,829(5) | 142(5) |
| O91 | H912 | O96 | 0,799(19) | 1,94(2) | 2,722(5) | 166(5) |
| O92 | H921 | O2 | 0,82(2) | 1,86(2) | 2,683(4) | 179(5) |
| O92 | H922 | O1 ⁱⁱⁱ | 0,80(2) | 1,95(2) | 2,748(4) | 176(5) |
| O93 | H931 | O95 ^{iv} | 0,801(19) | 2,00(2) | 2,782(5) | 164(5) |
| O93 | H932 | O91 | 0,81(2) | 1,97(2) | 2,774(5) | 174(5) |
| O94 | H941 | O2 | 0,819(19) | 1,98(2) | 2,729(4) | 152(4) |
| O94 | H942 | O94 ^v | 0,791(19) | 2,09(3) | 2,804(7) | 150(5) |
| O95 | H951 | O1 ^{vi} | 0,80(2) | 1,93(3) | 2,681(4) | 156(5) |
| O95 | H952 | O96 ^{vi} | 0,79(2) | 2,08(3) | 2,808(5) | 155(6) |
| O96 | H961 | O92 ^{vii} | 0,813(19) | 2,00(2) | 2,794(5) | 167(5) |
| O96 | H962 | O95 ^{vi} | 0,788(19) | 2,11(3) | 2,808(5) | 148(5) |

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

2.4.3 NMR-spektroskopische Untersuchung der Gleichgewichte bei Umsetzungen von Pd-en mit Inositen

Die Struktur von [$\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\text{scyllo-Ins}1,2,4,5\text{H}_{-4})$] · 16 H₂O (**21**) wurde in Kap. 2.4.2.6 bereits beschrieben. Die Kristalle wurden aus einer Lösung gewonnen, in der Palladium und *scyllo*-Inosit im molaren Verhältnis 1,5:1 eingesetzt wurden. Das ¹³C-NMR-Spektrum der Mutterlösung zeigt aber die gleichzeitige Anwesenheit fast aller weiteren denkbaren Spezies (vgl. Abb. 2.45 und Abb. 2.46) mit 1,2-Diolato-Koordination an das Pd(en)-Fragment.

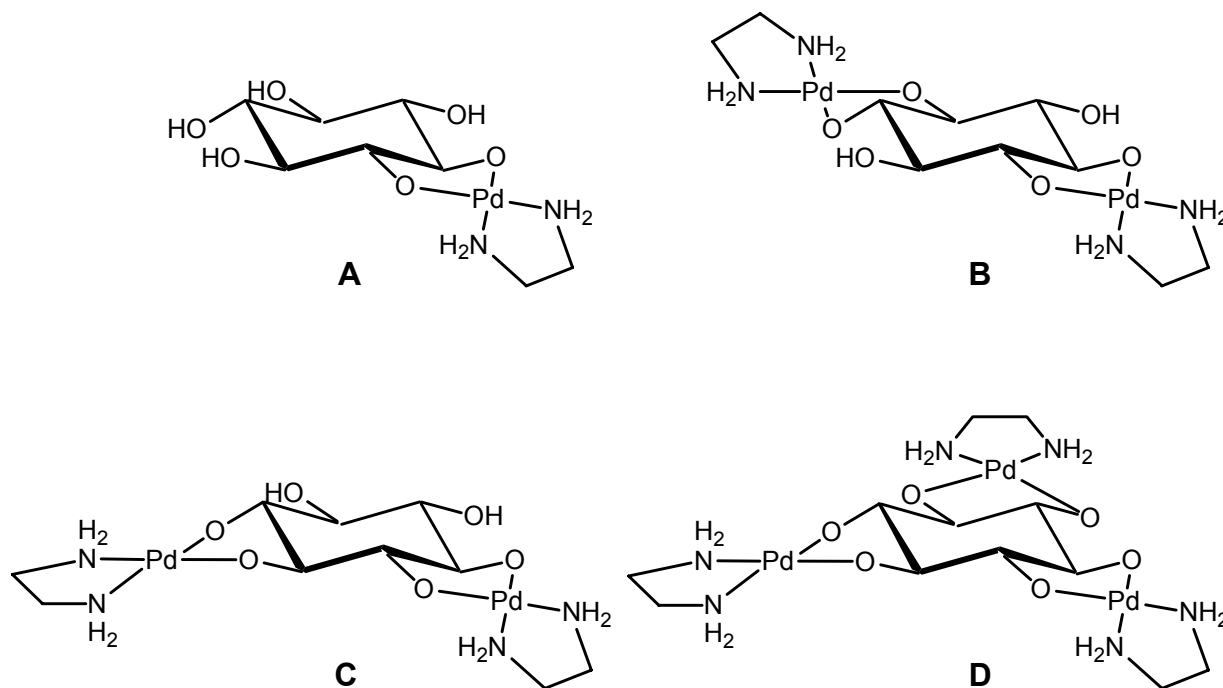


Abbildung 2.45: Schematische Darstellung der möglichen Koordination von Pd(en)-Fragmenten an *scyllo*-Inosit.

Abb. 2.46 zeigt die ^{13}C -NMR-Spektren unterschiedlicher molarer Verhältnisse von Pd-en mit *scyllo*-Inosit. Es ist das schrittweise Verschwinden des freien *scyllo*-Inosits bei zunehmendem Pd-en-Anteil zu sehen. Erst sind $[(\text{en})\text{Pd}(\textit{scyllo}\text{-Ins1,2H-}_2)]$ (**A**) und später dann die zweifach palladierten Komplexe $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\textit{scyllo}\text{-Ins1,2,4,5H-}_4)]$ (**B**) und $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_2(\textit{scyllo}\text{-Ins1,2,3,4H-}_4)]$ (**C**) häufigste vorkommende Spezies, eine Lösung mit weitgehend einem Komplex ist nicht herstellbar. Auch in der Mutterlösung für Kristalle mit **B** war die Hauptspezies das monopalladierte Produkt. Einzig die größere Neigung, Kristalle zu bilden führt zu Kristallen mit **B** aus dieser Lösung. Aus Lösungen, in denen die Dipalladium-Komplexe stark untergeordnet vorkommen, konnten keine messbaren Kristalle gewonnen werden.

Lösungen mit einem Pd:*scyllo*-Inosit-Verhältnis von größer 3:1 werden durch den steigenden Anteil an freiem $[(\text{en})\text{Pd}(\text{OH})_2]$ zunehmend empfindlicher bezüglich der licht- und temperaturbedingten Bildung von elementaren Palladiumspiegeln an den Gefäßwänden. Die monopalladierte Komplexspezies verschwindet dabei fast vollständig aus dem Gleichgewicht, doch ist der Anteil an $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_3(\textit{scyllo}\text{-InsH-}_6)]$ (**C**) weiterhin geringer als der der Komplexe **B** und **C**. Neben sterischen Argumenten kann dies möglicherweise auch mit der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, ausgehend von den Hydroxylgruppen der Dipalladium-Spezies, begründet werden.

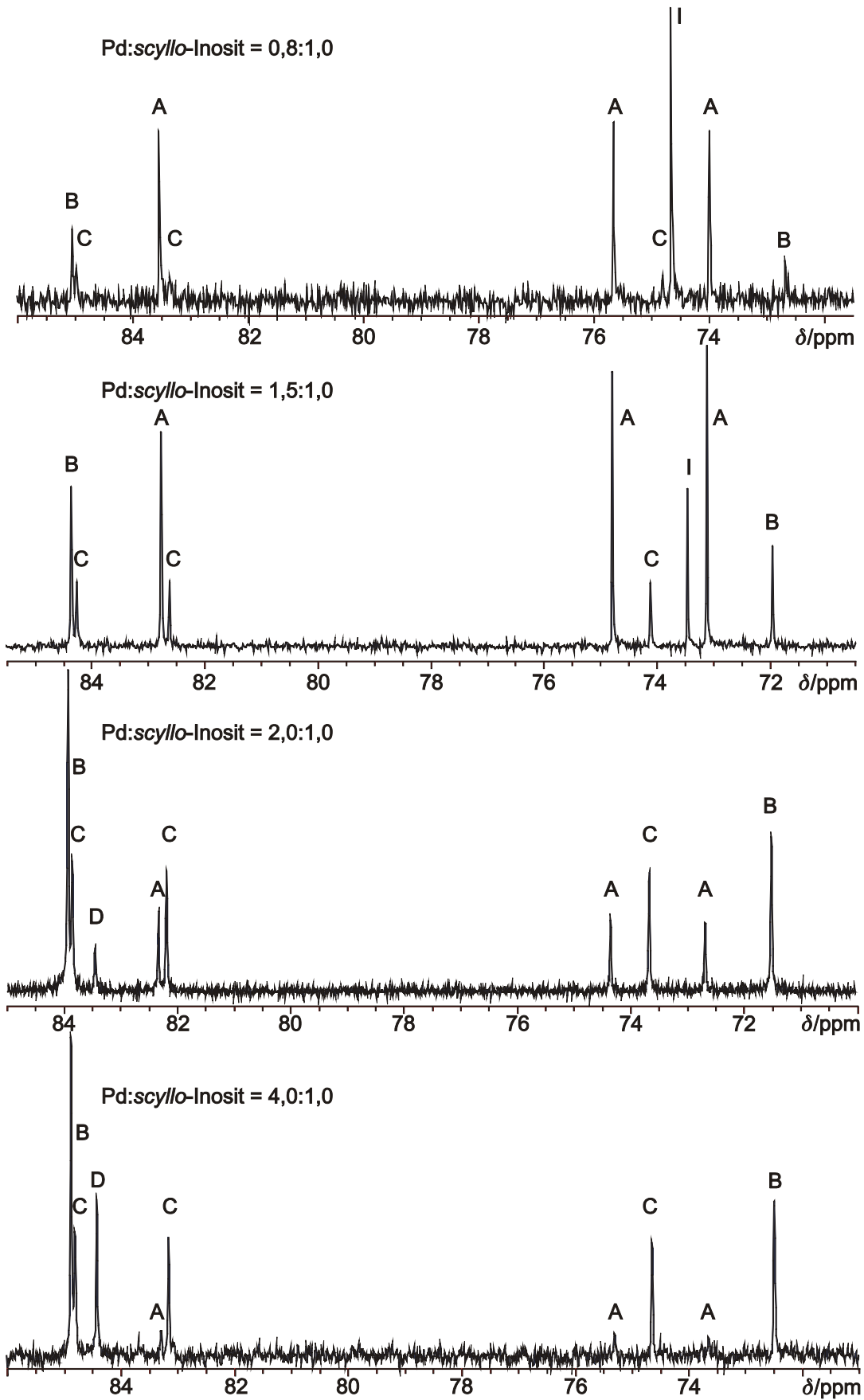


Abbildung 2.46: Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren des Systems Pd-en/*scyllo*-Inosit im Verhältnis (von oben nach unten) 1:0,8; 1:1,5; 1:2 und 1:4. Abgebildet ist jeweils der Bereich der Inositsignale. Speziesbezeichnung nach Abb. 2.45. I: *scyllo*-Inosit.

Tabelle 2.23: Chemische Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von *scyllo*-Inosit in Pd-en (nur im Inositbereich). Die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) werden im Vergleich zum Signal des nicht komplexierenden *scyllo*-Inosits angegeben. Die $\Delta\delta$ -Werte von Kohlenstoffatomen, die an die koordinierenden Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt und entsprechen dem CIS.

| Spezies | | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|--|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| [(en)Pd(<i>scyllo</i> -Ins1,2H ₋₂)] (A) | δ | 82,8 | 82,8 | 74,8 | 73,1 | 73,1 | 74,8 |
| | $\Delta\delta$ | 9,3 | 9,3 | 1,3 | -0,3 | -0,3 | 1,3 |
| [{(en)Pd} ₂ (<i>scyllo</i> -Ins1,2,4,5H ₋₄)] (B) | δ | 84,4 | 84,4 | 72,0 | 84,4 | 84,4 | 72,0 |
| | $\Delta\delta$ | 10,9 | 10,9 | -1,5 | 10,9 | 10,9 | -1,5 |
| [{(en)Pd} ₂ (<i>scyllo</i> -Ins1,2,3,4H ₋₄)] (C) | δ | 82,6 | 84,3 | 84,3 | 82,6 | 74,1 | 74,1 |
| | $\Delta\delta$ | 9,2 | 10,8 | 10,8 | 9,2 | 0,7 | 0,7 |
| [{(en)Pd} ₃ (<i>scyllo</i> -InsH ₋₆)] (D) | δ | 83,9 | 83,9 | 83,9 | 83,9 | 83,9 | 83,9 |
| | $\Delta\delta$ | 10,4 | 10,4 | 10,4 | 10,4 | 10,4 | 10,4 |

Die ^{13}C -NMR-Spektren von *neo*-Inosit und *myo*-Inosit mit Pd-en sind durch die abnehmende Symmetrie der Inosite und der damit verbundenen Zunahme an Koordinationsmöglichkeiten und somit der großen Zahl an Signalen nicht mehr zuordenbar. Eine Hauptspezies wurde nicht gefunden, nur die Verhältnisse von einfach und mehrfach komplexiertem Inosit variieren und ermöglichen so eine erste Unterscheidung.

2.4.4 Mehrkernige Komplexe mit vollständig deprotoniertem Inosit

Komplexverbindungen mit vollständig deprotonierten Inositen können mit den untersuchten Metallen und Hilfsliganden folgende Koordinationsmuster bilden: Metall-Fragmente, die an 1,2-Diolato-Funktionen binden, können dreifach an Inosite an jeweils zwei benachbarte deprotonierte Sauerstoffatome koordinieren. Es gelang jedoch in keinem Fall ein solches Koordinationsmuster in kristalliner Form zu erhalten und zu untersuchen. NMR-Befunde mit einem deutlichen Pd-en-Überschuss zeigen nur einen untergeordneten Anteil der Spezies [$\{(en)Pd\}_3\text{scyllo-InsH}_{-6}$] (vgl. Kap. 2.4.3). Eine weitere Möglichkeit besteht bei Verwendung von Metall-Hilfsligand-Einheiten, die dreifach an den Inosit koordinieren können, wobei man sowohl eine Bindung an drei benachbarte Inosit-Alkoxogruppen – aus sterischen Gründen jedoch nur über ein zwei Metallzentren besitzendes Fragment – wie auch eine 1,3,5-Koordination am all-axialen *scyllo*-Inosit-Konformer beobachten kann. In diesen Fällen können je zwei Einheiten an einen vollständig deprotonierten Inosit binden.

2.4.4.1 Die Kristallstruktur von [$\{(dien)Co\}_2(\text{scyllo-InsH}_{-6})$] · 0,5 *scyllo*-Ins · 10,26 H₂O (24)

Die oben in den Kapiteln 2.4.1.4–2.4.1.6 und in Abschnitt 2.4.1.6 beschriebenen Co(tren)- oder Co(en)₂-Fragmente binden an 1,2-Diolato-Funktionen der Inosite, da vier Koordinationsstellen

des Cobalts durch den oder die Zweitliganden blockiert werden. Bis(2-aminoethyl)-amin (Diethylentriamin, kurz dien) ist ein dreizähliger Ligand und ermöglicht somit eine Koordination an drei Inosit-Sauerstoffatome. Es liegt also nahe, mit diesem Hilfsliganden Versuche zur 1,3,5-Triolato-Koordination an Inositen zu unternehmen.

Setzt man Cobalt(II)-chlorid, *scyllo*-Inosit und dien im Verhältnis 2:1:1,6 mit Aktivkohle und durchströmender Luft bei Raumtemperatur um, so erhält man eine orange Lösung, die eine vollständige Koordination an den Inosit unwahrscheinlich erscheinen lässt. Erst nach Zugabe von acht Äquivalenten Natriumhydroxid und Umsetzung bei ca. 60 °C mit frischer Aktivkohle im Luftstrom führt zu einer rotbraunen Lösung, aus der nach Zusatz von Methanol und Eindiffusion von Ether aus der Gasphase bei 4 °C nach drei Tagen messbare Kristalle von $[\{(dien)Co\}_2(scyllo-InsH_6)] \cdot 0,5 scyllo-Ins \cdot 10,26 H_2O$ (**24**) entstehen. Die Struktur von **24** wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst. Die Elementarzelle beinhaltet vier Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit. Ein dien-Hilfsligand sowie drei Wassermoleküle wurden mit einem Fehlordnungmodell verfeinert, ein weiteres Wassermolekül wurde unterbesetzt. Alle unter- oder fehlbesetzten Atomlagen wurden isotrop verfeinert.

Beide symmetrieunabhängigen Cobalt(III)-Ionen des elektroneutralen Komplexes koordinieren oktaedrisch (Co1: $\sigma_{90} = 2,64^\circ$; Co2: $\sigma_{90} = 2,42^\circ$) an drei Stickstoffatome eines dien-Hilfsliganden und an drei *syn*-axiale Sauerstoffatome des Inosits. Die mittleren Abstände von Cobalt zu den Sauerstoffatomen betragen $1,904(5) \pm 0,018 \text{ \AA}$, die Abstände zu den Stickstoff-Ligatoren sind mit $1,983(6) \pm 0,006 \text{ \AA}$ etwas länger. Die Abstände bewegen sich damit sämtlich im normalen Bereich für heteroleptische Cobalt(III)-Inositolatverbindungen (vgl. Kap. 2.4.1.4–2.4.1.6, Kap. 2.4.2.3).

Eine C-C-Brücke am dien-Ligand, der an Co2 bindet, ist fehlgeordnet und zwar derart, dass das sekundäre Stickstoffatom entweder gegenüber dem Sauerstoffatom O2 (Anteil 49,7 %) oder O6 (Anteil 50,3 %) liegt. Der zentrosymmetrische Fall (sekundärer Stickstoff gegenüber O4) wird auf Grund ungünstiger Winkel am N5 nicht in Betracht gezogen.

Der Komplex-Inosit wird von zwei Co(dien)-Fragmenten über je drei deprotonierte Sauerstoffatome koordiniert. Die Torsionswinkel gegenüberliegender axialer Sauerstoffatome von einheitlich etwa 168° deuten eine Aufspreizung der all-axialen Konformation des *scyllo*-Inosits an. Der Ionenradius für Co^{III} im *low-spin*-Zustand – der üblicherweise gefundenen Elektronenkonfiguration – beträgt $0,685 \text{ \AA}^{[68]}$ und ist damit relativ klein, was eine 1,3,5-*syn*-axiale Bindung begünstigt. Der Komplex-Inosit wie auch der freie Inosit liegen in Sessel-Konformation vor, die Abweichungen sind gering. Sämtliche Chelatsechsringe zeigen leicht verzerrte Sessel-Konformation. Die Analyse der dien-Ringkonformation ergibt für den nicht fehlgeordneten Liganden eine $\delta\lambda$ -Form, der andere Ligand liegt in der $\delta\lambda$ -Form ($N_t = N_4$) oder der $\delta\delta$ -Form ($N_t = N_6$) vor. Auf Grund der zentrosymmetrischen Raumgruppe kommen auch die inversen Konformationen als 1:1-Gemisch im Kristall vor. In [100] sind Komplexe und freie Inosite in getrennten Stapeln angeordnet.

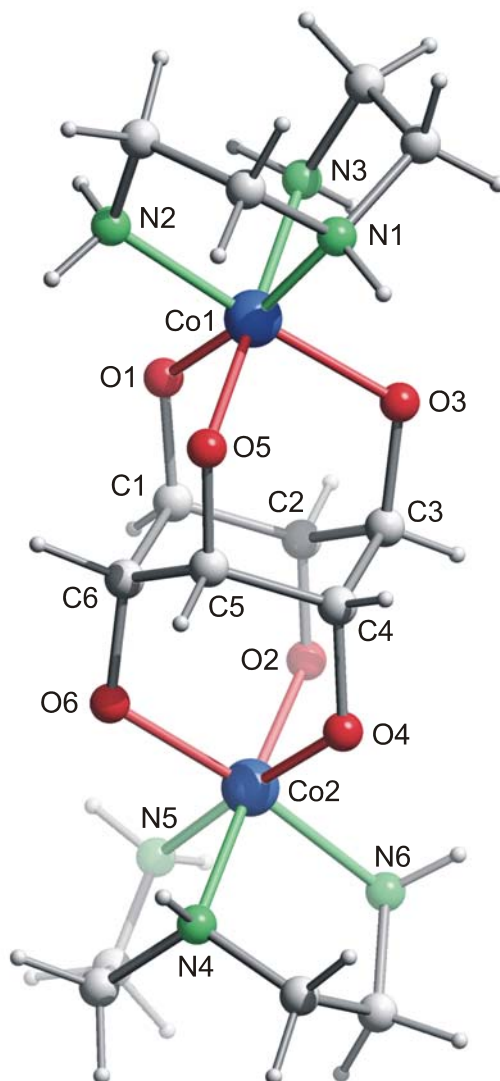


Abbildung 2.47: SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexmoleküls in Kristallen von **24**. Der dien-Hilfsligand an Co2 ist an zwei C-Atomen fehlgeordnet. Es wird die Variante mit einem Anteil von 49,7 % dargestellt. Atome (in Kugeldarstellung): Cobalt (groß, blau), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün), Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (klein, grau). Abstände (Å) und Winkel (°): Co1-O1 1,883(4); Co1-O3 1,931(4); Co1-O5 1,922(4); Co1-N1 1,964(6); Co1-N2 1,953(5); Co1-N3 1,963(5); Co2-O2 1,908(5); Co2-O4 1,889(5); Co2-O6 1,889(5); Co2-N4 1,955(7); Co2-N5 1,973(8); Co2-N6 1,967(7); O1-Co1-O3 94,01(19); O1-Co1-O5 94,84(19); O1-Co1-N1 172,5(2); O1-Co1-N2 89,1(2); O1-Co1-N3 88,4(2); O3-Co1-O5 91,77(17); O3-Co1-N1 91,4(2); O3-Co1-N2 176,4(2); O3-Co1-N3 89,5(2); O5-Co1-N1 90,2(2); O5-Co1-N2 89,7(2); O5-Co1-N3 176,4(2); N1-Co1-N3 86,4(2); N1-Co1-N2 85,4(2); N2-Co1-N3 88,8(2); O2-Co2-O4 92,8(2); O2-Co2-O6 94,9(2); O2-Co2-N4 176,7(3); O2-Co2-N5 90,3(3); O2-Co2-N6 90,3(3); O4-Co2-O6 93,1(2); O4-Co2-N4 88,8(3); O4-Co2-N5 176,1(3); O4-Co2-N6 90,3(3); O6-Co2-N4 87,9(3); O6-Co2-N5 89,0(3); O6-Co2-N6 173,6(3); N4-Co2-N6 86,8(3); N4-Co2-N5 88,0(4); N5-Co2-N6 87,3(4). Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2 -168,8(5); O1-C1-C6-O6 168,0(5); O2-C2-C3-O3 168,3(5); O3-C3-C4-O4 -169,4(5); O4-C4-C5-O5 168,0(5); O5-C5-C6-O6 -168,6(5). Faltungsparameter^[55]: Co1-N1-C10-C11-N2: $Q = 0,3799(70)$ Å; $\varphi = 254,9(8)^\circ$; Co1-N1-C12-C13-N3: $Q = 0,3547(72)$ Å; $\varphi = 73,7(9)^\circ$; Co2-N4-C14-C15-N5: $Q = 0,26(2)$ Å; $\varphi = 84(2)^\circ$; Co2-N4-C14A-C15A-N5: $Q = 0,315(18)$ Å; $\varphi = 281,8(19)^\circ$; Co2-N4-C16-C17-N6: $Q = 0,375(16)$ Å; $\varphi = 244,0(18)^\circ$.

Die Wasserstoffatome an den Hilfsliganden sind in berechneten Lagen, die Inosit-Wasserstoffatome werden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Die Qualität des Datensatzes erlaubt keine vollständige Zuordnung der Wasserstoff-Lagen am teilweise fehlgeordneten Kristallwasser. Der vollständig deprotonierte Komplex-Inosit kann nur als Wasserstoff-Akzeptor dienen. Die Wasserstoff-Donoren des freien Inosits und des nicht fehlgeordneten dien-Liganden binden über intermolekulare Kontakte vor allem an weitere Inosit-Einheiten. Eine intramolekulare Brücke im freien Inosit ist schwach ausgeprägt. Der fehlgeordnete Ligand wiederum bindet ausschließlich an Kristallwassermoleküle. Günstige Abstände vieler Kristallwassermoleküle als potentielle Donoren vor allem für die Komplex-Sauerstoffatome zeigen eine starke Einbindung in ein Wasserstoffbrückenbindungsnetz. Eine Auswahl möglicher Wasserstoffbrückenbindungen gibt Tabelle 6.18 im Anhang.

Analoge Versuche mit *myo*-Inosit ergaben analog rötlichbraune Lösungen, Hochfeldverschiebungen im ^{13}C -NMR weisen auf eine Ringinversion am *myo*-Inosit in die ungünstigere Konformation hin. Es konnten jedoch keine röntgenographisch untersuchbaren Kristalle erhalten werden.

2.4.4.2 Umsetzungen mit Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)

Der zweikernige Palladium(II)-Komplex Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) (Abb. 2.48) und weitere zweikernige Palladium(II)-Komplexe wurden von *Kunte* modelliert, um Zweikernkomplexe mit einem Pd-Pd-Abstand von etwa 4,5 Å zu synthetisieren.^[51a]

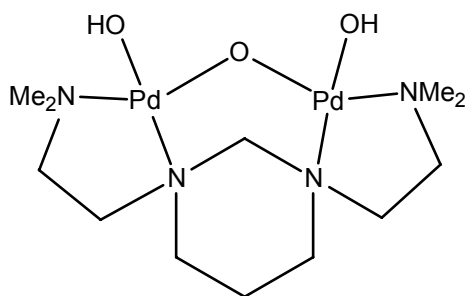


Abbildung 2.48: Strukturformel von Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II).

Ziel war es dabei, das Enzym Xylose-Isomerase, in dessen aktivem Zentrum zwei Metallatome im Abstand von ca. 5 Å fixiert sind,^[119] zu modellieren. An diese beiden Metallatome koordiniert das Substrat Xylose in der offenkettigen Form und wird dann zur Xylulose umgewandelt.^[120] Bei Komplexen mit Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) beträgt der Pd-Pd-Abstand in der gefundenen stabilen 1,2,3-Triolato-Koordination mit etwa 3,2 Å jedoch deutlich weniger als 4,5 Å. Das mittlere Sauerstoff-

atom bindet dabei verbrückend an beide Palladiumatome. Die Modellierung von relativ starren, wasserlöslichen Liganden, die Palladium in größerem Abstand festhalten, erweist sich jedoch als sehr schwierig. Bei zu großer räumlicher Entfernung der Palladium-Atome beobachtet man Bis(diolato)-Koordination.

Kunte konnte die Strukturen von Dulcitol und Galactonsäure mit Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) strukturell untersuchen.^[51a] Dabei koordinieren drei nebeneinander liegende O-Atome. NMR-spektroskopische Untersuchungen an reduzierenden Zuckern zeigen meist einen Hauptsignalsatz mit Koordination an die Zucker-O-Atome O1, O2 und O3. Im Folgenden werden die Strukturen und NMR-spektroskopischen Ergebnisse mit *scyllo*- und *myo*-Inosit beschrieben. Mit *neo*-Inosit ergaben sich fehlgeordnete, nicht zufrieden stellend lösliche Strukturen, die NMR-Spektren sind nicht klar zuordenbar.

2.4.4.3 Die Kristallstruktur von $[\{(C_{12}N_4H_{28})Pd_2\}_2(scyllo-InsH_6)]Cl_2 \cdot 6 H_2O$ (**25**)

Wird eine Lösung aus *scyllo*-Inosit und drei Äquivalenten Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) erst mit dem doppelten Volumen 2-Propanol und mit einer stöchiometrisch der Palladiumspezies entsprechenden Menge Lithiumchlorid-Lösung versetzt und anschließend mit Aceton überschichtet, so bilden sich innerhalb eines Tages kleine Kristallkeime, die nach einigen Wochen gelbe, röntgenographisch messbare Kristalle von $[\{(C_{12}N_4H_{28})Pd_2\}_2(scyllo-InsH_6)]Cl_2 \cdot 6 H_2O$ (**25**) ergeben. **25** kristallisiert mit einer Verwachsung, wobei die daraus resultierenden Reflexe eliminiert wurden. Die Strukturlösung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle beinhaltet zwei Formeleinheiten. Dies entspricht der vierfachen asymmetrischen Einheit. Das zweifach geladene Komplex-Kation wird durch Inversionssymmetrie vervollständigt.

Jedes Palladiumatom bindet an je zwei Sauerstoffatome des Inosits im mittleren Abstand von $1,996(3) \pm 0,005 \text{ \AA}$, wobei O2 verbrückend zu beiden Palladiumatomen wirkt. Die annähernd quadratisch-planare Anordnung wird durch je zwei Stickstoffatome des Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)-Hilfsliganden im Abstand von $2,061(4) \pm 0,021 \text{ \AA}$ erreicht. Die Bindungslängen zu den Hexahydropyrimidin-Stickstoffatomen sind geringfügig länger als die zu den anderen Stickstoff-Ligatoratomen, jedoch immer noch etwas größer als die Pd-O-Abstände. Der Pd-Pd-Abstand von $3,594(3) \text{ \AA}$ ist länger als die von *Kunte* in offenkettigen Systemen gefundenen Werte von $3,2373(5) \text{ \AA}$ bzw. $3,2186(6) \text{ \AA}$, was durch die Starrheit des cyclischen Systems bedingt ist. *scyllo*-Inosit koordiniert als Bis-1,2,3-Triolato-Ligand. Bei genauerer Betrachtung der Winkel im Inosit erkennt man eine signifikante Stauchung des Sechsrings. Der C1-C2-C3-Winkel ist mit $117,1(4)^\circ$ deutlich aufgeweitet, auch werden die nicht verbrückenden Ligand-Atome zusammen gedrückt, was aus den aufgeweiteten O1-C1-C3ⁱ- und O3-C3-C1ⁱ-Winkeln (i: 1 - x, - y, - z) mit $114,4(4)^\circ$ bzw. $115,2(4)^\circ$ hervorgeht. Der zweifach positiv geladene Komplex ist planar, nur die Hälfte der Methylgruppen und die Hexahydropyrimidin-Ringe ragen etwas aus der Ebene.

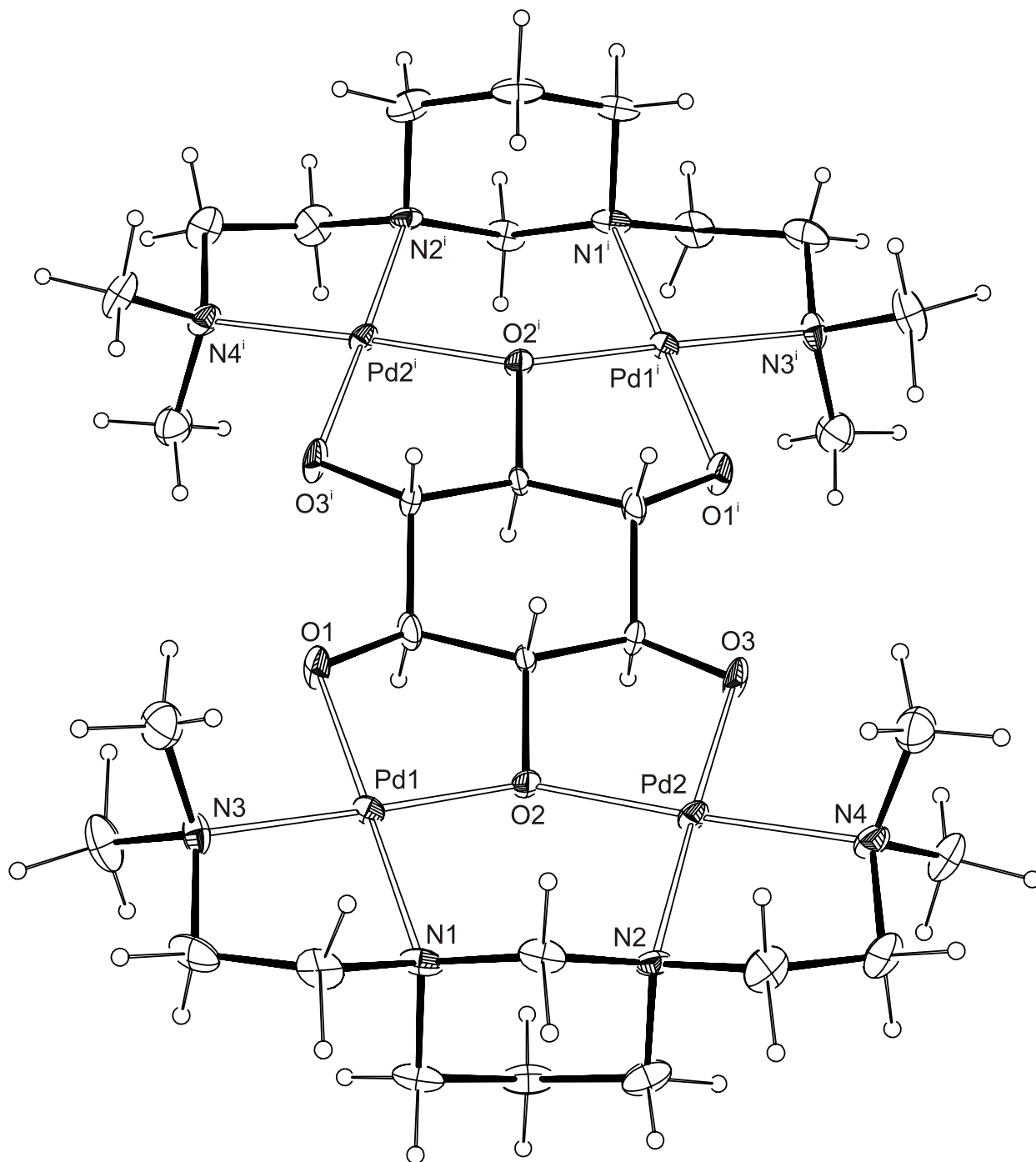


Abbildung 2.49: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Anions in Kristallen von **25**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1-O1 1,989(3); Pd1-O2 2,000(3); Pd1-N1 2,083(4); Pd1-N3 2,041(4); Pd2-O2 2,000(3); Pd2-O3 1,995(3); Pd2-N2 2,081(4); Pd2-N4 2,039(4); Pd1-Pd2 3,594(3); O1-Pd1-O2 84,62(13); O1-Pd1-N1 176,93(14); O1-Pd1-N3 91,90(16); O2-Pd1-N1 97,29(14); O2-Pd1-N3 175,82(15); N1-Pd1-N3 86,28(16); O2-Pd2-O3 84,78(13); O2-Pd2-N2 97,44(14); O2-Pd2-N4 176,13(14); O3-Pd2-N2 177,46(15); O3-Pd2-N4 91,44(15); N2-Pd2-N4 86,36(16). Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2 52,7(5); O2-C2-C3-O3 -52,3(5); N1-C51-C61-N3 -56,0(5); N2-C71-C81-N4 54,1(6). Faltungsparemeter^[55]: Pd1-O1-C1-C2-O2: Q = 0,4490(47) Å; φ = 289,5(4)°; Pd1-N1-C51-C61-N3: Q = 0,466(5) Å; φ = 76,8(5)°; Pd2-O2-C2-C3-O3: Q = 0,462(5) Å; φ = 67,3(4)°; Pd2-N2-C71-C81-N4: Q = 0,458(5) Å; φ = 254,4(5)°; Pd1-O2-Pd2-N2-C11-N1: Q = 0,561(4) Å; θ = 18,4(4); φ = 247,5(11)°. Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, -y, -z.

Die Chelatfünfringe können an Hand einer Konformationsanalyse nach *Cremer* und *Pople* am Inosit am Besten als Briefumschlag-Form beschrieben werden, wobei jeweils C2 aus der Ebene wegklappt. Am Ethylendiamin-Fragment liegt jeweils eine angenäherte $C^{51}E$ - bzw. E_{C71} -Briefumschlag-Form vor. Der Inosit-Sechsring nimmt eine ideale all-äquatoriale Sessel-Konformation mit einer Faltungsamplitude von 0,604(5) Å ein. Auch das Hexahydropyrimidin-Fragment liegt als nahezu idealer Sechsring-Sessel vor. Am Pd1 bindet der Inosit in der λ -Form und das Ethylendiamin-Fragment in δ -Form, am Pd2 des Komplexes liegt die alternative Ringkonformation (δ -Form am Inosit, λ -Form am en-Fragment) vor. Die Ringkonformere wandeln sich an den jeweiligen symmetrieezeugten Palladium-Atomen im Komplex in die jeweils andere Form um.

^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen einen auch schon von *Kunte* beobachteten langsamen Ligandaustausch auf Grund der μ -Oxo-Brücke im Edukt. Nach etwa einem Tag zeigt sich erst eine teilweise Umsetzung, wobei die dreifach deprotonierte Inosit-Spezies noch den Hauptteil in Lösung ausmacht. Nach einigen Tagen ist der Komplex mit zwei koordinierenden Pd₂-Hilfsligand-Fragmenten, wie er auch in Kristallen von **25** vorkommt, eindeutig die Hauptspezies. Das NMR-Spektrum der Lösung ist wegen der hohen Symmetrie des Inosits und der damit verbundenen geringen Zahl an Komplexspezies eindeutig interpretierbar.

Tabelle 2.24: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) in der Mutterlösung von **25**. Die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) werden im Vergleich zum Signal des nicht komplexierenden *scyllo*-Inosits (nicht reagierter *scyllo*-Inosit in Lösung) angegeben. Die $\Delta\delta$ -Werte von Kohlenstoffatomen, die an die koordinierenden Sauerstoffatome binden, sind fett gedruckt und entsprechen dem CIS. Es werden nur die Werte der Inosit-C-Atome angegeben.

| | | C1/C3 | C2 | C4/C6 | C5 |
|---|----------------|------------|-------------|------------|-------------|
| [(C ₁₂ N ₄ H ₂₈)Pd ₂ (<i>scyllo</i> -Ins1,2,3H ₋₃)] ⁻ | δ | 79,4 | 97,5 | 78,8 | 77,1 |
| | $\Delta\delta$ | 5,9 | 24,0 | 5,2 | 3,6 |
| [(C ₁₂ N ₄ H ₂₈)Pd ₄ (<i>scyllo</i> -Ins1,2H ₋₂)] ²⁻ (Spezies in Kristallen von 25) | δ | 78,2 | 101,3 | 78,2 | 101,3 |
| | $\Delta\delta$ | 4,7 | 27,8 | 4,7 | 27,8 |

Im untersuchten System können sich nur zwei verschiedene Komplexe bilden. Tabelle 2.24 listet die beobachteten Komplex-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum auf. Der CIS am verbrückenden Sauerstoff in **25** ist mit 27,8 ppm die größte bisher beobachtete relative Verschiebung bei Polyolato-Verbindungen mit Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II). Die bisher gefundenen Werte bei Polyolen und Zuckern liegen zwischen 19,5 und 24,7 ppm.^[51a] In diesem Bereich liegen auch die relativen Verschiebungen der verbrückenden Sauerstoffatome am *scyllo*-Inosit-Komplex mit einem koordinierenden Pd₂-Fragment oder beim isolierten *myo*-Inosit-Komplex (vgl. Tabelle 2.25) mit zwei bindenden Pd₂-Fragmenten. Der CIS-Werte der Kohlenstoffatome an nicht verbrückenden Sauerstoffatomen liegen zwischen 4,0 ppm (in **26**) und 5,9 ppm und damit im bisher beobachteten Rahmen.

Man kann im Kristall verschiedene Schichtbereiche entlang [010] erkennen. Dabei befinden sich innerhalb eines Bereichs gleichmäßig aus der Ebene verkippte Komplex-Einheiten (mit intramolekular verbrückendem Kristallwasser mit O91). Entlang [010] wechseln sich unterschiedlich verkippte Schichten ab. O91 verbrückt als zweifacher Donor die Inosit-Sauerstoffatome O1 und O3. Es ist ebenso kein Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor wie erwartungsgemäß das zwei Palladiumatome verbrückende Sauerstoffatom O2. Zwischen den intern zweifach durch O91 verbrückten Komplex-Einheiten sind einzig van-der-Waals-Wechselwirkungen zu beobachten. Potentielle schwache Wasserstoffbrückenbindungen von an Kohlenstoffatomen bindenden Donoren werden nicht genauer in Betracht gezogen.

Die für die Elektroneutralität sorgenden Chlorid-Ionen sind fehlgeordnet mit Anteilen von 50,2 % und 49,8 %. Das Chlorid und die sie umgebenden, ebenfalls fehlgeordneten Wassermoleküle mit O92 und O93 liegen zwischen den Komplexschichten. Diese Bereiche in (010) sind nur durch ionische Wechselwirkungen mit den Komplexschichten verbunden. Die Lagen benachbarter chloridhaltiger Schichten zeigen Inversionssymmetrie. Das Chlorid liegt in etwa planar in der (010)-Ebene angeordnet. Es bilden sich gewellte netzartige Strukturen, wobei je zwei über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Wassermoleküle jeweils drei Chlorid-Ionen miteinander verbinden. Innerhalb einer Schicht liegen die Atome in [100] exakt aufeinander; Bereiche mit Kristallwassermolekülen werden durch Chloridreihen getrennt. Entlang [001] bilden die Chlorid-Ionen leicht versetzte Chloridionen-Reihen, die über Kristallwassermoleküle verbunden werden. Dabei liegen die Kristallwasserbrücken entlang [001] abwechselnd ober- und unterhalb der Chloridionen-Ebene. Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Die Abstände der Wasserstoffatome H923 und H931 wurden am jeweiligen Trägeratom auf 0,83(5) Å und der Abstand der jeweiligen zwei Wasserstoffatome an O92B, O93A und O93B auf 1,30(1) Å fixiert. Nähere Angaben zu den Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 6.19 im Anhang zu finden.

2.4.4.4 Die Kristallstruktur von $[\{(C_{12}N_4H_{28})Pd_2\}_2(myo-InsH_6)](PF_6)_2 \cdot 11 H_2O$ (**26**)

Wird eine Lösung aus *myo*-Inosit und drei Äquivalenten Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) erst mit dem doppelten Volumen 2-Propanol und mit einer stöchiometrisch der Palladiumspezies entsprechenden Menge Natriumhexafluorophosphat-Lösung versetzt und anschließend mit 2-Propanol überschichtet, so bilden sich innerhalb von zehn Tagen gelbe, röntgenographisch untersuchbare Kristalle von $[\{(C_{12}N_4H_{28})Pd_2\}_2(myo-InsH_6)](PF_6)_2 \cdot 11 H_2O$ (**26**). Die Struktur wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ gelöst. Die asymmetrische Einheit entspricht der Formeleinheit, die Elementarzelle beinhaltet zwei der zweifach positiv geladenen Komplex-Kationen. Die Kristalle waren jedoch gestört, was sich an einigen unschönen Schwingungsellipsoiden und nicht idealen Winkeln und Abständen im Inosit zeigt.

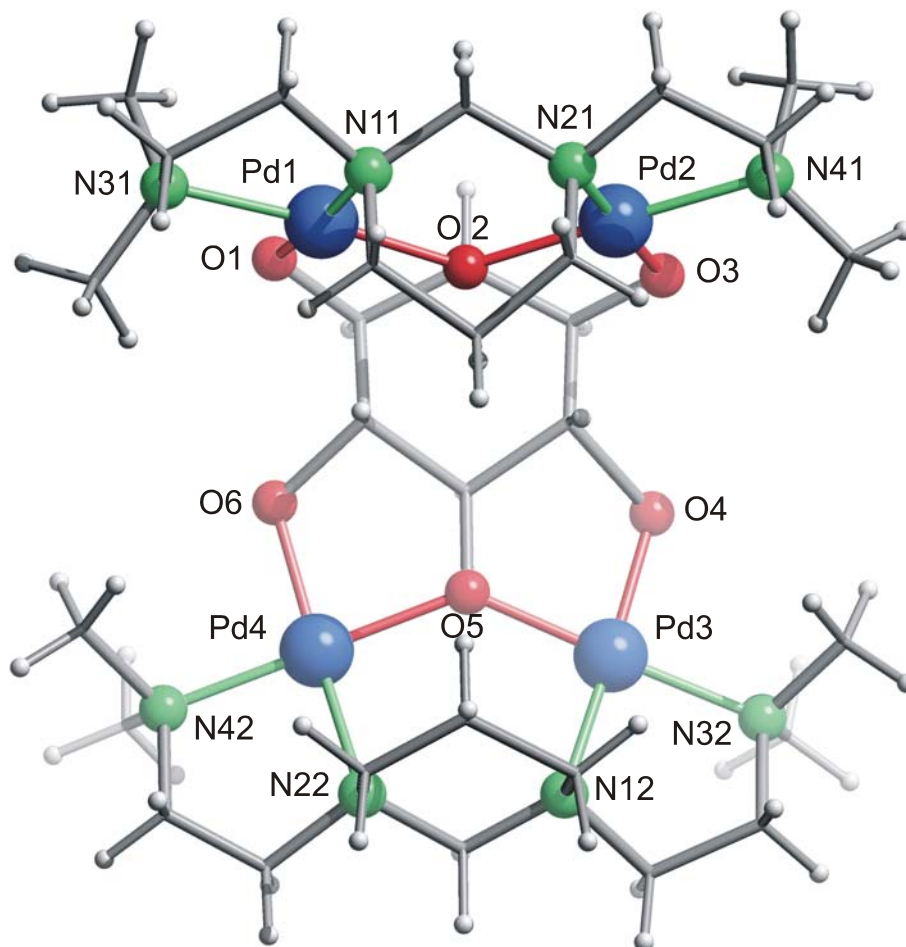


Abbildung 2.50: SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur des Komplex-Anions in Kristallen von **26**. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (groß, blau), Sauerstoff (rot), Stickstoff (grün), Kohlenstoff (als Verbindungspunkte), Wasserstoff (klein, grau). Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1-O1 2,076(9); Pd1-O2 1,953(12); Pd1-N11 2,040(13); Pd1-N31 2,080(17); Pd2-O2 2,014(11); Pd2-O3 2,053(13); Pd2-N21 2,076(15); Pd2-N41 2,042(16); Pd1-Pd2 3,649(9); Pd3-O4 1,955(12); Pd3-O5 1,940(14); Pd3-N12 2,043(13); Pd3-N32 2,038(15); Pd4-O5 2,007(13); Pd4-O6 1,969(8); Pd4-N22 2,071(14); Pd4-N42 2,037(17); Pd3-Pd4 3,646(9); O1-Pd1-O2 85,9(5); O1-Pd1-N11 174,6(5); O1-Pd1-N31 92,6(5); O2-Pd1-N11 94,8(6); O2-Pd1-N31 175,6(6); N11-Pd1-N31 87,1(6); O2-Pd2-O3 86,4(5); O2-Pd2-N21 94,8(5); O2-Pd2-N41 178,3(6); O3-Pd2-N21 178,7(5); O3-Pd2-N41 92,0(6); N21-Pd2-N41 86,8(6); O4-Pd3-O5 82,9(5); O4-Pd3-N12 172,9(7); O4-Pd3-N32 94,5(6); O5-Pd3-N12 94,8(5); O5-Pd3-N32 176,1(7); N12-Pd3-N32 88,1(6); O5-Pd4-O6 84,1(4); O5-Pd4-N22 94,6(5); O5-Pd4-N42 178,0(8); O6-Pd4-N22 169,3(5); O6-Pd4-N42 95,2(6); N22-Pd4-N42 86,4(7). Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2 60,4(11); O2-C2-C3-O3 -53,5(15); O4-C4-C5-O5 51,9(17); O5-C5-C6-O6 -48,7(16); N11-C71-C81-N31 -55,8(19); N21-C51-C61-N41 55(2); N12-C52-C62-N32 -59,5(15); N22-C72-C82-N42 56,6(19). Faltungsparameter^[55]: Pd1-O1-C1-C2-O2: $Q = 0,519(12)$ Å; $\varphi = 274,0(11)^\circ$; Pd1-N11-C51-C61-N31: $Q = 0,49(2)$ Å; $\varphi = 73,3(18)^\circ$; Pd2-O2-C2-C3-O3: $Q = 0,479(13)$ Å; $\varphi = 70,0(15)^\circ$; Pd2-N21-C71-C81-N41: $Q = 0,44(2)$ Å; $\varphi = 254,8(19)^\circ$; Pd3-O4-C4-C5-O5: $Q = 0,573(17)$ Å; $\varphi = 237,5(15)^\circ$; Pd3-N12-C52-C62-N32: $Q = 0,513(17)$ Å; $\varphi = 76,7(14)^\circ$; Pd4-O5-C5-C6-O6: $Q = 0,480(19)$ Å; $\varphi = 117,9(18)^\circ$; Pd4-N22-C72-C82-N42: $Q = 0,470(19)$ Å; $\varphi = 252,0(19)^\circ$; Pd1-O2-Pd2-N21-C11-N11: $Q = 0,549(17)$ Å; $\theta = 25,1(15)$; $\varphi = 247,5(11)^\circ$; Pd3-O5-Pd4-N22-C12-N12: $Q = 0,556(14)$ Å; $\theta = 29,7(14)$; $\varphi = 243(3)^\circ$.

Die Palladium-Ionen sind annähernd quadratisch-planar von zwei Sauerstoffatomen und zwei Stickstoffatomen des Hilfsliganden umgeben. Dabei binden die Inosit-Sauerstoffatome im Abstand von $1,996(12) \pm 0,047 \text{ \AA}$ etwas kürzer als die Stickstoffatome im mittleren Abstand von $2,053(15) \pm 0,018 \text{ \AA}$. Die Pd-Pd-Abstände von $3,646(9) \text{ \AA}$ und $3,649(9) \text{ \AA}$ sind nochmals etwas größer als in **25**. O2 und O5 binden verbrückend an zwei Palladiumatome.

myo-Inosit wird von zwei Dipalladium-Fragmenten als 1,2,3-Triolato-Ligand in 1,2,3- und 4,5,6-Position koordiniert. Eine genauere Diskussion der Winkel und Abstände im Inosit kann auf Grund der Qualität des Datensatzes nicht erfolgen, man kann aber eine starke geometrische Beanspruchung des Inosits annehmen. Der zweifach positiv geladene Komplex ist am Inosit gewinkelt, die Hexahydropyrimidin-Ringe zeigen aufeinander zu. Die für die Elektroneutralität sorgenden Hexafluorophosphat-Ionen liegen etwas oberhalb und leicht seitlich der gebildeten Mulde des Komplexes. Eine Konformationsanalyse zeigt für den Inosit einen leicht verzerrten Sechsring-Sessel. Für die Chelatfünfringe ergeben sich in einer Analyse der Faltung nach *Cremer* und *Pople* am Ethylendiamin-Fragment näherungsweise Briefumschlag-Formen, wobei entweder C51, C71, C52 oder C72 (von Pd1 nach Pd4) aus der Ebene wegklappt. Am Inosit liegt eine angenäherte ${}^{\text{C}2}T_{\text{C}1}$ -*twist*-Konformation am Pd1 und am Pd2 eine ${}^{\text{C}2}E$ -Briefumschlag-Form vor. Am Pd3 beobachtet man eine gering verzerrte ${}^{\text{O}4}T_{\text{C}4}$ -*twist*-Faltung, während am Pd4 die Konformation zwischen der $E_{\text{C}6}$ - und der ${}^{\text{O}6}T_{\text{C}6}$ -Form liegt. An Pd1 und Pd3 bindet der Inosit in der δ -Form und das Ethylendiamin-Fragment in λ -Form, am Pd2 und Pd4 des Komplexes liegt die alternative Ringkonformation (λ -Form am Inosit, δ -Form am en-Fragment) vor. In der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1$ ist dies die einzige vorkommende Komplexform.

Das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Lösung ist wegen der geringeren Symmetrie des *myo*-Inosits und der damit verbundenen größeren Zahl an Komplexspezies nicht vollständig interpretierbar. Es lässt sich jedoch eine Spezies finden, deren Verschiebungen sich auf Grund der etwas größeren Häufigkeit und symmetriebedingter größerer Signalstärke bei zwei Signalen zuordnen lassen. Es handelt sich dabei um den gleichen Komplex wie in Kristallen von **26**. Die Verschiebungen für diesen Komplex sind in Tabelle 2.25 aufgeführt. Nach Einstellung des Gleichgewichts ist jedoch kein deutlich bevorzugtes Koordinationsmuster mehr erkennbar. Kristalle mit anderen Komplexspezies wurden erhalten, konnten aber auf Grund der Qualität des Datensatzes nicht zufrieden stellend gelöst werden. Die Bewertung der NMR-Daten erfolgte bereits kurz in Kap. 2.4.4.3.

Tabelle 2.25: Verschiebungen der Signale im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (δ/ppm) von **26**. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) zu unkomplexiertem *myo*-Inosit (nicht reagierter *myo*-Inosit in Lösung) angegeben. Sämtliche Inosit-C-Atome binden an Ligator-O-Atome und zeigen somit einen CIS. Es werden nur die Werte der Inosit-C-Atome angegeben.

| | C1/C3 | C2 | C4/C6 | C5 |
|----------------|------------|-------------|------------|-------------|
| δ | 76,0 | 95,0 | 75,7 | 95,4 |
| $\Delta\delta$ | 4,9 | 23,2 | 4,0 | 21,4 |

Man erkennt im Kristall elektroneutrale parallele Schichtbereiche in [001]. Zwei durch eine zweizählige Schraubenachse hervorgehende Komplex-Ebenen sind so aneinander angelagert, dass die U-förmigen Komplexe mit den „offenen“ Seiten aufeinander zeigen, das heißt der Inosit liegt am Rand der Schicht. Die Ebenen sind so gegeneinander versetzt, dass die „offenen“ Seiten sich gerade nicht gegenüber liegen; die Hilfsliganden liegen nebeneinander. Über der Komplex-Mulde sind zwischen den Ebenen die Hexafluorophosphat-Ionen gelegen. Die Komplex-Schicht ist leicht gewellt. Zwischen diesen wasserfreien Komplex-Schichten ist das Kristallwasser angesiedelt.

Die Qualität des Datensatzes ermöglicht keine Zuordnung der Lagen der Wasserstoffatome am Kristallwasser, die Wasserstoffatome am Komplex sind in berechneten Lagen. Einige Kristallwassermoleküle wurden mit einem Fehlordnungsmodell verfeinert. Da das Komplex-Kation keine Donor-Wasserstoffatome besitzt, lassen sich nur Aussagen über mögliche Wasserstoffbrückenbindungen auf Grund der O-O-Abstände treffen. So sind in günstiger Position zu den nicht verbrückenden Inosit-Sauerstoffatomen potentielle Donor-Sauerstoffatome für die Einbindung in ein Wasserstoffbrückenbindungssystem zu finden. Auch zu den Hexafluorophosphat-Ionen können Kontakte beobachtet werden. In den Kristallwasser-Bereichen weisen zahlreiche günstige Abstände auf eine intensive Verknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen hin.

3 Diskussion

3.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen und Spezies in Lösung

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden im Wesentlichen die strukturellen Untersuchungen der als Einkristalle erhaltenen Komplexe vorgestellt. Bei einigen Elementen waren hierbei Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie möglich. Als wichtige Beispiele seien die Untersuchungen an heteroleptischen Palladium- und Cobalt(III)-Verbindungen genannt. Beide Metalle zeigen eine deutliche Tieffeld-Verschiebung an Diolato-Kohlenstoffatomen, den so genannten „*coordination induced shift*“ (CIS), von etwa 10 ppm bei Palladiumkomplexen und ungefähr 7 ppm bei Cobalt(III)-Spezies. Dabei zeigt sich, dass auf Grund des Vorliegens von mehreren Komplexspezies in Lösung nur selten konkrete Zuordnungen zu den Lösungsspezies möglich sind. Zwar besitzt *scyllo*-Inosit dank seiner hohen Symmetrie (Punktgruppe: D_{3d}) nur ein Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum, doch wird bei Komplexbildung die Symmetrie rasch abgebaut und es werden bis zu sechs Inosit-C-Signale beobachtet. Während man das System *scyllo*-Inosit/Pd-en noch sicher interpretieren kann, ist dies sonst wegen der vielen Spezies meist nicht mehr möglich. Bei anderen Inosit-Isomeren wird die Interpretation noch schwieriger. Für interpretierbare NMR-Spektren kann man entweder Lösungen, bei denen auf Grund des geringen Anteils des Metall-Fragments oder einer geringen Neigung zur Komplexbildung eine mehrfache Koordination unwahrscheinlich ist, untersuchen oder man misst Spektren von aufgelösten Kristallen, sofern diese in ausreichender Menge erhalten werden können. Außer in diesen Fällen (und bei Untersuchungen an Boraten) wurden immer mehrere Spezies in Lösung gefunden. Auch kann es wie bei den Umsetzungen mit Cd-tren sein, dass bei Untersuchungen der Lösung weder neue Signale noch eine signifikante Verschiebung der Eduktsignale erkennbar sind und doch eine Komplexbildung stattgefunden hat. Ein rascher Ligandaustausch und daraus resultierende gemittelte Signale können eine Ursache dafür sein.

Dennoch lassen NMR-spektroskopische Daten häufig zumindest qualitative Aussagen über den Grad und die Art der Komplexbildung zu. Wegen der oft nicht gänzlich abgebauten Symmetrie können Signalgruppen vergleichbarer Intensität und etwa gleichen Signalstärkenverhältnissen gebildet werden und aus mehreren Spektren mit unterschiedlichen Inosit:Metall-Verhältnissen Signale von Inositen mit unterschiedlich vielen koordinierenden Metall-Fragmenten zusammengefasst und unterschieden werden. So war es möglich, die einzelnen Spezies einer Lösung von *scyllo*-Inosit in Pd-en zu interpretieren.

Ein großer Vorteil sowohl bei *scyllo*- wie bei *myo*-Inosit ist, dass in der energetisch weniger bevorzugten Konformation eine Hochfeld-Verschiebung der Signale beobachtet wird, während bei Koordination in der stabileren Sessel-Form eine Tieffeld-Verschiebung der Diolato-Kohlenstoffatome (CIS) beobachtet wird. Somit kann beim System Cobalt(III)/dien die später auch in

der Kristallstruktur gefundene Koordination vorhergesagt werden. Versuche mit alkalischen Borat-Lösungen zeigen sowohl beim *scyllo*-Inosit^[22b] als auch beim *myo*-Inosit eine weitgehende 1,3,5-Triolato-Koordination des Boratoms am Inosit in der ungünstigeren Konformation an.

Die Lösungsspektren mit Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) sind wegen der wenigen, nämlich nur zweier Koordinationsmöglichkeiten am *scyllo*-Inosit vollständig interpretierbar. Beim *myo*-Inosit wird nach einem Tag eine leichte Bevorzugung der symmetrischen Koordinationspezies beobachtet, bei der auch aus Symmetriegründen zwei Signale stärker sind. In Lösung und auch an gestörten und daher nicht endgültig lösbaren Kristallen zeigt sich auch hier, dass das Dipalladium-Fragment kein bevorzugtes Koordinationsmuster an Inositen besitzt. Dies steht im Gegensatz zu den Untersuchungen an reduzierenden Zuckern, wo auf Grund unterschiedlicher Aciditäten der Sauerstoffatome immer eine selektive Koordination an die Sauerstoffatome O1–O3 des in der Pyranose-Form vorliegenden Zuckers zu finden ist.^[51a] Geometrische Aspekte scheinen also bei der Koordination von untergeordneter Bedeutung zu sein. Auch beim *neo*-Inosit wurden mit Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) in Lösung verschiedene Komplexe gefunden und stark fehlgeordnete und daher nicht zufrieden stellend lösbare Kristalle erhalten.

Die kristallin erhaltenen Komplexe werden also keineswegs aus weitgehend einheitlicher Lösung erhalten; für deren Kristallisation sprechen vermutlich eher geometrische Argumente wie eine bessere Packung im Kristall. Auch eine deutlich bevorzugte Koordination entweder an *cis*- oder *trans*-Diolato-Funktionen konnte weder bei *myo*- noch bei *neo*-Inosit beobachtet werden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen mit weiteren Elementen

Neben den bisher beschriebenen Umsetzungen wurden weitere Versuche durchgeführt und soweit möglich mit ¹³C-NMR-Experimenten untersucht. Dabei beobachtet man bei Zinn(IV) eine Komplexierung. Hinweise darauf geben auch die elektrophoretischen Versuche in Stannat-Lösungen.^[121] In stark alkalischen, klaren Lösungen, hergestellt aus Zinn(IV)-chlorid und *scyllo*-Inosit sind im ¹³C-NMR neue Signalgruppen mit einer Verschiebung von etwa 74,0 ppm und 75,5 ppm zu sehen und auch im ¹¹⁹Sn-Spektrum beobachtet man neue Signale bei etwa 555 ppm. In diesem Bereich sind auch neue Signale bei Umsetzungen mit *myo*-Inosit zu beobachten. Die ¹³C-NMR-Spektren der Umsetzungen mit *myo*-Inosit sind auf Grund vieler Signale unübersichtlich. Die Lösungen scheiden bei Versuchen zur Kristallisation meist ein farboses, amorphes Pulver ab.

Untersuchungen mit Molybdaten zeigen im ¹³C-NMR-Experiment mit *scyllo*-Inosit bei verschiedenen pH-Werten der Reaktionslösung keinerlei Hinweise auf Komplexbildung, während bei *myo*-Inosit in neutraler bis leicht saurer Lösung eine neue Signalgruppe bestehend aus vier Signalen mit teilweise deutlichem CIS, jedoch mit geringem Anteil in der Lösung, erscheint. Auch in Elektrophorese-Versuchen mit Molybdat-Lösungen zeigt *scyllo*-Inosit im Gegensatz zu

myo-Inosit keine Migration.^[27] Ein binuklearer Molybdän(VI)-Komplex mit β -D-Lyxofuranose wurde strukturell untersucht und zeigte als koordinierende Gruppe ein $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ -Ion, das über vier Alkoxy-Funktionen an den Zucker bindet.^[122] Der Versuch, dieses Fragment im Modell an *scyllo*-Inosit zu binden scheitert, da in keiner Sessel-Konformation vier Hydroxyl-Funktionen auf eine Seite zeigen. *myo*-Inosit jedoch bietet, allerdings nur in seiner fünffach axialen Sessel-Konformation, diese Anordnung der Sauerstoffatome. Da diese Konformation energetisch ungünstig ist, erklärt dies die gefundene, aber geringe Komplexbildungs-Neigung. Der dabei entstehende C_s -symmetrische Komplex steht in Einklang mit den beobachteten vier neuen Signalen.

3.2 Qualitative Untersuchungen zur Komplexbildung bei *myo*- und *scyllo*-Inosit

In diesem Abschnitt sollen verschiedene Beobachtungen zur Synthese homoleptischer Komplexe erläutert werden. Dabei gibt es signifikante Unterschiede zwischen *myo*- und *scyllo*-Inosit. Es wird versucht, die Unterschiede zu erklären.

3.2.1 Versuche zur Darstellung von Kupfer-Inositolato-Komplexen

Lithium- und natronalkalische *scyllo*-Inosit-Lösungen bilden bei Zugabe einer Kupfer(II)-acetat-Lösung augenblicklich einen blauen, pulverigen Niederschlag. Dieser ist besonders bei natronalkalischer Ausgangslösung blauviolett und nicht von der typischen hellblauen Färbung des Kupfer(II)-hydroxids. Die überstehende Lösung ist farblos. Die Farbe der Niederschläge deutet auf eine Komplexbildung hin, jedoch ist dessen Löslichkeit dann außerordentlich gering.

Gibt man *myo*-Inosit zu natron- oder kalialkalischen Suspensionen mit Kupfer(II)-hydroxid, so entstehen intensiv dunkelblaue Lösungen. Kristalle konnten aus diesen Lösungen nicht gewonnen werden. Mit Lithiumhydroxid als Base bildet sich eine viskose Suspension, die langsam zu einem türkisfarbenen Gel erstarrt, was auf eine Vernetzung der Komplexe hinweist. Die deutlich intensivere Färbung kann als verstärkte Komplexierbereitschaft auf Grund der *cis*-ständigen Diol-Funktion am *myo*-Inosit interpretiert werden. Wahrscheinlicher ist aber die Ausbildung von Mehrkern-Komplexen unter Einbeziehung der *eq-ax-eq*-ständigen 1,2,3-Triolato-Funktion der Grundkonformation des *myo*-Inosits, ein häufig gefundenes Struktur-muster in Kupfer-Polyolato-Verbindungen. Eine Verbindung zu Tris-inositolato-cupraten unter Bildung eines Cu_3O_3 -Sechsrings, wie es bei anderen Polyolen häufiger beobachtet wurde, ist denkbar.^[47b, 53, 123] Ein Strukturvorschlag wird in Abb. 3.2 gegeben. Auch weitere Verknüpfungs- und Koordinationsmuster sind ebenso vorstellbar und führen damit zu einer komplexen Vielfalt, was für die Kristallisation eher ungünstig ist. *scyllo*-Inosit kann derartige Koordinationsmuster nicht bieten. Heteroleptische 1,2-Diolato-Komplexe mit Cu(en)-Fragmenten schränken die Zahl

der Komplexspezies ein, jedoch sollte man die Möglichkeit des Ligandaustauschs im Cu/en/Polyol-System im stark Alkalischen bedenken. Mit *myo*-Inosit konnten jedoch auch hier keine Kristalle erhalten werden.

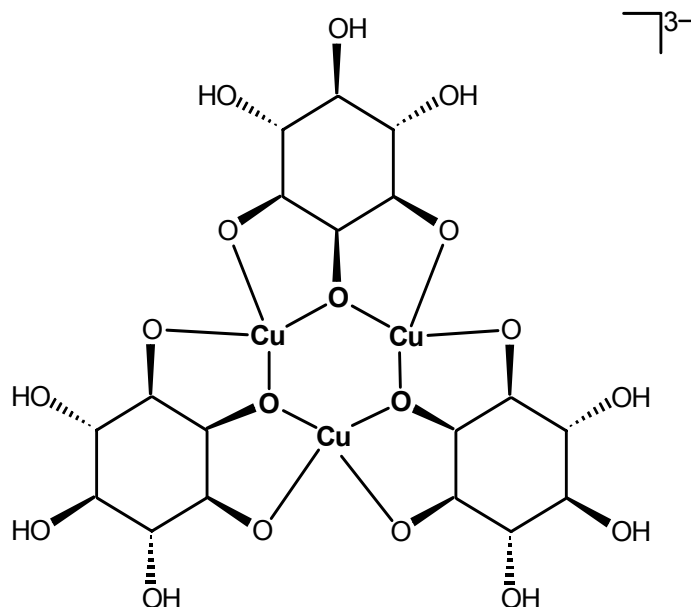


Abbildung 3.1: Strukturvorschlag für ein *myo*-Inositolato-cuprat(II).

Suspensionen aus *neo*-Inosit und Kupfer(II)-hydroxid (im Verhältnis 2:1) zeigen bei Zugabe von Alkali-hydroxid-Lösungen im Falle des Lithiumhydroxids eine Grünfärbung der Lösung und dann die quantitative Bildung eines grünen Niederschlags nach einigen Stunden. Auch in natron- und kali-alkalischer Lösung bildet sich ein grüner Niederschlag nach einigen Stunden: Die überstehende Lösung ist jedoch blau gefärbt. Die Färbung der Lösung wird aber über mehrere Wochen unter Bildung eines grünen Pulvers zunehmend schwächer. Mit Cäsiumhydroxid bildet sich die stabilste und am intensivsten gefärbte blaue Lösung. Nach einigen Wochen fällt auch hier etwas grüner Niederschlag aus. Nach mehreren Monaten kristallisiert ein schwach blaues Oxalato-Cuprat. In allen Versuchen bleibt ein Teil des *neo*-Inosits ungelöst. Diese Beobachtungen sind erstaunlich insofern, als *neo*-Inosit in der Grundkonformation zwei eq-ax-eq-Triolato-Funktionen besitzt und vielfältige Mehrkern-Verbindungen mit Kupfer eingehen sollte. Die geringe Löslichkeit des *neo*-Inosits ist ein möglicher Grund für die schwache Komplexbildung. Cu-en bildet mit *neo*-Inosit wenig stabile Lösungen.

3.2.2 Versuche zur Darstellung homoleptischer Eisen-Inositolato-Komplexe

Die strukturell untersuchten Eisen(III)-Verbindungen mit *scyllo*-Inosit wurden bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Bei den Untersuchungen der Lösungen wurde festgestellt, dass die Färbung der Lösungen bei unterschiedlicher Konzentration der Reaktanden (bei gleichem relativem Verhältnis) variiert. Höher konzentrierte Lösungen hellen merklich auf, sogar fast farblose,

instabile Lösungen werden erhalten. Diese sind dann jedoch sehr labil und scheiden rasch einen Niederschlag ab. Dabei sind lithiumalkalische Lösungen weniger stabil und heller im Farbton.

Alkalische Lösungen mit *myo*-Inosit ergeben nach Zugabe von Eisen(III)-Salzen tief dunkelbraune Lösungen. Lithiumalkalische Lösungen sind dabei geringfügig instabiler bezüglich der Bildung von Niederschlägen als die Lösungen mit anderen Alkalilösungen. Auch wenn, wie oben erläutert, die Farbe der Komplex-Lösungen sich bei unterschiedlichen Konzentrationen ändern kann, so ist es in der Regel bei vergleichbaren, nicht zu konzentrierten Lösungen doch an Hand der Färbung der Lösungen möglich, erste Schlüsse auf die vorliegende Eisen(III)-Komplexspezies zu ziehen. Einkernige Eisen(III)-Komplexe sind üblicherweise beinahe farblos; Zwei- oder Dreikern-Komplexe sind grünlich oder gelb (wie bei **3**) und Eisen(III)-Cluster mit mehr als drei Eisen-Ionen sind je nach Kernzahl orange bis dunkelbraun gefärbt. Daher kann man davon ausgehen, dass mit *myo*-Inosit Polyeisen-Cluster gebildet werden. Die vielen unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten am *myo*-Inosit können vom Eisen genutzt werden, zusätzlich sind Oxo- oder Hydroxo-Brücken denkbar. *myo*-Inosit ist anscheinend nicht mehr in gleicher Weise wie *cis*-Inosit, der einen sechskernigen Eisen(III)-Cluster bildet,^[41a] in der Lage, die Peripherie des Komplexes so abzuschirmen, so dass es zu keiner weiteren Aggregation kommt.

3.2.3 Versuche zur Darstellung homoleptischer Mangan-Inositolat-Komplexe

Wie bereits erwähnt, führt die Umsetzung von alkalischen Suspensionen aus *myo*-Inosit und Mangan(II)-Salzen mit Kalium-hexacyanoferrat(III) zu intensiv weinroten Lösungen vierwertiger Mangan-Komplexe, aus denen jedoch keine Kristalle gewonnen werden konnten. Mit Mangan(III)-acetat ergeben sich nach Entfernen eines dunklen Niederschlags, der innerhalb einiger Stunden anfällt, gelborange Lösungen, aus denen wiederum keine Mangan(III)-haltigen Komplexe isoliert werden können, sondern die Mangan(IV)-haltigen Kristalle von **4**.

Umsetzungen von Mangan(III)-acetat mit *scyllo*-Inosit unter vergleichbaren Bedingungen wie bei der Darstellung von **4** ergaben wenig stabile Lösungen, es fällt ein dunkler Niederschlag aus. Die gezielte Oxidation alkalischer Mangan(II)-nitrat-Lösungen mit Kalium-hexacyanoferrat(III) führt ebenfalls zu labilen weinroten Lösungen, die nur bei Kühlung einige Zeit stabil sind und sich unter Ausscheidung dunkler Niederschläge zersetzen. Mit Lithiumhydroxid als Base wurde nach wenigen Tagen ein orangeroter Niederschlag erhalten. Obwohl *scyllo*-Inosit in der energetisch ungünstigeren Konformation die gleiche 1,3,5-*syn*-axiale Konformation, wie sie *myo*-Inosit in **4** besitzt, anbieten kann, scheinen die Komplexe, die anfangs auf Grund der Färbung der Lösung vermutet werden können, nicht stabil zu sein. Die bei der Komplexbildung frei werdende Energie scheint nicht auszureichen, um zwei *scyllo*-Inosit-Moleküle in der all-axialen Konformation zu stabilisieren.

Die Zugabe von Mangan(II)-nitrat zu alkalischen Inosit-Lösungen führt sofort zu farblosen Mangan(II)-hydroxid-Niederschlägen, Hinweise auf Komplexbildung gibt es nicht.

3.2.4 Versuche zur Darstellung weiterer Metall-Komplexe mit Inositen

Mit einer Reihe weiterer Elemente wurde die Synthese von Inositolato-Komplexen versucht. In manchen Fällen ist keine eindeutige Aussage zu treffen, in anderen kann eine Bildung stabiler Komplexe in Lösung NMR-spektroskopisch oder durch (quantitative) Niederschlagsbildung der Metallhydroxide weitgehend ausgeschlossen werden.

Umsetzungen mit Aluminium, Silicium, Gallium und Zink (letztere zwei auch heteroleptisch) zeigen ^{13}C -NMR-spektroskopisch keine Verschiebungen oder Aufspaltungen, in ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR-Spektren werden keine Signale, die auf eine Komplexbildung hindeuten, gefunden. Auf Grund eines quantitativen Metallhydroxid-Niederschlags kann eine Koordination von *scyllo*-Inosit oder *myo*-Inosit in alkalischer Lösung bei Nickel(II) und Eisen(II) ausgeschlossen werden.

Bei Umsetzungen von Cobalt(II) mit *scyllo*- oder *myo*-Inosit bilden sich labile Lösungen, die nach kurzer Zeit einen Niederschlag ausscheiden. Eine leuchtend grüne, luftoxidationsempfindliche Lösung aus Cobalt(II)-nitrat, *scyllo*-Inosit, Natriumhydroxid und tren als Zweitliganden ist weitgehend stabil, es konnten jedoch hieraus keine Kristalle erhalten werden. Cobalt(III) ergibt olivgrüne Lösungen mit Inositen, aus denen nur schwach grüne/annähernd farblose Kristalle erhalten werden. ^{13}C -NMR-Spektren der Lösungen zeigen keine neuen Signale oder signifikante Verschiebungen.

3.3 Koordination und Ionenradius

Die Sammlung der oben beschriebenen erfolgreichen oder erfolglosen Koordinationsversuche sowie aller kristallin erhaltenen Verbindungen soll im Folgenden dazu dienen, einen Überblick über die Ligandeneigenschaften insbesondere des ausgiebig untersuchten *scyllo*-Inosits zu erhalten. Dabei wird besonderes Augenmerk auf den Ionenradius des koordinierenden Ions gelegt, welcher eine entscheidende Rolle spielt, ob und wie ein Element an Inosite bindet.

Der Einfluss des Ionenradius auf die Bildung verschiedener Koordinationsmuster wurde an Hand von Berechnungen an *cis*-Inosit,^[39] geometrischen und thermodynamischen Betrachtungen zum Chelat-Effekt^[124] und chromatographisch an Lanthanoiden^[125] untersucht. Es wurde gezeigt, dass kleinere Ionen Chelat-Sechsringe bei der Koordination bevorzugen. Auch die Flexibilität der Polyol-Verbindung spielt eine Rolle. Die selektive Bindung kleiner Ionen wird an synthetisierten Polymeren mit in all-axialer Konformation fixierten *scyllo*-Inosit-Resten untersucht, eine Lithium-Selektivität wurde an ebenfalls in all-axialer Konformation fixierten spirocyclischen *scyllo*-Inosit-Derivaten gefunden, die auch von medizinischem Interesse sein könnten.^[126]

Tabelle 3.1: Ionenradien ($r/\text{Å}$) der zur Bildung von Inositolato-Komplexen untersuchten Elemente (Koordinationszahl und Ligandenanordnung (q: quadratisch-planar) wie gefunden oder wahrscheinlich, bei mehreren Möglichkeiten die häufigste in Komplexen vorkommende Elektronenkonfiguration).^[68]
E: Element-Ion, KZ: Koordinationszahl, r : Radius.

| E | KZ | $r/\text{Å}$ | E | KZ | $r/\text{Å}$ | E | KZ | $r/\text{Å}$ |
|------------------|----|--------------|------------------|----|--------------|------------------|----|--------------|
| Al ³⁺ | 6 | 0,675 | Fe ²⁺ | 6 | 0,920 | Na ⁺ | 6 | 1,16 |
| B ³⁺ | 4 | 0,25 | Fe ³⁺ | 6 | 0,785 | Ni ²⁺ | 6 | 0,83 |
| Cd ²⁺ | 6 | 1,09 | Ga ³⁺ | 6 | 0,760 | Pd ²⁺ | 4q | 0,78 |
| Co ²⁺ | 6 | 0,79 | K ⁺ | 6 | 1,52 | Si ⁴⁺ | 4 | 0,40 |
| Co ³⁺ | 6 | 0,685 | Li ⁺ | 4 | 0,730 | Si ⁴⁺ | 6 | 0,54 |
| Cs ⁺ | 11 | 1,99 | Mn ²⁺ | 6 | 0,970 | Sn ⁴⁺ | 6 | 0,83 |
| Cu ²⁺ | 4q | 0,71 | Mn ⁴⁺ | 6 | 0,670 | Zn ²⁺ | 5 | 0,82 |
| Cu ²⁺ | 5 | 0,79 | Mo ⁶⁺ | 6 | 0,73 | Zn ²⁺ | 6 | 0,88 |

1,3,5-Triolato-Koordination der Metalle an Inosite

Bei der 1,3,5-Triolato-Koordination unter Ausbildung von Chelat-Sechsringen scheint beim Bor(III) ein Optimum bezüglich energetischer und geometrischer Aspekte zu liegen. Der Inosit wird nur geringfügig aufgeweitet und bereits wenig Bor reicht bei Raumtemperatur im Alkalischen zur Bildung stabiler und wenig gespannter Komplexe aus. Dies zeigt auch die mehrfache Bildung von Bor-Verbindungen mit *scyllo*-Inosit aus nicht borhaltigen Reaktionsansätzen, wobei Bor aus dem Glasgefäß gelöst wurde. Eine hohe Kristallisationsneigung dieses Komplexes beweist schon die zufällige Entdeckung des Natriumsalzes als farbloser Niederschlag bei der Reduktion von *myo*-Inos-2-ose mit Natriumborhydrid.^[127] Mit *myo*-Inosit zeigt sich NMR-spektroskopisch ebenfalls die Bevorzugung der 1,3,5-Triolato-Koordination am umgeklappten Inosit. Alle anderen strukturell untersuchten Verbindungen, bei denen drei *syn*-axiale Inosit-Sauerstoffatome koordinieren, weisen eine deutliche Aufweitung des Inosits auf, wie die Torsionswinkel gegenüberliegender axialer Sauerstoff-Funktionen mit 168° am *scyllo*-Inosit (in **3** und **24**) und zwischen 163° und 175° am *myo*-Inosit (in **4**) zeigen. Dabei ist das Eisen(III)-Ion mit einem Ionenradius von 0,785 Å das größte Ion, bei dem die 1,3,5-Triolato-Koordination an Inosit bewiesen ist. Man erkennt an Hand der gefundenen Torsionswinkel durchaus eine gewisse Flexibilität des Inosits, doch bleibt die Zahl geeigneter Metalle für die 1,3,5-Triolato-Koordination eingeschränkt.

Bei all diesen Versuchen zu 1,3,5-Triolato-Komplexen müssen auch energetische Fragen berücksichtigt werden, da sowohl *scyllo*- wie *myo*-Inosit in der stabilsten Konformation nicht über drei *syn*-axiale Sauerstoffatome verfügen. Nach verschiedenen Abschätzungen liegt der Energieunterschied zwischen den beiden Sessel-Konformationen beim *scyllo*-Inosit zwischen 35,5 kJ mol⁻¹ und 46,2 kJ mol⁻¹ – in älterer Literatur finden sich zum Teil noch deutlich niedrigere Werte. Beim *myo*-Inosit werden deutlich unterschiedliche Werte von 26 kJ mol⁻¹ bzw. in neuerer Literatur von 13,46 kJ mol⁻¹ angegeben und beim *neo*-Inosit wurde in einer älteren

Berechnung ein Wert von 13 kJ mol^{-1} bestimmt.^[94, 128] Die für die Sessel-Sessel-Inversion aufzubringende Energie muss auf Kosten der Komplexstabilisierungsenergie aufgebracht werden. Mangan(IV) kann bei Raumtemperatur problemlos 1,3,5-Triolato-Komplexe mit zwei *myo*-Inosit-Molekülen bilden, beim *scyllo*-Inosit scheint die Energiebarriere bereits kaum überwindlich. Trotz kleiner und damit günstiger Ionenradien zeigen Elemente wie Aluminium oder Silicium vermutlich auf Grund dieser energetischen Barriere und der Konkurrenz zu stabilen Verbindungen (Silikate, Aluminate) in alkalischer Lösung keine Neigung mit *scyllo*- oder *myo*-Inosit Triolato-Komplexe zu bilden.

1,2-Diolato-Koordination der Metalle an Inosite

Da bei einigen Metallen zwar Koordination, jedoch keine Kristallisation beobachtet werden konnte, wurde durch Verwendung stickstoffhaltiger Hilfsliganden versucht, die Koordinationsmöglichkeiten am Metall einzuschränken und eine definierte 1,2-Diolato-Bindung an den Inosit zu erreichen. Dabei zeigt sich, dass die Bindung an Diolato-Funktionen durch den Hilfsliganden vereinfacht wird, denn Nickel(II) zeigt ohne Hilfsliganden keine Hinweise auf Komplexbildung, während es als Ni(tren)-Fragment ohne Probleme reagiert. Ähnliches ist bei Cobalt(II) zu beobachten. Es scheint offenbar bei einer bevorzugten Koordinationszahl von sechs ungünstig zu sein, einkernige homoleptische 1,2-Diolato-Komplexe zu bilden. Vermutlich stehen drei Inosite sterisch ungünstig zueinander. Als Ausweg bleibt die 1,3,5-Triolato-Koordination für kleinere Ionen und die Bildung mehrkerniger homoleptischer oder (hydr)oxoverbrückter Komplexe. Anscheinend ist es aber auch für große Ionen ebenfalls ungünstig, homoleptische 1,2-Diolatoverbindungen mit Inositen zu bilden. Bei den untersuchten Metallen gibt nur bis zu einem Ionenradius von höchstens $0,83 \text{ \AA}$ (Zinn(IV)) Hinweise auf eine Bindung an den Inosit. Die vorliegenden Zinn(IV)-Spezies sind nicht genau bekannt.

Auch kleinere Ionen zeigen teilweise wenig Neigung zur Bildung von 1,2-Diolato-Komplexen. Zum einen können potentielle Komplexe in Konkurrenz zu stabilen Hydroxoverbindungen stehen, wie das beim Aluminium oder Silicium der Fall ist. Zum anderen liegt ein Grund in der eingeschränkten Flexibilität des Inosits.

Torsionswinkel bei Inositolato-Komplexen

Die Torsionswinkel an den Bindungen zwischen den Diolato-Kohlenstoffatomen zeigen, wie stark sich der Inosit aus seiner energetisch günstigsten Konformation entfernen muss, um eine Koordination an ein Zentralmetall zu ermöglichen. Beim Vergleich der gefundenen Torsionswinkel der Chelat-Fünfringe am Inosit stellt man eine große Starrheit des Inositgerüsts fest. Ein optimaler Torsionswinkel für kleinere Ionen ist daher nicht realisierbar: Kleinere, hochgeladene Zentralmetalle bevorzugen sehr kleine Torsionswinkel nahe 0° . In der Reihe Furanosen < offenkettige Dirole < Pyranosen wird zur Erfüllung dieser Bedingung zunehmend mehr Energie benötigt, die dann auf Kosten der Komplexbildungskonstante aufgebracht werden

muss. Für Pyranosen ist eine 0° -Torsion wegen der sehr hohen Ringspannung unerreichbar, während sie beispielsweise furanoide *cis*-Diole vergleichsweise leicht erreichen können.^[31b] Größere Zentralatome können größere Torsionswinkel tolerieren. Kunte beobachtet für heteroleptische Palladium(II)-Verbindungen an Kohlenhydraten und Zuckeralkoholen Torsionswinkel von $40\text{--}50^\circ$ für *cis*-Diolato- und zwischen 50° und 60° bei *trans*-Diolato-Komplexen.^[51a] Der *cis*-Diolato-Winkel in **23** liegt mit $54,4(4)^\circ$ deutlich außerhalb dieser Grenzen. Weitere Daten müssen zeigen, ob dies eine Ausnahmerecheinung oder eine allgemeine Besonderheit bei Inositen darstellt.

Tabelle 3.2: Betrag der gefundenen Torsionswinkel ($^\circ$) in den kristallinen Verbindungen **1–3**, **6–8**, **11–23**, **25** und **26**. Bei fehlgeordneten Inositen wird jeweils die häufigere Möglichkeit angegeben. In **23** und **26** (zweite Zeile) sind die Torsionswinkel bei *cis*-Diolato-Koordination angegeben; ansonsten erfolgt die Bindung an *trans*-1,2-Diolato-Funktionen. V: Verbindung, ZM: Zentralmetall.

| V | ZM | | V | ZM | |
|-----------|----|----------------------|-----------|----|------------------------|
| 1 | Cu | 48,6(5) | 16 | Cd | 55,1(3) |
| 2 | Cu | 51,1(14) | 17 | Ni | 54,6(4) 54,3(4) |
| 3 | Fe | 53,8(5) 55,3(5) | 18 | Ni | 53,2(9) 51,2(9) |
| | | 54,3(6) | 19 | Co | 53,6(3) |
| 6 | Na | 53,9(2) | 20 | Cu | 50,6(1) |
| 7 | K | 59,4(2) 60,7(2) | 21 | Pd | 51,1(3) |
| 8 | Cs | 60,8(3) 61,7(2) | 22 | Pd | 53,4(3) 53,9(3) |
| 11 | Cd | 52,9(3) | 23 | Pd | 54,4(4) |
| 12 | Co | 46,9(4) | 25 | Pd | 52,7(5) 52,3(5) |
| 13 | Co | 49,2(4) | 26 | Pd | 51,9(17) 48,7(16) |
| 14 | Co | 47,7(5) | | | 60,4(11) 53,5(15) |
| 15 | Cu | 52,8(3) | | | |

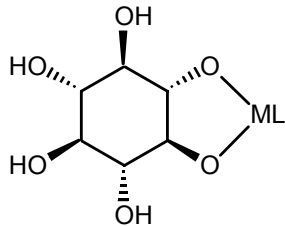
Unabhängig von einer Koordination an *cis*- oder *trans*-Diolato-Funktionen werden bei Inositen Torsionswinkel von etwa $47\text{--}55^\circ$ gefunden. Die Verhältnisse weichen bei **26** etwas ab, der Kristall war jedoch gestört. Kleinere Torsionswinkel werden vor allem bei einfacher Diolato-Koordination gefunden. Hier scheint der Inosit noch etwas flexibler zu sein. Die Torsionswinkel der Alkalimetall-Verbindungen sind nahe bei 60° und zeigen damit eine schwache Bindung an. Als Ausnahme kann man bei der Natrium-Verbindung ein Winkel von ca. 54° bestimmen und damit eine stärkere Bindung postulieren.

Koordinationsmuster bei Inositolato-Komplexen

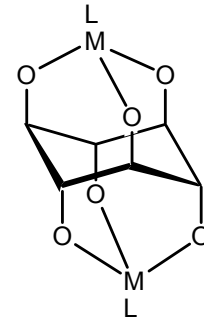
Angyal findet für die Koordination an Sechsring-Polyolen folgende Reihenfolge in der Stabilität und Komplexierungsfähigkeit in Abhängigkeit von der Anordnung der Hydroxylgruppen: 1,3,5-*syn*-axial > axial-äquatorial-axial > *cis*-Diol > *trans*-Diol.^[125, 129] Erstaunlicherweise konnte bei den Untersuchungen an Inositen kein Komplex mit der angeblich recht günstigen *cis,cis*-1,2,3-Triolato Funktion des *myo*-Inosits eindeutig nachgewiesen oder kristallin erhalten werden. Beim

neo-Inosit steht eine genauere Untersuchung der Ligandeigenschaften und Bindungsmöglichkeiten noch aus. Wird die Koordinationssphäre des Metalls durch Zweitliganden eingeschränkt, werden durchaus viele und recht stabile 1,2-Diolato-Komplexe gebildet, eine Bevorzugung der *cis*- oder *trans*-Koordination am Inosit konnte nicht bestätigt werden.

scyllo-Inosit:

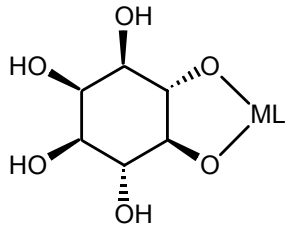


trans-1,2-Diolato-Bindung (A)

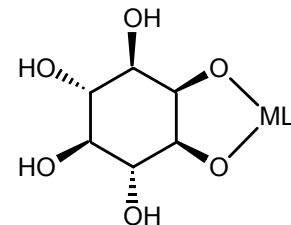


syn-axiale
1,3,5-Triolato-Bindung (B)

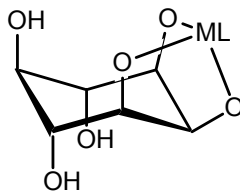
myo-Inosit:



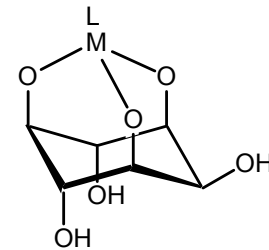
trans-1,2-Diolato-Bindung (C)



cis-1,2-Diolato-Bindung (D)

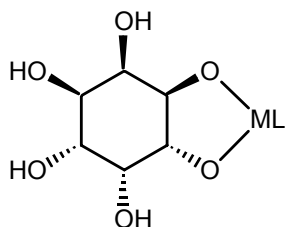


cis,cis-1,2,3-Triolato-Bindung (E)

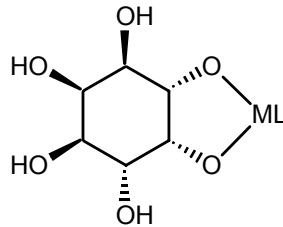


syn-axiale
1,3,5-Triolato-Bindung (F)

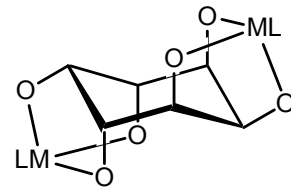
neo-Inosit:



trans-1,2-Diolato-Bindung (G)



cis-1,2-Diolato-Bindung (H)



cis,cis-1,2,3-Triolato-Bindung (I)

Abbildung 3.2: Verschiedene Koordinationsmöglichkeiten an *scyllo*-, *myo*- und *neo*-Inosit. Bei Koordination an Strukturmustern des Inosits in ungünstigerer Konformation wird angenommen, dass bei mehrfachem Vorhandensein des koordinierenden Musters eine Koordination an allen Möglichkeiten stattfindet. Die Koordination mehrerer Metall-Einheiten an 1,2-Diolato-Funktionen am *scyllo*-Inosit wird in Abb. 2.45 (S. 83) exemplarisch dargestellt. M: Metallatom, L: Zweitligand(en).

Kristallin wurden Strukturen mit den Mustern **A**, **B**, **C**, **F** und **H** (zweimal *cis*-1,2-Diolato-Bindung) erhalten. NMR-spektroskopisch konnte eine mehrfache Koordination von Metall-Hilfsligand-Fragmenten an Inosit gezeigt werden. In Lösung wurde auf Grund der chemischen und geometrischen Ähnlichkeit der Hydroxylgruppen keine Bevorzugung einzelner Spezies festgestellt. Gründe für die wenigen in Kristallen gefundenen Koordinationsformen mit maximal zwei Metall-Hilfsligand-Fragmenten könnten neben sterischen Aspekten die Einbindung der Hydroxylgruppen in Wasserstoffbrückenbindungen sein. NMR-spektroskopisch konnte eine dreifache 1,2-Diolato-Bindung an Inosit auch bei Metall-Fragment-Überschuss nur untergeordnet nachgewiesen werden, Kristalle mit diesem Strukturmotiv wurden in keinem Fall erhalten.

Einfluss des Ionenradius auf die Kristallstruktur

Ein anschauliches Beispiel für den Einfluss des Ionenradius auf die Koordination und das Packungsmuster in der Kristallstruktur bieten die Alkalimetall-Verbindungen des *scyllo*-Inosits. Während es für das relativ kleine Lithium auf Grund der schwachen Bindung und des wenig flexiblen Inosits günstiger ist, einfach an eine Hydroxyl-Funktion zu binden, ist das Natrium-Ion nicht nur in der Lage an Diol(at)-Funktionen zu binden, sondern es passt auch ideal zwischen die Inosit-Ionen, so dass die Verbindung wasserfrei kristallisiert. Hier scheint auch die stärkste Bindung eines Alkalimetalls an *scyllo*-Inosit vorzuliegen, wie der deutlich verkleinerte Diolat-Torsionswinkel zeigt. Der Ionenradius des Kalium ist bereits so groß, dass das Kalium-Ion nicht nur fünf Bindungen zu Inosit-Sauerstoffatomen sondern noch weitere zwei Bindungen zu Wassermolekülen ausbilden und so eine schichtartige Struktur aufbauen kann. In noch stärkerem Maße ist dazu das Cäsium-Ion in der Lage.

3.4 Wasserstoffbrückenbindungssysteme in den Kristallstrukturen

Viele der vorgestellten Strukturen gestatten es, das ausgebildete Wasserstoffbrückenbindungssystem zuzuordnen und zu untersuchen. Dabei fällt besonders bei den zweifach koordinierten Verbindungen die große Zahl in den Kristall eingebauter Kristallwassermoleküle und die Bildung ausgedehnter Wasserstoffbrückensbindungssysteme auf.

Wasserstoffbrückenbindungen sind die wichtigsten gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen und ein Gebiet von großer Vielfalt. Viele Fragen sind hierbei noch Gegenstand der aktuellen Forschung.^[130] Häufig gefundene Muster sind sich verstärkende kooperative Sequenzen und vier- oder mehrgliedrige Ringe. Auch in den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen werden vielfältige Arten von Wasserstoffbrückenbindungen wie Ketten, Ringe, kooperative Sequenzen oder auch zwischen Komplex- oder Inosit-Molekülen isoliert gelegene Wassermoleküle gefunden. Bei den gefundenen Ringsystemen wird keine signifikante Bevorzugung homodromer Ringe beobachtet, obwohl diese auf Grund der destabilisierenden Wirkung der Antikooperativität am Doppelakzeptor in antidromen Ringen häufiger vorkommen sollten.^[131]

Bei unendlich durch den Kristall laufenden Wasserstoffbrückenbindungen mit kurzen sich wiederholenden Sequenzen werden jedoch kooperative Bindungen bevorzugt. Auch gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen mit ungleichen oder gleichwertigen Komponenten werden beobachtet. Bei den Akzeptorstellen fällt eine gelegentliche Mehrfachbelegung auf. Es werden Hinweise auf eine Wechselwirkung mit nennenswerten sp^2p -Anteilen am hybridisierten Sauerstoff gefunden. Betrachtet man beispielsweise die Umgebung am Kristallwasser-Sauerstoffatom O92 in **14** genauer, dann zeigt sich, dass das Atom eindeutig als dreifacher Akzeptor dient. Die Umgebung kann zusammen mit den zwei Donor-Wasserstoffatomen als verzerrte trigonale Bipyramide betrachtet werden mit einem einschließenden Winkel der axialen Positionen zum N2 und O91 von 152° .

Wie stark der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen auf die Kristallstruktur sein kann, zeigt sich an den Ni(tren)-Komplexen mit *myo*- und *scyllo*-Inosit, die sich in der Anordnung der Komplex- und Wassermoleküle im Kristall nur bei den Wasserstoffatomen gering unterscheiden.

Die Wechselwirkung der Zucker mit flüssigem Wasser und dessen Struktur wird in mehreren Arbeiten diskutiert.^[132] Dabei wird unter anderem *scyllo*-Inosit mit der hexagonalen Eis-Struktur oder mit vermuteten Wasserclustern mit lokaler ikosaedrischer Symmetrie verglichen und Wechselwirkungen an Hand der Ähnlichkeit von Teilstrukturen vermutet. Dies ist möglicherweise der Grund für die Beobachtung, dass mehrmals freier Inosit in Kristallen der untersuchten Inositolato-Komplexe gefunden wird. Dieser wird fest in das Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen integriert. Er kann in den Komplex-Zwischenräumen die verknüpfende Wirkung des Kristallwassers unterstützen oder ersetzen.

3.5 Inosite als Liganden und Überlegungen zu weiteren Untersuchungen zu Inositolato-Komplexen

In dieser Arbeit konnten vielfältige Komplexe und unterschiedliche Strukturmuster mit Inositen gefunden und ein erster Einblick in die Koordinationschemie von *scyllo*-, *myo*- und *neo*-Inosit gegeben werden. Einige Fragen konnten jedoch damit nicht geklärt werden, manche Fragestellung kann auch mit den hier untersuchten Inositen nicht beantwortet werden. Im Folgenden sollen Vorschläge gemacht werden, wie man die Probleme, die bei den durchgeführten Untersuchungen aufgetaucht sind, umgangen werden können und wesentliche Aspekte der Koordination von Metallen an Polyole geklärt werden können:

Mit *cis*-Inosit könnte man vergleichende Versuche zur Klärung der Frage, welche Metalle die 1,3,5-*syn*-axiale Koordination oder eine axial-äquatorial-axiale *cis,cis*-1,2,3-Triolato-Bindung bevorzugen, durchführen. Beide Koordinationsmuster kann *cis*-Inosit in den energetisch äquivalenten Sessel-Konformation bieten. Somit kann damit die energetische Barriere der Konformationsänderung bei *scyllo*-Inosit umgangen werden. *scyllo*-Inosit-mono-orthoformiat^[133] könnte ebenfalls zur Untersuchung von 1,3,5-Triolato-Komplexen unter Umgehung der großen Energiebarriere bei der Ringinversion dienen, da *scyllo*-Inosit in der gewünschten all-axialen

Konformation fixiert wird. Seit kurzem ist auch eine Synthese mit hoher Ausbeute in wenigen Schritten bekannt und sollte Anregung zu Umsetzungen damit sein.^[133b]

Für Untersuchungen zu *cis,cis*-1,2,3-Triolato-Komplexen oder Vergleiche zwischen *cis*- und *trans*-Diolato-Verbindungen eignet sich *neo*-Inosit. Dabei muss man jedoch einige Einschränkungen machen: Von den gängigen Lösemitteln ist *neo*-Inosit nur in Wasser bedingt löslich, etwas besser im Wässrig-Alkalischen. Die geringe Löslichkeit, eine deutlich langsamere Reaktion und bisher selten beobachtete quantitative Umsetzung sind ungünstige Eigenschaften des *neo*-Inosits. Zudem muss auch *neo*-Inosit für die Bildung von 1,2,3-Triolato-Komplexen mit *ax*-*eq*-*ax*-ständigen Sauerstoffatomen in eine ungünstigere Konformation umklappen. Das Strukturmotiv ist dann jedoch zweimal vorhanden und kann durch zweifache Komplexbildung stabilisiert werden.

epi- und *allo*-Inosit können derartige 1,2,3-Triolato-Komplexe aus ihrer Grundkonformation heraus mit jeweils einem Metallatom bilden. Dabei hätte *epi*-Inosit den Vorteil der höheren Komplex-Symmetrie.

myo-Inosit bildet vielfältige Komplexe und kann viele unterschiedliche Koordinationsmuster anbieten. Diese Vielfalt hat aber den Nachteil, dass wahrscheinlich häufig ein relativ undefiniertes Gemenge, teilweise auch mehrkerniger, clusterartiger Verbindungen mit geringer Neigung zur Kristallisation entsteht. Die recht überschaubare Anzahl der hier vorgestellten *myo*-Inositolato-Komplexe zeigt dies anschaulich.

Wie beim *neo*-Inosit bereits erwähnt, ist man bei der Untersuchung von Inosit-Verbindungen im Wesentlichen auf das wässrige System angewiesen. Vermutlich auf Grund hoher Gitterenergie bedingt durch starke Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall sind die in dieser Arbeit untersuchten Inosite fast nur im Wässrigen merklich löslich. Dies schränkt eine Untersuchung der Koordination an Inositen merklich ein. Ein weiterer großer Nachteil der Forschung mit Inositen liegt darin, dass es für einige Inosite nur wenig praktikable oder keine Vorschriften zur Synthese im Gramm-Maßstab gibt. Eine erste Aufgabe liegt sicherlich in der Optimierung und eventuellen Anpassung vorhandener Synthesevorschriften, wie dies bei *scyllo*- oder *neo*-Inosit bereits erfolgreich geschehen ist.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird das Komplexbildungsverhalten von *myo*-, *neo*- und *scyllo*-Inosit in wässrig-alkalischer Lösung beschrieben. Molekülstrukturen kristallin erhaltener Verbindungen werden mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Reaktionslösungen und Kristalle werden, wo möglich, NMR-spektroskopisch untersucht. Es gelingt, eine Reihe von neuartigen homo- wie heteroleptischen Inositolatokomplexen zu charakterisieren. Das Komplexgleichgewicht im System *scyllo*-Inosit/Pd-en wird ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht und die gefundenen Spezies zugeordnet.

Homoleptische *scyllo*-Inositolato-cuprate(II) (**1**, **2**) und -ferrate(III) (**3**) wurden hergestellt und als Alkali-Salze strukturell bestimmt. Kupfer(II) koordiniert quadratisch-planar an zwei *scyllo*-Inosit-Einheiten unter Ausbildung von Bis(diolato)-Komplexen. Mit Eisen(III) wurde ein vierkerniger Alkoxo-Eisencluster mit sieben *scyllo*-Inosit-Einheiten isoliert. Der zentrale Inosit des inversionssymmetrischen Komplexes liegt dabei in der energetisch ungünstigeren all-axialen Konformation vor.

myo-Inosit bildet bereitwillig homoleptische Koordinationsverbindungen mit Kupfer(II), Eisen(III) und weiteren Metallen, kristallin konnte jedoch nur ein Mangan(IV)-Komplex (**4**) erhalten werden. In **4** wird ein Mangan(IV)-Ion von zwei *myo*-Inosit-Liganden in der ungünstigeren, fünffach axialen Sessel-Konformation oktaedrisch koordiniert. Die auf Grund der axialen Hydroxyl-Gruppe an C2 geringere Symmetrie des *myo*-Inosits führt zu vielfältigen, nur geringfügig unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten und erschwert eine Kristallisation. Mit Eisen werden Poly-eisen-Oxocluster gebildet.

Zunächst als Nebenprodukte bei Kristallisationsversuchen erhalten, wurden die Alkali-metall-Verbindungen des *scyllo*-Inosits (**5–8**) strukturell untersucht, und es zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Kationengröße auf die Metallumgebung und die Kristallpackung. Bei der Natriumverbindung gibt eine signifikante Verkleinerung des Torsionswinkels an den bindenden Sauerstoffatomen Hinweise auf eine stärkere koordinative Wechselwirkung.

Es wurden neue Salze des *scyllo*-Inositdiborats strukturell untersucht. Im Komplex-Anion wird der *scyllo*-Inosit in seiner all-axialen Konformation von zwei Boratomen je dreifach koordiniert. Die vierte Koordinationsstelle der tetraedrischen Borumgebung wird durch eine Hydroxogruppe besetzt. Das $[\text{B}_2(\textit{scyllo}\text{-InsH}_6(\text{OH})_2)]^{2-}$ -Ion erweist sich als außerordentlich bildungsfreudige Spezies. Seit mehreren Jahrzehnten ist dieses Komplex-Anion bekannt und das Natriumsalz stellt den ersten strukturell untersuchten Komplex mit *scyllo*-Inosit dar.^[78] Als Bariumverbindung (**10**) kristallisiert das *scyllo*-Inositolato-diborat-Anion zusammen mit Oxalat, einem Abbauprodukt des Inosits.

Die Probleme, die sich durch die Speziesvielfalt ergeben, konnten durch Einschränkung der Koordinationssphäre am Zentralmetall mittels stickstoffhaltiger, chelatisierender Hilfsliganden gemindert werden. Es wurden zahlreiche Versuche mit Edukten, die nur an eine Diolato- oder

Triolato-Funktion des Inosits binden können, durchgeführt. Heteroleptische Inositolato-Komplexe werden mit den Zentralmetallen Cadmium(II), Cobalt(III), Kupfer(II), Nickel(II) und Palladium(II) mit verschiedenen Hilfsliganden (en, tren, dien) kristallin erhalten und strukturell bestimmt.

Mit Cd-tren gelang die Strukturbestimmung zweier Neutralkomplexe mit *scyllo*-Inosit, wobei entweder ein (**11**) oder zwei (**16**) Cd(tren)-Einheiten koordinieren.

Kupfer(II) bildet mit dem Hilfsliganden Ethylendiamin (en) heteroleptische *scyllo*-Inositolato-Komplexe mit einer [4+1]-Koordination. Ein Wassermolekül in etwas weiterem Abstand vervollständigt die Koordination am Kupfer. Es werden die elektroneutralen Spezies mit einem (**15**) und zwei gegenüberliegenden (**20**) Kupferatomen isoliert.

Die umfangreiche Koordinationschemie des Cobalts wurde um einige heteroleptische Inositolato-Komplexe bereichert. Mit dem Zweitliganden Tris(2-aminoethyl)-amin (tren) wurden sowohl die monometallierten *trans*-Diolato-Komplexkationen mit *scyllo*-Inosit (**12**) als auch mit *myo*-Inosit (**13**) strukturell charakterisiert. Die ¹³C-NMR-Spektren von **12** und **13**, den einzigen in größerer Menge erhaltenen NMR-spektroskopisch untersuchbaren Komplexkristallen, zeigen anschaulich, wie sich Koordination und Symmetrieabbau auf die Anzahl der Signale und die chemische Verschiebung auswirken. Mit dem Co(en)₂-Fragment wurden zwei Cobalt(III)-Verbindungen mit *scyllo*-Inosit als Chloride isoliert. Dabei wurde sowohl die Verbindung mit einem Cobalt-Ion (**12**) als auch mit zwei gegenüberliegenden Metall-Fragmenten (**12**) strukturell bestimmt. Als erste heteroleptische Verbindung des *scyllo*-Inosits in all-axialer Konformation mit stickstoffhaltigem Zweitligand wurde das neutrale Komplexmolekül [$\{(\text{dien})\text{Co}\}_2(\text{scyllo-InosH}_{-6})$] in **24** kristallin erhalten. Das ¹³C-NMR-Spektrum der Mutterlösung zeigt eine Hochfeldverschiebung der Inosit-Signale, ein starker Hinweis auf eine Sessel-Sessel-Inversion.

Mit Ni-tren werden fast identisch kristallisierende Neutralkomplexe mit zwei gegenüberliegend koordinierenden Ni(tren)-Fragmenten an *scyllo*- (**17**) und *myo*-Inosit (**18**) erhalten.

Pd-en erweist sich auch mit Inositen als guter Komplexbildner. Dipalladium-Komplexe mit *scyllo*- (**21**) und *myo*-Inosit (**22**) werden aus Komplexgemischen in Lösung kristallisiert. Die Strukturen besitzen umfangreiche Wasserstoffbrückenbindungs-Netzwerke. Im System Pd-en/*scyllo*-Inosit konnten die ¹³C-NMR-Signale der einzelnen Spezies zugeordnet und die Komplexverteilung in Lösung bei verschiedenen Pd-en:*scyllo*-Inosit-Verhältnissen beobachtet werden. Es liegt immer ein Gemisch unterschiedlich palladierter Inosite vor, auch bei einem Pd-en:*scyllo*-Inosit-Verhältnis von 4:1 wird die hochsymmetrische Inositverbindung mit drei Pd(en)-Fragmenten nur untergeordnet gebildet. Die Optimierung einer *neo*-Inosit-Synthesevorschrift^[24] war Voraussetzung für die Untersuchungen von *neo*-Inositolato-Komplexen. Es gelang erstmals, eine Koordinationsverbindung mit *neo*-Inosit strukturell zu untersuchen. In **23** koordinieren zwei Pd(en)-Fragmente an *cis*-Diolato-Funktionen des *neo*-Inosits. Homoleptische Komplexe mit *neo*-Inosit wurden bisher nicht kristallin erhalten.

Dihydroxo- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) bindet an drei benachbarte Hydroxylgruppen unter Bildung mehrkerniger Komplexe. Das mittlere Sauerstoffatom verbrückt dabei zwei Palladiumatome. Die Verbindungen von *scyllo*- (**25**)

und *myo*-Inosit (**26**) mit zwei Dipalladium-Fragmenten wurden strukturell charakterisiert. Die kationischen Komplexe kristallisieren als Chlorid (**25**) und Hexafluorophosphat (**26**) in schichtartigen Strukturen. Eine merkliche geometrische Beanspruchung des starren Cyclohexan-Ringgerüsts wird bei beiden Komplexen beobachtet. Der CIS („*coordination induced shift*“) des am verbrückenden Sauerstoff bindenden Kohlenstoffs ist in **25** mit 27,8 ppm außerordentlich groß.

scyllo-Inosit erweist sich als vielseitiger Ligand, der sowohl *trans*-1,2-Diolato- als auch *syn*-axiale 1,3,5-Triolato-Komplexe bildet. Auf Grund seines recht starren Ringgerüsts und der hohen Inversions-Energie zur all-axialen Form wird bei Metallen, die einen kleinen Ionenradius haben und somit einen möglichst kleinen Diolato-Torsionswinkel bevorzugen oder deren Komplexbildungsenergie die für die Ringinversion nötige Energie nicht kompensiert, keine Koordination beobachtet.

myo-Inosit zeigt auch bei den heteroleptischen Komplexen geringe Kristallisationsbereitschaft. Kristallin erhaltene Komplexe zeigen ausschließlich *trans*-Diolato-Koordination. In Lösung wurden weitere Koordinationsmuster gefunden. Die geometrischen Unterschiede der Hydroxylgruppen sind zu gering für eine signifikante Bevorzugung eines bestimmten Bindungsmusters.

Für *neo*-Inosit reichen die Untersuchungen noch nicht für ein umfassenderes Bild aus. Die geringe Löslichkeit des Inosits dürfte ein Hindernis für eine gute Komplexbildung darstellen.

Die untersuchten Inosite zeigen vielfältige Koordinationsmöglichkeiten, die mit abnehmender Inosit-Symmetrie deutlich zunehmen. Auch in den Mutterlösungen, aus denen Kristalle erhalten wurden, liegt meist eine Vielzahl an Komplexen vor, was NMR-spektroskopisch gezeigt werden kann. Eine Ursache liegt in den geringen chemischen und geometrischen Unterschieden der einzelnen Hydroxylgruppen. Lösungen mit wenigen Komplexspezies wurden beispielsweise in Lösungen von **25** oder bei den Boraten gefunden, wo die Speziesvielfalt auf Grund geometrischer Faktoren auf wenige Komplexe beschränkt ist.

Die energetischen Probleme bei der Bildung des all-axialen *scyllo*-Inosit-Konformers lassen sich umgehen, indem man *cis*-Inosit oder *myo*- bzw. *scyllo*-Inosit-Derivate einsetzt, die in der 1,3,5-*syn*-axialen Konformation fixiert oder stabil sind. Eine Untersuchung dieser Verbindungen scheiterte bisher jedoch an ergiebigen Synthesen dieser Inosit-Derivate.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Die meisten Versuche wurden an Luftatmosphäre und bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Reaktionsmedium diente bei allen Komplextierungsversuchen Wasser. Einige Versuche, insbesondere jene mit Pd-Verbindungen, wurden unter Schutzgas durchgeführt, um die Absorption von Kohlendioxid aus der Luft zu vermeiden. Ebenso erfolgte die Aufbewahrung von diesbezüglich oder für Hydrolyse empfindlichen Edukten unter Schutzgas. Die Vakuumapparatur erreichte einen Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, als Schutzgas diente Stickstoff aus der Hausleitung (Reinheit 99,999 %) ohne weitere Reinigung. Zur Kühlung auf 4 °C wurde ein Kühltisch verwendet, Reaktionen bei 0 °C wurden in einem Eisbad durchgeführt. Trockene Lösemittel wurden käuflich erworben und ohne weitere Trocknung unter Stickstoffstrom entnommen und im Stickstoffgegenstrom ins Reaktionsgefäß gegeben. Alle hierfür verwendeten Geräte und Gefäße wurden vorher mit einem Heißluftföhn ausgeheizt.

Einzelheiten sind bei den jeweiligen Vorschriften zu finden.

Als Reaktionsgefäße dienten Reagenz- und Präparate-(Rollrand-)Gläser mit Schnappdeckel in unterschiedlicher Größe. Bei einigen Versuchen, vor allem bei Umsetzungen mit Stoffen, die nicht mit Luft in Kontakt kommen sollten, wurden als Reaktionsgefäße Schlenkrohre verwendet. Das sind Reaktionsrohre mit Schliffhülse und seitlichem Ansatz mit Hahn.

Zur Kristallisation wurden verschiedene Techniken angewendet: Bei Raumtemperaturansätzen konnte durch Kühlen auf 4 °C eine Kristallisation versucht werden. Eine weitere Methode war das Einengen der Reaktionslösung am Rotationsverdampfer oder über Kaliumhydroxid. Dabei wurde die in einem kleineren Gefäß befindliche Lösung in ein Größeres gestellt, welches mit einigen Kaliumhydroxidplättchen befüllt ist. Wahlweise wurde auch in einem Exsiccator über Kaliumhydroxid eingeeengt.

Eine weitere Methode der Kristallisation besteht in der Verwendung von Fällungsmitteln. Dazu wurden organische Lösemittel verwendet und beispielsweise mit der Reagenzlösung vermischt und das Gemisch auf 4 °C gekühlt. Auch konnte die Reaktionslösung mit dem Fällungsmittel überschichtet werden, wobei man entweder das reine Lösemittel direkt überschichtet oder eine Wasserschicht zwischen Reaktionslösung und Fällungsmittel gibt. Als weitere Möglichkeit konnte man die Reaktionslösung auch über die Gasphase mit dem Fällungsmittel überschichten. Dazu wurde die Ansatzlösung (zum Teil auch als (gesättigtes) Gemisch mit dem Fällungsmittel) in einem kleinen Gefäß in ein Größeres gestellt, in welches das Fällungsmittel gegeben und das dann verschlossen wurde.

Durch schnelles Arbeiten wurde bei diesbezüglich empfindlichen Ansätzen die Absorption einer größeren Menge CO₂ vermieden.

5.2 Verwendete Geräte

| | |
|-----------------------------|---|
| Kristallauswahl: | MZ6-Mikroskop (Leica) mit Polarisationsrichtung |
| NMR-Spektroskopie: | GSX 270 (Jeol) EX 400 (Jeol) Eclipse 400 (Jeol) |
| Röntgenbeugungsexperimente: | Flächendetektor IPDS (Stoe) mit Feinfokusröhre Kappa-CCD-Diffraktometer (Enraf-Nonius) mit Drehanode |
| Strukturrechnung: | AMD Athlon 550 MHz |
| Zentrifuge: | Labofuge 400e (Heraeus Instruments) |

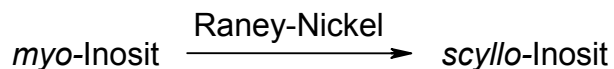
5.3 Ausgangssubstanzen, Lösungsmittel und Reagenzien

- Aceton, puriss. p. a. $\geq 99,5$ % (Fluka)
- Aktivkohle, Kat.-Nr. 10111 (Grüssing)
- Ammoniumhydroxid-Lösung, puriss. p. a. ≈ 25 % in Wasser (Fluka)
- Bariumchlorid-Dihydrat, puriss. p. a. ≥ 99 % (Fluka)
- Bariumhydroxid-Octahydrat, puriss. p. a. ≥ 98 % (Fluka)
- Borsäure, p. a. (Merck)
- 2,3-Butandion (Diacetyl), puriss. ≥ 99 % (Fluka)
- Cadmiumoxid, reinst > 99 % (Merck)
- Cäsiumhydroxid-Monohydrat, pract. ≈ 95 % (Fluka)
- (\pm)-Campher-10-sulfonsäure(β), purum ≥ 98 % (Fluka)
- [D₁]Chloroform, $> 99,8$ % (Merck)
- Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, p. a. $\geq 99,0$ % (Riedel-de Haën)
- Deuteriumoxid, 99,9 % (Deutero)
- Diethylentriamin, purum > 97 % (Fluka)
- Diethylether, puriss. p. a. $\geq 99,8$ % (Fluka)
- N,N-Dimethylacetamid, puriss. p. a. $\geq 99,5$ % (Fluka)
- [D₆]Dimethylsulfoxid, $> 99,8$ % (Merck)
- Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat, puriss. p. a. 98–101 % (Fluka)
- Essigsäure, puriss. p. a. $\geq 99,8$ % (Fluka)
- Ethanol, $\geq 99,9$ % (Bundesmonopolverwaltung für Branntwein (BfB))
- Ethanol, vergällt mit 1 L Petrolether auf 100 L Ethanol $\geq 98,8$ % (BfB)
- Ethylendiamin, puriss. p. a. $\geq 99,5$ % (Fluka)
- Kaliumhydroxid, puriss. p. a. ≥ 86 % (Fluka)
- Kupfer(II)-acetat-Monohydrat, purum p. a. $> 99,0$ % (Fluka)

Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, p. a. (Merck)
Lithiumchlorid, p. a. (Merck)
Lithiumhydroxid-Monohydrat, puriss. p. a. $\geq 99\%$ (Fluka)
Magnesiumsulfat-Hydrat, reinst, getrocknet (Riedel-de Haën)
Mangan(III)-acetat-Dihydrat, purum $\geq 97\%$ (Fluka)
Methanol, puriss. p. a. $\geq 99,8\%$ (Fluka)
Methanol, puriss., über Molekularsieb ($\text{H}_2\text{O} \leq 0,01\%$) $\geq 99,5\%$ (Fluka)
Methylenchlorid, p. a. $\geq 99,8\%$ (Riedel-de Haën)
Methylenchlorid, puriss., über Molekularsieb ($\text{H}_2\text{O} \leq 0,005\%$) $\geq 99,5\%$ (Fluka)
myo-Inosit, $\geq 99\%$ (Fluka)
Natriumchlorid, p. a. (Grüssing)
Natriumhexafluorophosphat, 98 % (Aldrich)
Natriumhydrogencarbonat, puriss. p. a. $\geq 99,7\%$ (Fluka)
Natriumhydroxid, purum p. a. $\geq 98\%$ (Fluka)
Natriummethylat-Lösung, 0,5 M in Methanol (Fluka)
Nickel-Aluminium-Legierung (gepulvert), ca. 50 % Nickel (Merck)
Orthoameisensäure-trimethylester, purum $\geq 98\%$ (Fluka)
2-Propanol, $\geq 99,7\%$ (Biesterfeld-Graën)
Pyridin, puriss., über Molekularsieb ($\text{H}_2\text{O} \leq 0,005\%$) $\geq 99,8\%$ (Fluka)
[D₅]Pyridin, 99,5 % (Cambridge Isotope Laboratories)
Salzsäure (rauchend), reinst 37 % (Biesterfeld-Graën)
Trifluormethansulfonsäureanhydrid, purum $\geq 98\%$ (Fluka)
Tris(2-aminoethyl)-amin, pract. $\approx 95\%$ (Fluka)
Wasser, entionisiert (Hausanlage)

5.4 Arbeitsvorschriften zur Herstellung von Ausgangsstoffen

5.4.1 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von *scyllo*-Inosit



Literatur: H. G. Becker, W. Berger, G. Domschke, *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 20. Auflage **1999**, S. 703f.

C. Husson, L. Odier, Ph. J. A. Vottéro, *Carbohydr. Res.* **1998**, 307, 163–165.

M. Freytag, Diplomarbeit **2000**, Universität München (LMU).

Ausgangsstoffe: *myo*-Inosit, Nickel-Aluminium-Legierung (gepulvert), Natriumhydroxid, Wasser, Ethanol (vergällt).

Durchführung:

Darstellung von Raney-Nickel:

Dieser Ansatz wird zeitgleich zweimal durchgeführt:

In einem 2000-mL-Becherglas werden 30 g einer ca. 50 % Nickel enthaltenden gepulverten Nickel-Aluminium-Legierung mit 300 mL Wasser aufgeschwemmt. Dazu gibt man ohne Kühlen vorsichtig ca. 50 g festes Natriumhydroxid. Die heftig siedende Mischung soll gerade nicht überschäumen. Nach Zugabe des Natriumhydroxids wird ca. 15 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend für 30 Minuten auf 70 °C warm gehalten und dabei gelegentlich geschüttelt.

Es setzt sich ein schwammiger Niederschlag ab. Die überstehende, trübe Lösung wird vorsichtig dekantiert. Der Niederschlag wird fünfmal mit 100 mL Wasser aufgeschwemmt, geschüttelt und nach Absetzen des Niederschlags dekantiert. Das Produkt wird mit 100 mL Wasser aufgenommen.

Isomerisierung von *myo*-Inosit:

In einem 500-mL-Rundkolben werden 20 g *myo*-Inosit unter Rühren und mäßigem Erwärmen mit einem Heizpilz in 50 mL Wasser gelöst. Dazu gibt man unter Rühren sämtliches nach obiger Vorschrift frisch hergestellte Raney-Nickel aus zwei parallel durchgeführten Ansätzen. Man erhitzt zum Sieden und rührt die Mischung ca. 24 Stunden unter Rückfluss.

Aus der Reaktionsmischung wird anschließend durch Filtration mit einem Glasfiltertiegel das Raney-Nickel entfernt und mit ca. 50 mL Wasser gewaschen.

Isolierung und Reinigung von *scyllo*-Inosit:

Die rötliche Lösung wird am Rotationsverdampfer bei 80 °C auf ca. 10–20 % eingengt. Sobald ein Feststoff auszufallen beginnt, wird kein weiteres Lösemittel mehr entfernt. Zur warmen Lösung werden ca. 80 mL siedendes Ethanol gegeben und der Niederschlag sofort abgenutscht und mit ca. 60 mL siedendem Ethanol gewaschen. Der gewaschene Niederschlag wird in möglichst wenig siedendem Wasser aufgelöst, abgekühlt und über Nacht bei 4 °C aufbewahrt. Das umkristallisierte Produkt wird abgenutscht. Durch langsames Einengen der Mutterlauge an Luftatmosphäre kann weiteres Produkt gewonnen werden.

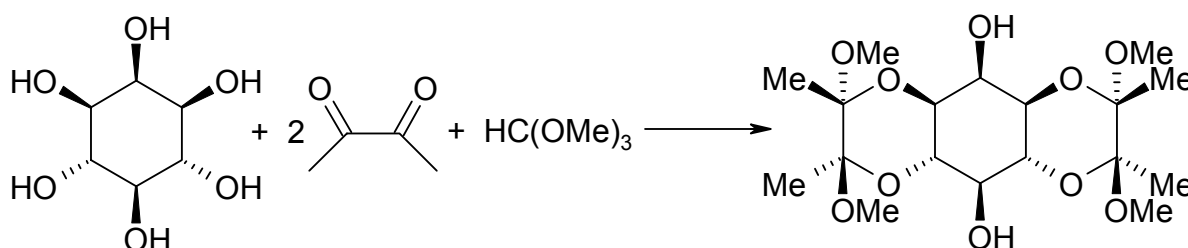
Ausbeute: 2,1 g (11,7 mmol), 10,5 % der Theorie.

Eigenschaften: farbloser, feinkristalliner Feststoff.

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 3,16$ (s, 6 H); 4,63 (s, HOD);
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): $\delta = 73,6$ (6 C).

5.4.2 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von *neo*-Inosit

Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,6:3,4-Bis-*O*-(2,3-dimethoxybutan-2,3-diyl)-*myo*-inosit



Literatur: A. M. Riley, D. J. Jenkins, B. V. L. Potter, *Carbohydr. Res.* **1998**, 314, 277–281.

J.-L. Montchamp, F. Tian, M. E. Hart, J. W. Frost, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3897–3899.

Ausgangsstoffe: *myo*-Inosit, Orthoameisensäure-trimethylester, 2,3-Butandion, (±)-Campher-10-sulfonsäure, Methanol, Diethylether.

Durchführung: Zu einer Suspension von 50,0 g (0,278 mol) *myo*-Inosit in 500 mL Methanol werden unter Rühren 200 mL (1,83 mol) Orthoameisensäure-trimethylester, 50,0 mL (0,572 mol) 2,3-Butandion und 1,00 g (4,30 mmol) (±)-Campher-10-sulfonsäure gegeben. Die Mischung wird acht Tage unter Rückfluss und unter Schutzgas erhitzt, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Man lässt die intensiv violett gefärbte Suspension auf Raumtemperatur abkühlen und nutscht den Niederschlag ab. Der leicht rosafarbene Niederschlag wird erst mit

300 mL Methanol, dann mit 250 mL Diethylether gewaschen und anschließend vier Stunden im Vakuum am Rotationsverdampfer getrocknet.

Ausbeute: 35,0 g (85,7 mmol), 30,9 % der Theorie.

Eigenschaften: farbloser Feststoff.

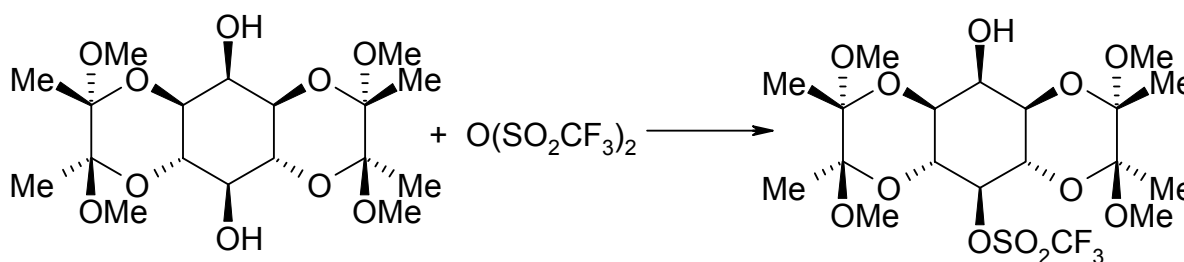
Analytik: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ Pyridin): $\delta = 1,41$ (s, 6 H; CH_3); 1,42 (s, 6 H; CH_3); 3,21 (s, 6 H; OCH_3); 3,31 (s, 6 H; OCH_3); 4,12 (dd, $^3J = 10$ Hz, $^3J = 2$ Hz, 2 H; H1, H3); 4,24 (t, $^3J = 9$ Hz, 1 H; H5); 4,68 (t, $^3J = 2$ Hz, 1 H; H2); 4,77 (dd, $^3J = 10$ Hz, $^3J = 10$ Hz, 2 H; H4, H6);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_5]$ Pyridin): $\delta = 17,9$ (2 C; CH_3); 18,0 (2 C; CH_3); 47,5 (2 C; OCH_3); 47,6 (2 C; OCH_3); 69,4 (1 C; C-Inosit); 69,9 (2 C; C-Inosit); 70,8 (2 C; C-Inosit); 70,9 (1 C; C-Inosit); 99,5 (2 C; C_q); 100,0 (2 C; C_q);

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1,17$ (s, 6 H; CH_3); 1,18 (s, 6 H; CH_3); 3,12 (s, 6 H; OCH_3); 3,15 (s, 6 H; OCH_3); 3,67 (dt, $^3J = 9$ Hz, $^2J = 6$ Hz, 1 H; H5); 3,34 (dd, $^3J = 10$ Hz, $^3J = 2$ Hz, 2 H; H1, H3); 3,67 (dd, $^3J = 10$ Hz, $^3J = 10$ Hz, 2 H; H4, H6); 3,75–3,77 (m, 1 H; H2); 4,96 (d, $^2J = 5$ Hz, 1 H; OH); 5,02 (d, $^2J = 6$ Hz, 1 H; OH);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 18,2$ (4 C; CH_3); 47,6 (2 C; OCH_3); 47,9 (2 C; OCH_3); 68,1 (1 C; C-Inosit); 68,9 (2 C; C-Inosit); 69,7 (1 C; C-Inosit); 69,9 (2 C; C-Inosit); 99,0 (2 C; C_q); 99,5 (2 C; C_q).

Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,6:3,4-Bis-*O*-(2,3-dimethoxybutan-2,3-diyl)-5-*O*-trifluormethansulfonyl-*myo*-inosit



Literatur: A. M. Riley, D. J. Jenkins, B. V. L. Potter, *Carbohydr. Res.* **1998**, 314, 277–281.

Ausgangsstoffe: 1,6:3,4-Bis-*O*-(2,3-dimethoxybutan-2,3-diyl)-*myo*-inosit, Pyridin (trocken), Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Methylenechlorid (trocken), „Trockeneis“ (festes Kohlendioxid), 2-Propanol, Wasser, 1,0 M Salzsäure, ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, ges. Natriumchlorid-Lösung, Magnesiumsulfat-Hydrat, Diethylether.

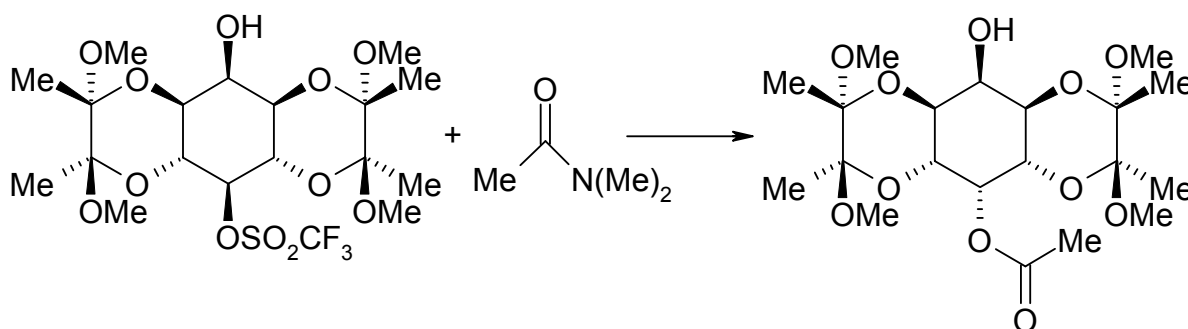
Durchführung: Zu einer Suspension von 11,0 g (26,9 mmol) des zuvor etwa eine Stunde im Hochvakuum getrockneten 1,6:3,4-Bis-*O*-(2,3-dimethoxy-butan-2,3-diyl)-*myo*-inosits in 300 mL trockenem Methylenchlorid und 6,50 mL (80,8 mmol) trockenem Pyridin wird unter Rühren und Kühlung mit einer 2-Propanol-Trockeneis-Mischung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Stickstoff innerhalb einer Stunde eine Lösung von 4,90 mL (29,7 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 50,0 mL Methylenchlorid zugetropft. Die Mischung wird im Kühlbad aufgetaut und weitere 16 Stunden gerührt, wobei geringe Mengen an Unlöslichem eine leichte Trübung verursachen. Die Lösung wird mit 500 mL Wasser, viermal mit 1,0 M Salzsäure, viermal mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und fünfmal mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen (jeweils insgesamt 320 mL Waschflüssigkeit). Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingengt, bis ein Feststoff übrig bleibt (ca. 14 g), der in etwa 150–200 mL Diethylether aufgenommen wird. Die Lösung wird filtriert und über Nacht auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird durch Filtration abgetrennt. Weiteres Produkt kann durch Einengen der Mutterlösung gewonnen werden.

Ausbeute: 11,13 g (20,6 mmol), 76,5 % der Theorie, im ersten Schritt 7,71 g (14,3 mmol), 53,0 % der Theorie.

Eigenschaften: farbloser, feinkristalliner Feststoff.

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,27$ (s, 6 H; CH_3); 1,31 (s, 6 H; CH_3); 2,51 (br s, 1 H; OH); 3,23 (s, 6 H; OCH_3); 3,24 (s, 6 H; OCH_3); 3,59 (dd, $^3J = 10\text{ Hz}$, $^3J = 3\text{ Hz}$, 2 H; H1, H3); 4,04 (t, $^3J = 3\text{ Hz}$, 1 H; H2); 3,63 (dd, $^3J = 10\text{ Hz}$, $^3J = 10\text{ Hz}$, 2 H; H4, H6); 4,78 (t, $^3J = 10\text{ Hz}$, 1 H; H5);
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 17,4$ (2 C; CH_3); 17,6 (2 C; CH_3); 48,0 (2 C; OCH_3); 48,2 (2 C; OCH_3); 66,2 (2 C; C-Inosit); 68,1 (2 C; C-Inosit); 68,4 (1 C; C2-Inosit); 84,8 (1 C; C5-Inosit); 99,7 (2 C; C_q); 100,4 (2 C; C_q); 118,5 (q, $^2J_{\text{F}} = 319\text{ Hz}$, 1 C; CF_3).

Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 2-*O*-Acetyl-1,6:3,4-bis-*O*-(2,3-dimethoxybutan-2,3-diyl)-*neo*-inosit



Literatur: A. M. Riley, D. J. Jenkins, B. V. L. Potter, *Carbohydr. Res.* **1998**, 314, 277–281.

Ausgangsstoffe: 1,6:3,4-Bis-*O*-(2,3-dimethoxybutan-2,3-diyl)-5-*O*-trifluormethansulfonyl-*myo*-inosit, *N,N*-Dimethylacetamid, Wasser, Methylenchlorid, Magnesiumsulfat-Hydrat.

Durchführung: Eine Lösung von 19,9 g (36,9 mmol; aus mehreren Ansätzen) 1,6:3,4-Bis-*O*-(2,3-dimethoxybutan-2,3-diyl)-5-*O*-trifluormethansulfonyl-*myo*-inosit in 120 mL (1,30 mol) *N,N*-Dimethylacetamid und 2,40 mL (0,133 mol) Wasser werden bei 50 °C für drei Stunden gerührt, wobei nach etwa 30 Minuten ein Niederschlag auszufallen beginnt. Die Lösemittel werden an der Hochvakuumanlage bei 50 °C entfernt. Der Rückstand wird in 300 mL Methylenchlorid aufgenommen und dreimal mit je 200 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingengt, bis ein Feststoff übrig bleibt.

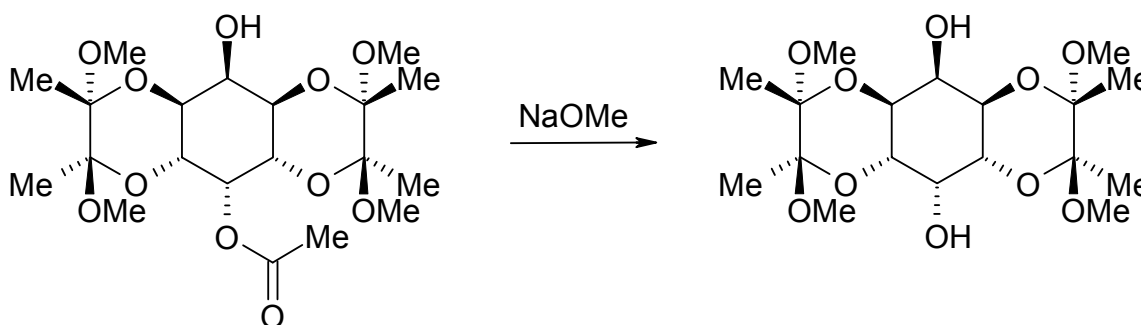
Ausbeute: 15,1 g (33,5 mmol), 91,0 % der Theorie.

Eigenschaften: farbloser Feststoff.

Analytik: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,19 (s, 6 H; CH₃); 1,28 (s, 6 H; CH₃); 2,09 (s, 3 H; C(O)OCH₃); 2,34 (br s, 1 H; OH); 3,20 (s, 6 H; OCH₃); 3,23 (s, 6 H; OCH₃); 3,88 (dd, ³J = 10 Hz, ³J = 3 Hz, 2 H; H₄, H₆); 4,05–4,09 (m, 3 H; H₁, H₃, H₅); 5,43 (t, ³J = 3 Hz, 1 H; H₂);

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 17,6 (2 C; CH₃); 17,8 (2 C; CH₃); 21,3 (1 C; C(O)OCH₃); 48,1 (4 C; OCH₃); 65,2 (2 C; C-Inosit); 67,3 (2 C; C-Inosit); 69,0 (1 C; C-Inosit); 69,7 (1 C; C-Inosit); 99,6 (2 C; C_q); 99,9 (2 C; C_q); 170,6 (1 C; C(O)OCH₃).

Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,6:3,4-Bis-*O*-(2,3-dimethoxybutan-2,3-diyl)-*neo*-inosit



Literatur: A. M. Riley, D. J. Jenkins, B. V. L. Potter, *Carbohydr. Res.* **1998**, 314, 277–281.

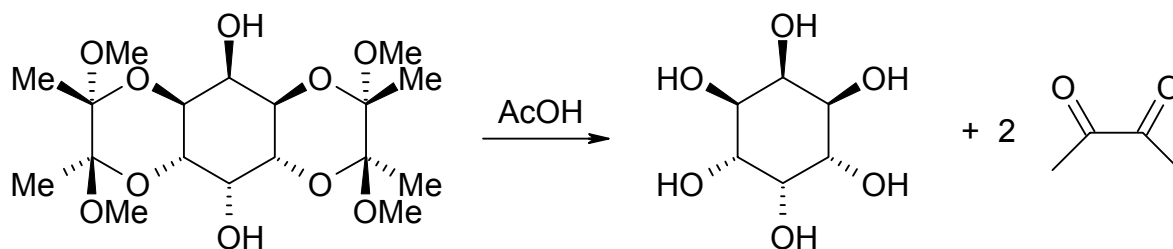
Ausgangsstoffe: 2-*O*-Acetyl-1,6:3,4-bis-*O*-(2,3-dimethoxybutan-2,3-diyl)-*neo*-inosit, Methanol (trocken), Natriummethylat-Lösung (in Methanol).

Durchführung: Unter Stickstoff werden 14,7 g (32,6 mmol) 2-*O*-Acetyl-1,6:3,4-bis-*O*-(2,3-dimethoxybutan-2,3-diyl)-*neo*-inosit in 335 mL Methanol unter Rühren bei Refluxbedingungen gelöst. Zur Lösung werden 4,13 mL einer 0,50 M Natriummethylat-Lösung (in Methanol; 112 mg NaOMe; 2,07 mmol) gegeben. Die Lösung wird für fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich nach ca. einer halben Stunde ein farbloser Niederschlag zu bilden beginnt. Danach wird die Suspension weitere 16 Stunden gerührt, der Niederschlag abgenutscht und mit Methanol gewaschen und am Rotationsverdampfer unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 12,9 g (31,5 mmol), 96,7 % der Theorie.

Eigenschaften: farbloser Feststoff.

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1,18$ (s, 12 H; CH_3); 3,12 (s, 12 H; OCH_3); 3,73 (s, 4 H; H1, H3, H4, H6); 3,73 (d, $^3J = 4$ Hz, 2 H; H2, H5); 4,72 (d, $^3J = 4$ Hz, 2 H; OH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 18,3$ (4 C; CH_3); 47,9 (4 C; OCH_3); 67,1 (4 C; C1, C3, C4, C6); 68,0 (2 C; C2, C5); 99,9 (4 C; C_q).

Arbeitsvorschrift zur Herstellung von *neo*-Inosit

Literatur: A. M. Riley, D. J. Jenkins, B. V. L. Potter, *Carbohydr. Res.* **1998**, 314, 277–281.

Ausgangsstoffe: 1,6:3,4-Bis-*O*-(2,3-dimethoxybutan-2,3-diyl)-*neo*-inositol, Essigsäure, Wasser.

Durchführung: Eine Suspension von 12,6 g (30,8 mmol) 1,6:3,4-bis-*O*-(2,3-dimethoxybutan-2,3-diyl)-*neo*-inositol in einer vorher hergestellten Lösung von 224 mL Essigsäure und 56 mL Wasser wird unter Rühren bei 120 °C im Ölbad refluxiert. Der Feststoff löst sich zuerst, und nach einigen Minuten fällt aus der klaren Lösung wiederum ein Niederschlag aus, verbunden mit einer Gelbfärbung der Lösung. Nach vier Stunden wird das Erhitzen unterbrochen und die Mischung im Eisbad auf 15 °C abgekühlt. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit Wasser gründlich gewaschen und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Entfernen der Lösemittel der Reaktionslösung am Rotationsverdampfer führt nur zu wenig weiterem Rohprodukt (ca. 200 mg) und wird deshalb nicht durchgeführt. Das Rohprodukt (ca. 5,3 g) wird aus etwa 400 mL siedendem Wasser umkristallisiert, langsam abgekühlt und filtriert. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. Weiteres Produkt kann durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden.

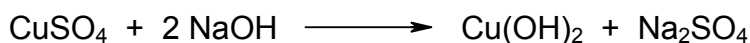
Ausbeute: 4,22 g (23,4 mmol), 76,0 % der Theorie; 15,8 % der Theorie über alle Schritte.

Eigenschaften: farbloser, kristalliner Feststoff; schlecht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in organischen Lösemitteln.

Analytik: $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 3,59$ (br s, 4 H; H1, H3, H4, H6); 3,88 (br s, 2 H; H2, H5); 4,62 (s, HOD);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): $\delta = 69,5$ (4 C; C1, C3, C4, C6); 71,8 (2 C; C2, C5).

5.4.3 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Kupfer(II)-hydroxid



Literatur: G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. 2*, Ferdinand Enke Verlag, 2. Auflage **1962**, S. 893f.

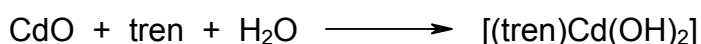
Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, Natriumhydroxid, Ammoniumhydroxid-Lösung ($\approx 25\%$ in Wasser), Wasser, Aceton, Bariumchlorid-Dihydrat.

Durchführung: 100,0 g (0,401 mol) Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat werden in 800 mL siedendem Wasser gelöst. Nachdem die Lösung auf 50 °C abgekühlt ist, gibt man unter Rühren vorsichtig soviel Ammoniaklösung hinzu, bis sich die überstehende Lösung blauviolett zu verfärben beginnt. Dazu werden ca. 66 mL der Ammoniaklösung benötigt. Man dekantiert die Lösung nach Absitzen des Niederschlags von diesem ab und wäscht den Niederschlag zweimal dekantierend mit je 800 mL Wasser. Der Feststoff wird in 600 mL 10 °C kaltem Wasser aufgeschlämmt. Dazu gibt man tropfenweise auf 10 °C gekühlte Natronlauge hinzu, die durch Auflösen von 80 g Natriumhydroxid in 320 mL Wasser hergestellt wird. Die Temperatur wird dabei mit einem Eisbad bei ca. 10 °C gehalten. Der Niederschlag wird mittels Glasfildertiegel filtriert und solange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat sulfatfrei ist. Dies wird mit 1 M Bariumchloridlösung getestet. Der Filtrerrückstand wird in ca. 125 mL Aceton aufgeschlämmt, filtriert und über Nacht an der Hochvakuumpumpe getrocknet.

Ausbeute: 33,8 g (0,346 mol), 86,3 % der Theorie.

Eigenschaften: hellblaues Pulver, das lichtgeschützt aufbewahrt wird.

5.4.4 Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 0,5 M Cd-tren-Maßlösung

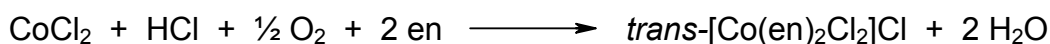


Literatur: P. Mayer, Dissertation **1998**, Universität Karlsruhe (TH).

Ausgangsstoffe: Cadmiumoxid, Tris(2-aminoethyl)-amin (tren), Wasser.

Durchführung: 1,927 g (15,0 mmol) Cadmiumoxid werden in 30 mL Wasser aufgeschlämmt und 2,69 mL (18,0 mmol) Tris(2-aminoethyl)-amin zugetropft. Die Suspension wird so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis eine klare, schwach gelbe Lösung entstanden ist.

5.4.5 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von *trans*-Dichloro-bis(ethylen-diamin)-cobalt(III)-chlorid, *trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl



Literatur: B. Heyn, B. Hippler, G. Kreisel, *Anorganische Synthesechemie*, Springer-Verlag, Berlin, 2. Auflage 1990, S. 101.

Ausgangsstoffe: Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, Ethylendiamin (en), Wasser, Salzsäure, Ethanol (vergällt), Diethylether.

Durchführung: 19,0 g (80,0 mmol) Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat werden in 60 mL Wasser gelöst. Anschließend wird langsam unter Kühlen und Rühren eine Lösung von 7,71 mL (115 mmol) Ethylendiamin in 60 mL Wasser zugetropft. Bei Raumtemperatur wird anschließend unter Rühren für sieben Stunden ein kräftiger Luftstrom durch die Lösung gesaugt und dann 40,0 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben. Die dunkelviolette Lösung wird bei ca. 80–90 °C in einer großen Kristallisierschale eingeengt, bis sich eine grüne Kristallkruste bildet. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und gibt den Ansatz für eine Nacht bei 4 °C in den Kühlschrank. Das Produkt (*trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl · HCl) wird abgenutscht und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Während der Trocknung bei 110 °C wandeln sich die Kristalle in ein grünes Pulver der Zusammensetzung *trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl um.

Ausbeute: 10,8 g (37,8 mmol), 65,7 % der Theorie (bezogen auf Ethylendiamin).

Eigenschaften: grüner, pulvriger Feststoff, gut löslich in Wasser, verunreinigt mit wenigen orangefarbenen [Co(en)₃]Cl₃-Kristallen.

5.5 Darstellung der kristallinen Verbindungen

5.5.1 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{scyllo-Ins1,2H}_2)_2] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (1)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, Kupfer(II)-acetat-Monohydrat, Kaliumhydroxid, Wasser, Ethanol.

Durchführung: Zu einer Lösung von 0,180 g (1,00 mmol) *scyllo*-Inosit und 0,133 g (2,04 mmol) Kaliumhydroxid in 4,0 mL Wasser wird unter Rühren eine Lösung von 0,099 g (0,50 mmol) Kupfer(II)-acetat-Monohydrat in 4,0 mL Wasser zugetropft. 2,0 mL der dunkelblauen Lösung werden in einem Reagenzglas mit 1,0 mL Wasser und anschließend mit 2,0 mL Ethanol überschichtet. Bei 4 °C entstehen nach etwa drei Wochen Kristalle von **1**.

Eigenschaften: Die plättchenförmigen Kristalle sind blau gefärbt.

5.5.2 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{scyllo-Ins1,2H}_2)_2] \cdot 2 \text{scyllo-Ins} \cdot 6,85 \text{H}_2\text{O}$ (2)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, Kupfer(II)-hydroxid, 1,0 M Cäsiumhydroxid-Lösung, Wasser, Ethanol, Diethylether.

Durchführung: Zu einer Suspension von 0,180 g (1,00 mmol) *scyllo*-Inosit und 0,049 g (0,50 mmol) Kupfer(II)-hydroxid in 6,0 mL Wasser werden unter Rühren 2,0 mL einer 1,0 M Cäsiumhydroxid-Lösung (2,0 mmol) zugegeben. 1,0 mL der dunkelblauen Lösung werden in einem kleinen Präparateglas mit 0,50 mL Wasser und anschließend mit 1,0 mL Ethanol überschichtet. Aus der Gasphase lässt man bei 4 °C ein Gemisch aus 1,0 mL Ethanol und 1,0 mL Diethylether aus einem größeren Präparateglas eindiffundieren. Nach etwa drei Wochen entstehen Kristalle von **2**.

Eigenschaften: Die schwach blau gefärbten Kristalle bilden sich sowohl plättchen- als auch stäbchenförmig.

5.5.3 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{K}_6[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{scyllo-InsH}_{-6})(\text{scyllo-Ins1,2H}_{-2})_6] \cdot 31,82 \text{ H}_2\text{O}$ (3)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat, Kaliumhydroxid, Wasser, Aceton.

Durchführung: Zu einer Lösung von 0,90 g (0,050 mmol) *scyllo*-Inosit und 0,450 g (6,90 mmol) Kaliumhydroxid in 8,0 mL Wasser wird unter Rühren langsam eine Lösung von 0,90 g (0,050 mmol) *scyllo*-Inosit und 0,121 g (0,300 mmol) Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat in 8,0 mL Wasser zugetropft. Aus der gelben Lösung entstehen entweder durch Eindiffusion eines Aceton/Wasser-Gemischs im Verhältnis 1:1 aus der Gasphase nach vier Tagen oder bei 4 °C nach einigen Monaten Kristalle von **3**.

Eigenschaften: Die blockartigen Kristalle sind gelb gefärbt und werden an Luft langsam dunkler.

5.5.4 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Cs}_2[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{myo-Ins1,3,5H}_{-3})_2] \cdot \text{myo-Ins} \cdot 5,58 \text{ H}_2\text{O}$ (4)

Ausgangsstoffe: *myo*-Inosit, Mangan(III)-acetat-Dihydrat, Cäsiumhydroxid-Monohydrat, Methanol.

Durchführung: Zu einer Lösung von 0,540 g (3,00 mmol) *myo*-Inosit und 1,68 g (10,0 mmol) Cäsiumhydroxid-Monohydrat in 34,0 mL Wasser wird unter Rühren langsam eine Lösung von 0,268 g (1,00 mmol) Mangan(III)-acetat-Dihydrat in 6,0 mL Methanol zugetropft. Nach einer Nacht bei 4 °C wird zentrifugiert und der entstandene dunkelbraune Niederschlag abgetrennt. Zu 2,0 mL der orangefarbenen Lösung werden 3,0 mL Methanol gegeben. Nach wenigen Stunden bilden sich Kristalle von **4**.

Eigenschaften: Die großen, blattartigen Kristalle sind intensiv rot gefärbt und zersetzen sich in der Mutterlauge nach einigen Monaten.

5.5.5 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Li}_2(\text{scyllo-Ins1,4H}_{-2}) \cdot \text{scyllo-Ins} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (5)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, 1,0 M Lithiumhydroxid-Lösung, Wasser, Ethanol.

Durchführung: 0,091 g (0,51 mmol) *scyllo*-Inosit werden unter Rühren bei 70 °C in 3,0 mL einer 1,0 M Lithiumhydroxid-Lösung (3,0 mmol) und 1,0 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird filtriert und zur Hälfte in ein kleines Präparateglas gegeben. Aus der Gasphase lässt man bei Raumtemperatur ein Gemisch aus 2,0 mL Ethanol und 2,0 mL Wasser aus einem größeren Präparateglas eindiffundieren. Nach etwa drei Tagen entstehen große, unförmige Kristalle, die nach Zugabe von 1,0 mL Wasser unter Erwärmen aufgelöst werden. Nach einer weiteren Woche entstehen bei weiterer Eindiffusion des Ethanol/Wasser-Gemischs aus der Gasphase Kristalligel von 5.

Eigenschaften: Die plättchenförmigen Kristalle sind farblos.

5.5.6 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Na}(\text{scyllo-InsH}_{-1})$ (6)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, 1,0 M Natriumhydroxid-Lösung, Wasser, Kaliumhydroxid.

Durchführung: 0,091 g (0,51 mmol) *scyllo*-Inosit werden unter Rühren in 3,0 mL einer 1,0 M Natriumhydroxid-Lösung (3,0 mmol) gelöst. Die Lösung wird filtriert und bei Raumtemperatur über Kaliumhydroxid eingeengt. Nach etwa vier Tagen entstehen Kristalle von 6.

Eigenschaften: Die prismenförmigen Kristalle sind farblos.

5.5.7 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{K}_2(\text{scyllo-Ins1,4H}_{-2}) \cdot \text{scyllo-Ins} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (7)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, 1,0 M Kaliumhydroxid-Lösung, Wasser, Kaliumhydroxid.

Durchführung: 0,091 g (0,51 mmol) *scyllo*-Inosit werden unter Rühren bei 70 °C in 3,0 mL einer 1,0 M Kaliumhydroxid-Lösung (3,0 mmol) gelöst. Die Lösung wird bei Raumtemperatur über Kaliumhydroxid eingeengt. Nach zwei Wochen entstehen Kristalle von 7.

Eigenschaften: Die blockartigen Kristalle sind farblos.

5.5.8 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Cs}_2(\text{scyllo-Ins1,4H}_2) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (8)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, 1,05 M Cäsiumhydroxid-Lösung, Wasser, Kaliumhydroxid.

Durchführung: 0,180 g (1,00 mmol) *scyllo*-Inosit werden unter Rühren bei 70 °C in 3,0 mL einer 1,05 M Cäsiumhydroxid-Lösung (3,15 mmol) gelöst. Die Lösung wird bei Raumtemperatur über Kaliumhydroxid eingeeengt. Nach etwa drei Wochen bilden sich innerhalb eines Tages viele Kristalle von **8**.

Eigenschaften: Die plättchenförmigen Kristalle sind farblos.

5.5.9 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Cs}_2[\text{B}_2(\text{scyllo-InsH}_6)(\text{OH})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (9)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, 1,0 M Cäsiumhydroxid-Lösung, Wasser, Kaliumhydroxid.

Durchführung: 0,091 g (0,51 mmol) *scyllo*-Inosit werden unter Rühren bei 70 °C in 3,0 mL einer 1,0 M Cäsiumhydroxid-Lösung (3,0 mmol) gelöst. Die Lösung wird bei Raumtemperatur über Kaliumhydroxid eingeeengt. Nach drei bis vier Wochen entstehen Kristalle von **9**. Das in der Struktur enthaltene Bor stammt aus dem Reaktionsgefäß.

Eigenschaften: Die blockartigen Kristalle sind farblos.

5.5.10 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{Ba}[\text{B}_2(\text{scyllo-InsH}_6)(\text{OH})_2] \cdot \text{Ba}(\text{ox}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (10)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, Bariumhydroxid-Octahydrat, Borsäure, Wasser.

Durchführung: 0,180 g (1,00 mmol) *scyllo*-Inosit werden bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von 0,947 g (3,00 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat und 0,124 g (2,01 mmol) Borsäure in 12,0 mL Wasser gegeben und filtriert. Die klare Lösung wird in einem verschlossenen Rundkolben aufbewahrt. Nach etwa einem halben Jahr bildet sich stellenweise ein farbloser Niederschlag sowie einige wenige Kristalle von **10**. Das Oxalat ist durch Oxidation aus *scyllo*-Inosit entstanden.

Eigenschaften: Die blockartigen Kristalle sind farblos.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (H_2O) (Mutterlösung): $\delta = 68,0$ (6 C); 73,3 (6 C; *scyllo*-Inosit; wenig);
 ^{11}B -NMR (H_2O) (Mutterlösung): $\delta = -1,66$ (2 B); 0,04 (Tetrahydroxoborat; wenig).

5.5.11 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{tren})\text{Cd}(\text{scyllo}\text{-Ins1,2H}_{-2})] \cdot 0,5 \text{ scyllo}\text{-Ins} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (11)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, 0,50 M $[\text{Cd}(\text{tren})(\text{OH})_2]$ -Lösung mit 20 % Überschuss an tren.

Durchführung: 90 mg (0,50 mmol) *scyllo*-Inosit werden unter Rühren in 1,0 mL einer 0,50 M wässrigen Lösung aus Cadmiumoxid (0,50 mmol) und 1,2 Äquivalenten Tris(2-aminoethyl)-amin aufgelöst. Die Lösung wird bei Raumtemperatur über Kaliumhydroxid eingeeengt. Nach einigen Tagen bilden sich große farblose Kristallblöcke (*scyllo*-Inosit). Nach etwa vier Wochen wird die fast eingetrocknete, ölarartige Lösung mit 0,50 mL Wasser verdünnt und nach insgesamt etwa sechs bis sieben Wochen entstehen Kristalle von **11** aus der fast eingetrockneten Mutterlösung.

Eigenschaften: Die dünnen, stäbchenförmigen Kristalle sind farblos.

5.5.12 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{tren})\text{Co}(\text{scyllo}\text{-Ins1,2H}_{-2})]\text{Cl}_{0,6}(\text{OH})_{0,4} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (12)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, Dichloro- $\{\text{tris}(2\text{-aminoethyl})\text{-amin}\}$ -cobalt(III)-chlorid,^[103c] Lithiumhydroxid-Monohydrat, Aktivkohle, Wasser.

Durchführung: Eine Lösung von 0,508 g (12,1 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat und 0,360 g (2,00 mmol) *scyllo*-Inosit in 8,00 mL Wasser wird unter Rühren und Inertbedingungen zu einer Suspension von 1,25 g (4,00 mmol) Dichloro- $\{\text{tris}(2\text{-aminoethyl})\text{-amin}\}$ -cobalt(III)-chlorid und 0,70 g Aktivkohle in 7,00 mL Wasser gegeben. Man lässt über Nacht unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur rühren und filtriert anschließend die Aktivkohle ab. 1,0 mL der Lösung wird mit 3,0 mL Ethanol versetzt und die Lösung bei 4 °C gehalten. Nach wenigen Tagen bilden sich messbare Kristalle von **12**.

Eigenschaften: Die plättchenförmigen Kristalle sind intensiv rotviolett gefärbt.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O) (aufgelöste Kristalle):

Komplexsignale: $\delta = 42,6$ (1 C; C-tren (am N_t)); 43,6 (1 C; C-tren (am N_t)); 43,8 (1 C; C-tren (am N_t)); 59,0 (1 C; C-tren am N_p); 60,3 (1 C; C-tren am N_p); 60,6 (1 C, C-tren am N_p); 73,0 (1 C; C-Inosit (nicht am Diolato-C gebunden)); 73,1 (1 C; C-Inosit (nicht am Diolato-C gebunden)); 74,4 (1 C; C-Inosit (am Diolato-C gebunden)); 74,7 (1 C; C-Inosit (am Diolato-C gebunden)); 79,9 (1 C; Diolato-C); 80,6 (1 C; Diolato-C).

5.5.13 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{tren})\text{Co}(\text{myo}\text{-Ins1,6H}_2)]\text{Cl} \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$ (13)

Ausgangsstoffe: *myo*-Inosit, Dichloro- $\{\text{tris}(2\text{-aminoethyl})\text{-amin}\}$ -cobalt(III)-chlorid,^[103c] Natriumhydroxid, Aktivkohle, Wasser.

Durchführung: Eine Lösung von 0,720 g (18,0 mmol) Natriumhydroxid und 0,540 g (3,00 mmol) *myo*-Inosit in 6,00 mL Wasser wird unter Rühren und Inertbedingungen zu einer Suspension von 1,87 g (6,00 mmol) Dichloro- $\{\text{tris}(2\text{-aminoethyl})\text{-amin}\}$ -cobalt(III)-chlorid und 1,05 g Aktivkohle in 9,00 mL Wasser gegeben. Man lässt über Nacht unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur rühren und filtriert anschließend die Aktivkohle ab. 1,0 mL der dunkelvioletten Lösung wird mit 2,5 mL Ethanol versetzt und einige Tage bei 4 °C gehalten. Anschließend wird zur unveränderten Lösung bei 4 °C mit weiterem Ethanol aus der Gasphase überschichtet. Nach etwas mehr als einer Woche bilden sich messbare Kristalle von **13**.

Eigenschaften: Die plättchenförmigen Kristalle sind intensiv rotviolett gefärbt.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O) (aufgelöste Kristalle):

Komplexsignale: $\delta = 43,5$ (1 C; C-tren (am N_t)); 44,4 (1 C; C-tren (am N_t)); 44,6 (1 C; C-tren (am N_t)); 59,8 (1 C; C-tren am N_p); 61,1 (1 C; C-tren am N_p); 61,3 (1 C, C-tren am N_p); 71,0 (1 C; C3 (nicht am Diolato-C gebunden)); 72,3 (1 C; C4 (nicht am Diolato-C gebunden)); 73,6 (1 C; C2 (am Diolato-C gebunden)); 74,7 (1 C; C5 (am Diolato-C gebunden)); 78,3 (1 C; C1 (Diolato-C)); 78,8 (1 C; C6 (Diolato-C)).

5.5.14 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{scyllo}\text{-Ins1,2H}_2)]\text{Cl} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (14)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, *trans*-Dichloro-bis(ethylendiamin)-cobalt(III)-chlorid, Lithiumhydroxid-Monohydrat, Aktivkohle, Wasser.

Durchführung: Unter Rühren und Inertbedingungen wird eine Lösung von 0,360 g (2,00 mmol) *scyllo*-Inosit und 0,340 mg (8,10 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat in 8,00 mL Wasser zu einem Gemisch von 1,144 g (2,00 mmol) *trans*-Dichloro-bis(ethylendiamin)-cobalt(III)-chlorid und 0,52 g Aktivkohle in 7,00 mL Wasser gegeben und bei 80 °C für zwei Stunden gerührt. Die Aktivkohle wird abfiltriert und eine kleine Menge der Lösung in einem Präparateglas bei 4 °C aufbewahrt. Nach mehreren Monaten bilden sich Kristalle von **14**.

Eigenschaften: Die dünnen, plättchenförmigen Kristalle sind schwach rotviolett gefärbt.

5.5.15 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})\text{Cu}(\text{scyllo}\text{-Ins1,2H}_{-2})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (15)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, Kupfer(II)-hydroxid, Ethylendiamin, Wasser.

Durchführung: Zu 0,360 g (2,00 mmol) *scyllo*-Inosit in 4,0 mL Wasser werden 0,390 g (4,00 mmol) Kupfer(II)-hydroxid gegeben. Zur hellblauen Suspension werden 0,50 mL (7,5 mmol) Ethylendiamin zugegeben, so dass sich eine dunkelblaue Suspension bildet. Nach Zugabe von 12 mL Wasser erhält man eine tiefblaue Lösung. Aus dieser scheidet sich nach einem Tag ein hellblauer Niederschlag ab. Nach weiteren zehn Tagen befinden sich im Niederschlag Kristalle von **15**.

Eigenschaften: Die oktaederförmigen Kristalle sind intensiv blau gefärbt.

5.5.16 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\{[(\text{tren})\text{Cd}]_2(\text{scyllo}\text{-Ins1,2,4,5H}_{-4})\} \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ (16)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, 0,50 M $[\text{Cd}(\text{tren})(\text{OH})_2]$ -Lösung mit 20 % Überschuss an tren.

Durchführung: 0,18 g (1,0 mmol) *scyllo*-Inosit werden unter Rühren in 4,0 mL einer 0,50 M wässrigen Lösung aus Cadmiumoxid (2,0 mmol) und 1,2 Äquivalenten Tris(2-aminoethyl)-amin aufgelöst. Die Hälfte der Lösung wird bei Raumtemperatur über Kaliumhydroxid eingengt, wobei die Lösung zweimal glasartig eingetrocknet ist und dann jeweils mit 1,0 mL bzw. 1,5 mL Wasser aufgenommen wird, bevor nach insgesamt vier Monaten (zuletzt bei 4 °C) innerhalb eines Tages viele Kristalle sowohl von **11** als auch von **16** entstehen, wobei die Lösung wiederum beinahe eingetrocknet ist.

Eigenschaften: Die stäbchenförmigen Kristalle sind farblos.

5.5.17 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von

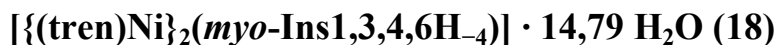


Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, 1,0 M Lösung von [(tren)Ni(OH)₂] in Wasser.^[113]

Durchführung: 0,18 g (1,0 mmol) *scyllo*-Inosit werden unter Rühren in einer Schutzgasatmosphäre in 2,5 mL einer 1,0 M wässrigen Ni-tren-Lösung (2,5 mmol) aufgelöst und für zwei Stunden gerührt. Nach einer Nacht bei 4 °C im Kühlschrank wird die Lösung am Rotationsverdampfer auf etwa die Hälfte eingeeengt. Bei 4 °C entstehen nach etwa einem Tag Kristalle von **17**.

Eigenschaften: Die plättchenförmigen Kristalle sind kräftig blau gefärbt.

5.5.18 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von

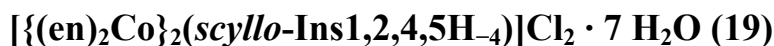


Ausgangsstoffe: *myo*-Inosit, 1,0 M Lösung von [(tren)Ni(OH)₂] in Wasser.^[113]

Durchführung: 0,18 g (1,0 mmol) *myo*-Inosit werden unter Rühren in einer Schutzgasatmosphäre in 2,5 mL einer 1,0 M wässrigen Ni-tren-Lösung (2,5 mmol) aufgelöst und für zwei Stunden gerührt. Nach einer Nacht bei 4 °C im Kühlschrank wird die Lösung am Rotationsverdampfer auf etwa die Hälfte eingeeengt. Bei 4 °C entstehen nach etwa einem Tag Kristalle von **18**.

Eigenschaften: Die plättchenförmigen Kristalle sind kräftig blau gefärbt.

5.5.19 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von



Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, *trans*-Dichloro-bis(ethylendiamin)-cobalt(III)-chlorid, Natriumhydroxid, Aktivkohle, Wasser.

Durchführung: Unter Rühren und Inertbedingungen wird eine Lösung von 0,361 g (2,00 mmol) *scyllo*-Inosit und 0,481 mg (12,0 mmol) Natriumhydroxid in 8,00 mL Wasser zu einem Gemisch von 1,144 g (2,00 mmol) *trans*-Dichloro-bis(ethylendiamin)-cobalt(III)-chlorid und 0,74 g Aktivkohle in 7,00 mL Wasser gegeben und bei Raumtemperatur für einen Tag gerührt. Die Aktivkohle wird abfiltriert und eine kleine Menge der Lösung in einem Präparateglas bei 4 °C aufbewahrt. Nach mehreren Monaten bilden sich Kristalle von **19**.

Eigenschaften: Die kleinen plättchenförmigen Kristalle sind rotviolett.

5.5.20 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\{(en)(H_2O)Cu\}_2(scyllo-Ins1,2,4,5H_4)] \cdot 8 H_2O$ (20)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, Kupfer(II)-hydroxid, Ethylendiamin, Wasser, Aceton.

Durchführung: Zu 0,180 g (1,00 mmol) *scyllo*-Inosit in 5,0 mL Wasser werden 0,197 g (2,00 mmol) Kupfer(II)-hydroxid gegeben. Zur hellblauen Suspension werden 0,54 mL (8,0 mmol) Ethylendiamin zugegeben, so dass sich eine dunkelblaue Lösung bildet. 1,5 mL dieser Lösung werden mit 0,50 mL Wasser und 1,0 mL Aceton überschichtet. Nach einem Tag bei Raumtemperatur hat sich ein hellblauer Niederschlag gebildet sowie Kristalle von **20**.

Eigenschaften: Die prismenförmigen Kristalle sind intensiv blau gefärbt.

5.5.21 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\{(en)Pd\}_2(scyllo-Ins1,2,4,5H_4)] \cdot 16 H_2O$ (21)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, 0,30 M Lösung von $[(en)Pd(OH)_2]$ in Wasser.^[51a]

Durchführung: 0,180 g (1,00 mmol) *scyllo*-Inosit werden unter Rühren in einer Schutzgasatmosphäre in 5,0 mL einer 0,30 M wässrigen Lösung von $[(en)Pd(OH)_2]$ (1,5 mmol) aufgelöst. Zu einem Teil der Lösung lässt man bei 4 °C Aceton über die Gasphase eindiffundieren. Innerhalb von drei Tagen bilden sich Kristalle von **21**.

Eigenschaften: Die plättchenförmigen Kristalle sind gelb.

Analytik: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (H_2O) (Mutterlösung; nur Signale im Inositbereich werden aufgeführt):

$[\{(en)Pd\}_2(scyllo-Ins1,2,4,5H_4)]$: $\delta = 72,0$ (2 C; C3, C6); 84,4 (4 C; C1, C2, C4, C5);

$[\{(en)Pd\}_2(scyllo-Ins1,2,3,4H_4)]$: $\delta = 74,1$ (2 C; C5, C6); 82,6 (2 C; C1, C4); 84,3 (2 C; C2, C3);

$[(en)Pd(scyllo-Ins1,2H_2)]$: $\delta = 73,1$ (2 C; C4, C5); 74,8 (2 C; C3, C6); 82,8 (2 C; C1, C2);

scyllo-Inosit: $\delta = 73,5$ (6 C).

5.5.22 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})\text{Pd}]_2(\text{myo-Ins1,3,4,6H}_4) \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (22)

Ausgangsstoffe: *myo*-Inosit, 0,30 M Lösung von $[(\text{en})\text{Pd}(\text{OH})_2]$ in Wasser.^[51a]

Durchführung: 90 mg (0,50 mmol) *myo*-Inosit werden unter Rühren in einer Schutzgasatmosphäre im Eiswasserbad in 5,0 mL einer 0,30 M wässrigen Lösung von $[(\text{en})\text{Pd}(\text{OH})_2]$ (1,5 mmol) aufgelöst. 4,4 mL der Komplexlösung werden unter Schutzgas und Kühlung mit 5,4 mL Aceton gesättigt und über Nacht bei 4 °C aufbewahrt. 0,70 mL dieser acetonischen Lösung werden mit 0,70 mL Ether und 0,40 mL Aceton überschichtet. Innerhalb von etwa fünf Wochen bilden sich bei 4 °C neben einem braunem Niederschlag Kristalle von **22**.

Eigenschaften: Die plättchenförmigen Kristalle sind gelb.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (H_2O) (Mutterlösung; nur Signale im Inositbereich werden aufgeführt; die einzelnen Komplexsignale werden nicht weiter zugeordnet):

Komplexsignale: $\delta = 71,2; 71,3; 71,6; 72,2; 72,8; 73,4; 74,5; 74,8; 77,2; 77,3; 80,9; 81,5; 81,6; 81,7; 82,2; 82,5; 82,6; 82,9; 83,1; 83,4; 83,7; 83,8; 84,2; 85,8;$

myo-Inosit: nicht mehr erkennbar.

5.5.23 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})\text{Pd}]_2(\text{neo-Ins1,2,4,5H}_4) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (23)

Ausgangsstoffe: *neo*-Inosit, 0,30 M Lösung von $[(\text{en})\text{Pd}(\text{OH})_2]$ in Wasser.^[51a]

Durchführung: Zu 0,135 g (0,75 mmol) *neo*-Inosit werden unter Rühren in einem Eisbad unter Schutzgasatmosphäre 5,0 mL einer 0,30 M wässrigen Lösung von $[(\text{en})\text{Pd}(\text{OH})_2]$ (1,5 mmol) gegeben. Man rührt für weitere vier Stunden, während das Eiswasserbad auftaut und hält dann die Lösung über Nacht bei 4 °C. Nach Zugabe von 2,0 mL Aceton bilden sich bei 4 °C Kristalle von **23** innerhalb einer Stunde.

Eigenschaften: Die blockartigen Kristalle sind schwach gelb gefärbt.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (H_2O) (Mutterlösung; nur Signale im Inositbereich werden aufgeführt; die einzelnen Komplexsignale werden nicht weiter zugeordnet):

Komplexsignale (stark): Komplexe mit einer (en)Pd-Einheit:

$\delta = 68,5; 69,4; 69,6; 70,6; 72,1; 72,7; 77,5; 79,0; 80,8;$

Koordination mit zwei (en)Pd-Einheiten: $\delta = 72,4; 78,4; 79,6; 81,7;$

Komplexsignale (schwach): $\delta = 69,7; 71,6; 73,3; 77,3; 77,7; 79,8; 80,9; 83,3;$
neo-Inosit (schwach): $\delta = 69,0$ (4 C; C1, C3, C4, C6); $71,2$ (2 C; C2, C5).

5.5.24 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\{(dien)Co\}_2(scyllo-InsH_6)] \cdot 0,5 scyllo-Ins \cdot 10,26 H_2O$ (24)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat, Diethylentriamin (dien), Aktivkohle, Natriumhydroxid, Wasser, Methanol, Diethylether.

Durchführung: 0,715 g (3,00 mmol) Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat und 0,271 g (1,50 mmol) *scyllo*-Inosit werden in 15,0 mL Wasser gelöst. Dann werden 0,264 mL (2,43 mmol) Diethylentriamin und 0,53 g Aktivkohle zugegeben und für 30 Minuten gerührt, wobei ein Luftstrom durch die Lösung gesaugt wird. Nach Abtrennung der Aktivkohle wird zur orangenen Lösung eine Lösung von 0,480 g (12,0 mmol) Natriumhydroxid in 2,00 mL Wasser und wiederum 0,53 g Aktivkohle zugegeben und über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach erneuter Abtrennung der Aktivkohle werden 1,00 mL der jetzt rot-braunen Lösung mit 3,00 mL Methanol versetzt, und man lässt bei 4 °C aus der Gasphase Diethylether eindiffundieren. Nach etwa drei Tagen entstehen Kristalle von **24**.

Eigenschaften: Es bilden sich rotviolette Kristallplättchen.

Analytik: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (H₂O) (Mutterlösung; die einzelnen Komplexsignale werden nicht weiter zugeordnet):

Komplexsignale: $\delta = 41,8; 51,7; 51,8; 69,7; 70,0; 70,2; 70,4;$
scyllo-Inosit: $\delta = 73,8$ (6 C).

5.5.25 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\{(C_{12}N_4H_{28})Pd_2\}_2(scyllo-InsH_6)]Cl_2 \cdot 6 H_2O$ (25)

Ausgangsstoffe: *scyllo*-Inosit, 0,30 M wässrige Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II), ^[51a] 2-Propanol, Lithiumchlorid.

Durchführung: 0,18 g (1,0 mmol) *scyllo*-Inosit werden unter Rühren in einer Schutzgasatmosphäre mit 10 mL einer 0,30 M wässrigen Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) (3,0 mmol) versetzt und etwa drei Stunden gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die auf 4 °C gekühlte Lösung wird erst mit der doppelten Menge 2-Propanol versetzt; anschließend gibt man zu 5,0 mL dieser Lösung 0,50 mL 1,0 M Lithiumchlorid-Lösung (0,50 mmol). 2,0 mL dieser Lösung werden mit 1,0 mL

Aceton überschichtet. Die Lösung trübt sich, etwas Niederschlag setzt sich und nach etwa einem Tag bilden sich erste Kristallkeime von **25**, die nach einigen Wochen röntgenographisch messbar sind.

Eigenschaften: Die blockartigen Kristalle sind gelb gefärbt.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (H_2O) (Mutterlösung):

$[\{(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})\text{Pd}_2\}_2(\text{scyllo-InsH}_6)]^{2-}$: Inosit: $\delta = 78,2$ (4 C; C1, C3, C4, C6); 101,3 (2 C; C2, C5); Hilfsligand: $\delta = 20,7$ (1 C; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 49,1 (2 C; CH_3); 52,3 (2 C; CH_3); 56,1 (2 C); 58,8 (2 C); 60,1 (2 C); 79,4 (1 C; NCH_2N);

$[(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})\text{Pd}(\text{scyllo-Ins}_{1,2,3}\text{H}_3)]^-$ (schwach; nur Inositbereich): $\delta = 77,2$ (1 C; C5); 78,8 (2 C; C4, C6); 79,4 (2 C; C1, C3); 97,5 (1 C; C2);

scyllo-Inosit (schwach): $\delta = 73,5$ (6 C).

5.5.26 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von

$[\{(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})\text{Pd}_2\}_2(\text{myo-InsH}_6)](\text{PF}_6)_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (**26**)

Ausgangsstoffe: *myo*-Inosit, 0,30 M wässrige Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II),^[51a] 2-Propanol, Natriumhexafluorophosphat.

Durchführung: 0,18 g (1,0 mmol) *myo*-Inosit werden unter Rühren in einer Schutzgasatmosphäre in 10 mL einer 0,30 M wässrigen Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis{2'-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) (3,0 mmol) aufgelöst, über Nacht gerührt und anschließend bei 4 °C gekühlt. Die Lösung wird mit der doppelten Menge 2-Propanol versetzt und weiterhin dunkel und gekühlt aufbewahrt. 3,0 mL dieser Lösung werden mit 0,60 mL 0,50 M Natriumhexafluorophosphat-Lösung (0,30 mmol) versetzt und mit 1,0 mL 2-Propanol überschichtet. Bei 4 °C bilden sich nach etwa zehn Tagen Kristalle von **26**.

Eigenschaften: Die Kristalle bilden gelbe Plättchen.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (H_2O) (nur Signale im Inositbereich werden aufgeführt, die einzelnen Komplexsignale werden nicht weiter zugeordnet; weitere Signale sind zu schwach, um eindeutig zu sein):

$[\{(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})\text{Pd}_2\}_2(\text{myo-InsH}_6)]^{2-}$: $\delta = 75,6$ (2 C); 76,0 (2 C); 95,0 (1 C); 95,4 (1 C); Weitere Signale: $\delta = 70,6$; 71,2; 72,4; 73,2; 74,2; 76,7; 77,8; 77,9; 78,5; 78,6; 81,9; 98,1;

myo-Inosit (schwach): $\delta = 70,8$ (2 C); 71,9 (1 C); 72,1 (2 C); 74,4 (1 C).

5.6 Messung der NMR-Spektren

NMR-Spektren wurden in 5-mm-Röhrchen bei Raumtemperatur gemessen. Hierzu wurden ca. 0,6 mL der zu messenden Lösung in das Probenröhrchen gegeben. Alternativ wurden ca. 5–10 mg des zu untersuchenden Feststoffs in ca. 0,6 mL deuterierten Lösemittel gelöst; bei *scyllo*- und *neo*-Inosit wurde auf Grund der geringen Löslichkeit in D₂O weniger Substanz verwendet. Der Nullpunkt der δ -Skala wurde durch einen externen Standard festgelegt. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm NUTS.^[134]

5.7 Kristallstrukturbestimmung

Kristalle wurden in Paraffinöl polarisationsoptisch geprüft und mit Lithelen[®]-Schliff fett (für Raumtemperaturmessung mit Zweikomponentenkleber) an einem Glasfaden befestigt. Die röntgenographischen Messungen wurden an einem IPDS-Flächendetektor (Stoe) oder Kappa-CCD-Diffraktometer mit Drehanode (Nonius) durchgeführt (Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Die Temperaturregelung erfolgte durch einen kalten Stickstoffstrom.

Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXS-97^[135], SIR97^[136]), die anschließenden Strukturverfeinerungen durch Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97^[137]) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$.

Zur Berechnung von Abständen und Winkeln diente das Programm PLATON.^[138] Zur graphischen Darstellung der Kristallstrukturen wurden die Programme DIAMOND,^[139] ORTEP^[140] und SCHAKAL^[141] verwendet.

Die angegebenen Güterwerte sind definiert durch:

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

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

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

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

Der Wichtungsfaktor w ist definiert durch:

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

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

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

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

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

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

$\text{shift/error}_{\text{max}}$ gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an. Der Wert für die maximale Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus wird als maximale Restdichte bezeichnet.

6 Anhang

6.1 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 6.1: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $K_2[Cu(scyllo\text{-}Ins1,2H\text{-}2)_2] \cdot 11 H_2O$ (**1**) und $Cs_2[Cu(scyllo\text{-}Ins1,2H\text{-}2)_2] \cdot 2 scyllo\text{-}Ins \cdot 6,85 H_2O$ (**2**).

| | 1 | 2 |
|---|---------------------------|----------------------------------|
| Summenformel | $C_{12}H_{42}CuK_2O_{23}$ | $C_{24}H_{57,70}Cs_2CuO_{30,85}$ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 696,191 | 1169,353 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $C2/c$ | $P2_1/c$ |
| $a/\text{Å}$ | 17,0282(5) | 11,2751(5) |
| $b/\text{Å}$ | 12,8193(5) | 21,2659(13) |
| $c/\text{Å}$ | 13,8880(4) | 8,8089(6) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 111,606(2) | 111,323(6) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 | 90 |
| $V/\text{Å}^3$ | 2818,60(16) | 1967,6(2) |
| Z | 4 | 2 |
| $\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$ | 1,64063(9) | 1,9738(2) |
| μ/mm^{-1} | 1,163 | 2,486 |
| Kristallgröße/mm | 0,20 × 0,13 × 0,02 | 0,24 × 0,06 × 0,05 |
| Temperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | Stoe IPDS |
| Strahlung | MoK α | MoK α |
| Anode | Drehanode | Feinfokusröhre |
| Aufnahmeleistung/kW | 4,125 | 2,75 |
| θ -Bereich/ $^\circ$ | 2,86–27,51 | 1,92–25,89 |
| N_{hkl} (Metrik) | 8564 | 3884 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,8688–0,9767 | 0,7028–0,8832 |
| N_{hkl} (gesamt, $I > 0$) | 16189 | 6749 |
| N_{hkl} (unabh., $I > 0$) | 3214 | 3586 |
| R_{int} | 0,0913 | 0,0573 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0705 | 0,1147 |
| N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$) | 2111 | 2488 |
| x, y (Wichtung) | 0,0647; 13,5736 | 0,0001; 61,3280 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| Extinktionsparameter | – | 0,0099(15) |
| Flack-Parameter | – | – |
| $N_{\text{Parameter}}$ | 243 | 279 |
| $N_{\text{Restraints}}$ | 2 | 12 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0,0596 | 0,1151 |
| $R_w(F^2)$ | 0,1577 | 0,2468 |
| S (goodness of fit) | 1,028 | 1,218 |
| $\text{shift/error}_{\text{max}}$ | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å^{-3} | 0,859 | 1,203 |
| min. Restdichte/e Å^{-3} | –0,551 | –1,453 |

[a] Die Lagen der an Inosit gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Wasserstoffatome des Kristallwassers wurden auf ein gemeinsames U_{iso} (0,07657) verfeinert. Der Abstand von H961 an sein Trägeratom O96 wurde auf 0,83(5) Å fixiert, der Abstand der beiden Wasserstoffatome an O96 auf 1,31(5) Å. Ein Kaliumatom wurde, da es einen kurzen Abstand zu seinem Symmetrieäquivalent hat, mit halber Besetzung verfeinert.

[b] vgl. S. 140 unten.

Tabelle 6.2: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $K_6[Fe^{III}_4(scyllo\text{-}InsH_{-6})(scyllo\text{-}Ins1,2H_{-2})_6] \cdot 31,82 H_2O$ (**3**) und $Cs_2[Mn^{IV}(myo\text{-}Ins1,3,5H_{-3})_2] \cdot myo\text{-}Ins \cdot 5,58 H_2O$ (**4**).

| | 3 | 4 |
|---|------------------------------------|----------------------------------|
| Summenformel | $C_{42}H_{129,64}Fe_4K_6O_{73,82}$ | $C_{18}H_{41,30}Cs_2MnO_{23,65}$ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 2274,164 | 956,955 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>C2/c</i> | <i>P2₁</i> |
| <i>a</i> /Å | 15,6274(12) | 9,74380(10) |
| <i>b</i> /Å | 23,4637(14) | 12,00140(10) |
| <i>c</i> /Å | 24,4356(18) | 13,3083(2) |
| β /° | 98,305(9) | 90,5410(10) |
| <i>V</i> /Å ³ | 8866,0(11) | 1556,19(3) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 |
| ρ_{ber} /g cm ⁻¹ | 1,7038(2) | 2,04228(4) |
| μ /mm ⁻¹ | 1,048 | 2,825 |
| Kristallgröße/mm | 0,25 × 0,20 × 0,10 | 0,35 × 0,12 × 0,06 |
| Temperatur/K | 293(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α | MoK α |
| Anode | Feinfokusröhre | Drehanode |
| Aufnahmeleistung/kW | 2,75 | 4,125 |
| θ -Bereich/° | 1,70–25,89 | 3,50–27,49 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 5000 | 24983 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,8196–0,9066 | 0,3972–0,8578 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 31154 | 39116 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0) | 8323 | 7050 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0683 | 0,0477 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0771 | 0,0302 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2 $\sigma(I)$) | 5461 | 5946 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0,1416; 0 | 0,0773; 3,9926 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| Extinktionsparameter | – | 0,0031(6) |
| Flack-Parameter | – | – |
| <i>N</i> _{Parameter} | 662 | 382 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 6 | 20 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0683 | 0,0467 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,2030 | 0,1322 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 0,954 | 1,057 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 1,801 | 2,693 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –1,374 | –1,520 |

[a] Die Lagen der an Inosit gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwasser gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. Der Abstand von H44 an C44 wurde auf 0,98(1) Å, die Abstände dreier an Inosit-Sauerstoffatome bindende Wasserstoffatome zum jeweiligen Trägeratom wurden auf 0,83(1) Å fixiert. Die Summe der Besetzungsfaktoren dreier Kalium-Lagen wurde in der Summe auf eins verfeinert. Zwei Kristallwassermoleküle wurden unterbesetzt, ein großer Teil des Kristallwassers mit einem Fehlordnungmodell verfeinert. Alle nicht voll besetzten Sauerstoffatome wurden mit gemeinsamem *U*_{iso} (0,07769) verfeinert. Die maximale Restdichte liegt 0,07 Å von O93B, die minimale Restdichte 0,59 Å von K3 entfernt.

[b] Die Struktur wurde als Inversionszwilling mit einem Volumenanteil einer Komponente von 0,43 verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome am Inosit wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. Die Kohlenstoffatome C23 und C53 eines freien Inosits wurden mit Hilfe einer ISOR-Anweisung annähernd isotrop verfeinert. Die daran bindenden fehlgeordneten Sauerstoffatome wurden in einem Abstand von 1,43(1) Å festgehalten. Alle Sauerstoffatome des Kristallwassers wurden mit einem komplizierten Fehlordnungmodell und mit gemeinsamem *U*_{iso} (0,05948) verfeinert. Die maximale Restdichte liegt 0,17 Å von O913, die minimale Restdichte 0,07 Å von O94 entfernt.

Tabelle 6.3: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Li}_2(\text{scyllo-Ins}1,4\text{H}_2) \cdot \text{scyllo-Ins} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (**5**) und $\text{Na}(\text{scyllo-InsH}_{-1})$ (**6**).

| | 5 | 6 |
|---|--|---------------------------------------|
| Summenformel | $\text{C}_{12}\text{H}_{42}\text{Li}_2\text{O}_{22}$ | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_6$ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 552,331 | 202,138 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ | $C2/c$ |
| <i>a</i> /Å | 11,3801(4) | 12,1454(6) |
| <i>b</i> /Å | 6,6429(3) | 4,7604(2) |
| <i>c</i> /Å | 15,9744(5) | 12,4283(7) |
| α /° | 90 | 90 |
| β /° | 101,276(2) | 94,443(3) |
| γ /° | 90 | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 1184,30(8) | 716,41(6) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 |
| ρ_{ber} /g cm ⁻³ | 1,54890(10) | 1,87414(16) |
| μ /mm ⁻¹ | 0,149 | 0,216 |
| Kristallgröße/mm | 0,16 × 0,14 × 0,03 | 0,30 × 0,16 × 0,08 |
| 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/° | 3,33–27,51 | 3,29–27,56 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 2856 | 1308 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,9753–0,9957 | 0,9526–0,9854 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 14653 | 2786 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0) | 2704 | 822 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0808 | 0,0531 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0775 | 0,0468 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)) | 1667 | 669 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0,0421; 0,1541 | 0,0435; 0,7333 |
| Verfeinerung | [a] | [a] |
| Extinktionsparameter | 0,017(2) | – |
| Flack-Parameter | – | – |
| <i>N</i> _{Parameter} | 248 | 81 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 0 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0474 | 0,0348 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,1119 | 0,0970 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 1,013 | 1,062 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0,274 | 0,367 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0,292 | –0,385 |

[a] Die Lagen und Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

[b] zu **2** (S. 138): Die Lagen der an Inosit gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Wasserstoffatome des Kristallwassers wurden nicht berücksichtigt. Die Kohlenstoffatome C31 und C22 wurden mit Hilfe einer ISOR-Anweisung annähernd isotrop verfeinert. Die Cäsium-Ionen und ein Kristallwassermolekül wurden auf je zwei Lagen, deren Besetzungszahlen in der Summe eins ergeben, verteilt. Zwei Kristallwasser-Sauerstoffatome, die einem Cäsium-Ion zu nahe kommen, wurden mit dem Besetzungsfaktor des zweiten Cäsium-Ions verfeinert. Die maximale Restdichte liegt 1,74 Å von O94A, die minimale Restdichte 0,86 Å von C22 entfernt.

Tabelle 6.4: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $K_2(\text{scyllo-Ins1,4H}_{-2}) \cdot \text{scyllo-Ins} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**7**) und $\text{Cs}_2(\text{scyllo-Ins1,4H}_{-2}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**8**).

| | 7 | 8 |
|---|---|---|
| Summenformel | $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{K}_2\text{O}_{16}$ | $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cs}_2\text{O}_{10}$ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 508,554 | 516,012 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ | $P2_1/n$ |
| <i>a</i> /Å | 6,5213(12) | 8,4903(6) |
| <i>b</i> /Å | 8,1731(16) | 10,2554(8) |
| <i>c</i> /Å | 10,0402(18) | 9,1016(6) |
| α /° | 80,90(2) | 90 |
| β /° | 80,02(2) | 113,779(7) |
| γ /° | 66,91(2) | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 482,41(16) | 725,21(9) |
| <i>Z</i> | 1 | 2 |
| ρ_{ber} /g cm ⁻³ | 1,7506(6) | 2,3631(3) |
| μ /mm ⁻¹ | 0,576 | 5,065 |
| Kristallgröße/mm | 0,21 × 0,10 × 0,05 | 0,16 × 0,06 × 0,03 |
| Temperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | Stoe IPDS |
| Strahlung | MoK α | MoK α |
| Anode | Feinfokusröhre | Feinfokusröhre |
| Aufnahmeleistung/kW | 2,75 | 2,75 |
| θ -Bereich/° | 2,07–28,04 | 2,77–25,83 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 2595 | 4891 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,9429–0,9764 | 0,5823–0,8602 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 4156 | 5005 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0) | 2148 | 1321 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0324 | 0,0300 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0611 | 0,0222 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2 $\sigma(I)$) | 1508 | 1153 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0,0363; 0 | 0,0271; 0 |
| Verfeinerung | [a] | [a] |
| Extinktionsparameter | – | – |
| Flack-Parameter | – | – |
| <i>N</i> _{Parameter} | 190 | 115 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 0 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0308 | 0,0178 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,0710 | 0,0411 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 0,900 | 0,986 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0,311 | 0,680 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0,323 | –0,672 |

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen und Temperaturfaktoren der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

Tabelle 6.5: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Cs}_2[\text{B}_2(\text{scyllo-InsH}_6)(\text{OH})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**9**) und $\text{Ba}[\text{B}_2(\text{scyllo-InsH}_6)(\text{OH})_2] \cdot \text{Ba}(\text{ox}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**10**).

| | 9 | 10 |
|---|---|---|
| Summenformel | $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{B}_2\text{Cs}_2\text{O}_{12}$ | $\text{C}_8\text{H}_{32}\text{B}_2\text{Ba}_2\text{O}_{24}$ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 567,617 | 808,601 |
| Kristallsystem | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ | $P\bar{1}$ |
| <i>a</i> /Å | 6,9698(10) | 6,1547(9) |
| <i>b</i> /Å | 9,4533(8) | 9,7382(15) |
| <i>c</i> /Å | 11,5142(16) | 10,5691(16) |
| <i>α</i> /° | 90 | 81,777(18) |
| <i>β</i> /° | 94,202(17) | 86,474(18) |
| <i>γ</i> /° | 90 | 76,403(18) |
| <i>V</i> /Å ³ | 756,60(16) | 609,13(16) |
| <i>Z</i> | 2 | 1 |
| ρ_{ber} /g cm ⁻³ | 2,4916(5) | 2,2043(6) |
| μ /mm ⁻¹ | 4,875 | 3,317 |
| Kristallgröße/mm | 0,15 × 0,13 × 0,10 | 0,40 × 0,30 × 0,20 |
| Temperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | Stoe IPDS |
| Strahlung | MoK α | MoK α |
| Anode | Feinfokusröhre | Feinfokusröhre |
| Aufnahmeleistung/kW | 2,75 | 2,75 |
| θ -Bereich/° | 2,79–25,74 | 2,17–28,02 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 5000 | 5000 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,6036–0,7128 | 0,4352–0,6127 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 5071 | 5215 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0) | 1433 | 2688 |
| <i>R</i> _{int} | 0,1054 | 0,0358 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0719 | 0,0374 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)) | 1205 | 2536 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0,0587; 0 | 0,0391; 0 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| Extinktionsparameter | – | – |
| Flack-Parameter | – | – |
| <i>N</i> _{Parameter} | 125 | 227 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 0 | 1 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0395 | 0,0243 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,0958 | 0,0632 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 0,993 | 1,158 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0,865 | 0,603 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –1,401 | –1,657 |

[a] Die Wasserstoffatome wurden auf ein gemeinsames *U*_{iso} (0,01341) verfeinert. Die minimale Restdichte liegt 0,06 Å von Cs entfernt.

[b] Die Lagen und Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome sind frei verfeinert. Der Abstand von H922 an sein Trägeratom O92 wurde auf 0,83(5) Å fixiert. Die minimale Restdichte liegt 1,23 Å von H3 entfernt.

Tabelle 6.6: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[(\text{tren})\text{Cd}(\text{scyllo-Ins}1,2\text{H}_2)] \cdot 0,5 \text{ scyllo-Ins} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**11**) und $[(\text{tren})\text{Co}(\text{scyllo-Ins}1,2\text{H}_2)]\text{Cl}_{0,6}(\text{OH})_{0,4} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**12**).

| | 11 | 12 |
|---|---|--|
| Summenformel | $\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{CdN}_4\text{O}_{11}$ | $\text{C}_{12}\text{H}_{40,4}\text{Cl}_{0,6}\text{CoN}_4\text{O}_{12,4}$ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 562,894 | 519,474 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>C2/c</i> | <i>P2₁/c</i> |
| <i>a</i> /Å | 29,765(2) | 13,8572(14) |
| <i>b</i> /Å | 7,1595(3) | 13,8808(8) |
| <i>c</i> /Å | 20,1130(14) | 11,9031(12) |
| α /° | 90 | 90 |
| β /° | 97,597(8) | 97,454(12) |
| γ /° | 90 | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 4248,5(5) | 2270,2(3) |
| <i>Z</i> | 8 | 4 |
| ρ_{ber} /g cm ⁻³ | 1,7601(2) | 1,5199(2) |
| μ /mm ⁻¹ | 1,094 | 0,892 |
| Kristallgröße/mm | 0,26 × 0,08 × 0,06 | 0,38 × 0,20 × 0,03 |
| Temperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | Stoe IPDS |
| Strahlung | MoK α | MoK α |
| Anode | Feinfokusröhre | Feinfokusröhre |
| Aufnahmeleistung/kW | 2,75 | 2,75 |
| θ -Bereich/° | 2,04–25,91 | 2,09–28,03 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 5000 | 5000 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,8692–0,9425 | 0,8383–0,9700 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 14468 | 19274 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0) | 4114 | 5406 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0370 | 0,1130 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0408 | 0,1473 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2 $\sigma(I)$) | 3305 | 2754 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0,0332; 0 | 0,0269; 0 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| Extinktionsparameter | – | – |
| Flack-Parameter | – | – |
| <i>N</i> _{Parameter} | 395 | 421 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 0 | 6 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0271 | 0,0464 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,0576 | 0,0889 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 0,934 | 0,800 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,003 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0,542 | 0,620 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0,652 | –0,400 |

[a] Die Wasserstoffatome wurden auf ein gemeinsames U_{iso} (0,03295) verfeinert.

[b] Die Lagen der an Inosit gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen und Temperaturfaktoren der an den tren-Liganden gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die Wasserstoffatome am Kristallwasser wurden auf ein gemeinsames U_{iso} (0,06445) verfeinert und mit Einschränkungen für einige O-H und H-H-Abstände, die auf 0,83(1) Å bzw. 1,35(1) Å festgehalten wurden. Das Wasserstoffatom am unterbesetzten Hydroxid-Ion wurde nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.7: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [(tren)Co(*myo*-Ins1,6H₂)]Cl · 3,5 H₂O (**13**) und [(en)₂Co(*scyllo*-Ins1,2H₂)]Cl · 3 H₂O (**14**).

| | 13 | 14 |
|---|--|---|
| Summenformel | C ₁₂ H ₃₅ ClCoN ₄ O _{9,50} | C ₁₀ H ₃₂ ClCoN ₄ O ₉ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 481,813 | 446,769 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | C2/c | Pbca |
| <i>a</i> /Å | 29,7709(8) | 12,1180(3) |
| <i>b</i> /Å | 13,5766(4) | 14,9997(5) |
| <i>c</i> /Å | 10,0611(3) | 20,2478(6) |
| <i>α</i> /° | 90 | 90 |
| <i>β</i> /° | 106,5920(10) | 90 |
| <i>γ</i> /° | 90 | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 3897,25(19) | 3680,37(19) |
| <i>Z</i> | 8 | 8 |
| <i>ρ</i> _{ber} /g cm ⁻³ | 1,64235(8) | 1,61264(8) |
| <i>μ</i> /mm ⁻¹ | 1,075 | 1,129 |
| Kristallgröße/mm | 0,08 × 0,06 × 0,02 | 0,10 × 0,10 × 0,03 |
| Temperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α | MoK α |
| Anode | Drehanode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung/kW | 4,125 | 4,125 |
| θ -Bereich/° | 3,67–27,47 | 3,35–27,48 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 46838 | 46348 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,9245–0,9818 | 0,8899–0,9592 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 29085 | 42167 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0) | 4441 | 4196 |
| <i>R</i> _{int} | 0,1244 | 0,2189 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0951 | 0,1126 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2 $\sigma(I)$) | 2835 | 2468 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0; 27,2390 | 0,0102; 10,1686 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| Extinktionsparameter | – | – |
| Flack-Parameter | – | – |
| <i>N</i> _{Parameter} | 356 | 354 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 11 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0645 | 0,0618 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,1217 | 0,1105 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 1,077 | 1,028 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0,638 | 0,430 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -0,401 | -0,525 |

[a] Die Wasserstoffatome wurden auf ein gemeinsames *U*_{iso} (0,03083) verfeinert. Die Abstände der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome zum Trägeratom wurden auf den gemeinsamen Wert von 0,87227 Å verfeinert.

[b] Die Lagen und Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

Tabelle 6.8: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [(en)Cu(*scyllo*-Ins1,2H₂)(H₂O)] · 2 H₂O (**15**) und [{"(tren)Cd"}₂(*scyllo*-Ins1,2,4,5H₄)] · 25 H₂O (**16**).

| | 15 | 16 |
|---|--|--|
| Summenformel | C ₈ H ₂₄ CuN ₂ O ₉ | C ₁₈ H ₉₄ Cd ₂ N ₈ O ₃₁ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 355,830 | 1143,796 |
| Kristallsystem | tetragonal | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 4 ₁ | <i>C</i> 2/ <i>c</i> |
| <i>a</i> /Å | 10,3375(2) | 17,8880(13) |
| <i>b</i> /Å | 10,3375(2) | 22,2381(14) |
| <i>c</i> /Å | 12,4133(2) | 14,5481(10) |
| <i>α</i> /° | 90 | 90 |
| <i>β</i> /° | 90 | 118,947(7) |
| <i>γ</i> /° | 90 | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 1326,53(4) | 5064,2(6) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>ρ</i> _{ber} /g cm ⁻³ | 1,78173(5) | 1,50021(18) |
| <i>μ</i> /mm ⁻¹ | 1,694 | 0,931 |
| Kristallgröße/mm | 0,10 × 0,08 × 0,06 | 0,35 × 0,15 × 0,08 |
| Temperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | Stoe IPDS |
| Strahlung | MoK α | MoK α |
| Anode | Drehanode | Feinfokusröhre |
| Aufnahmeleistung/kW | 4,125 | 2,75 |
| θ -Bereich/° | 3,23–27,47 | 1,75–25,00 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 5690 | 5000 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,8719–0,9416 | 0,7962–0,9205 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 14340 | 16343 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0) | 2999 | 4368 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0642 | 0,0356 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0505 | 0,0329 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2 $\sigma(I)$) | 2667 | 3590 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0,0404; 0 | 0,0317; 0 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| Extinktionsparameter | – | – |
| Flack-Parameter | –0,013(13) | – |
| <i>N</i> _{Parameter} | 277 | 410 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 1 | 2 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0344 | 0,0243 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,0781 | 0,0537 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 1,043 | 0,968 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0,285 | 0,304 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0,652 | –0,406 |

[a] Die Lagen und Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

[b] Die Wasserstoffatome wurden auf ein gemeinsames *U*_{iso} (0,04860) verfeinert. Ein Kristallwasser-Sauerstoff wurde fehlbesetzt (Anteile: 0,62854:0,37146) und mit gemeinsamen Wasserstofflagen verfeinert. Der Abstand von H922 an O92B und von H981 an O98 wurde auf 0,83(5) Å festgehalten.

Tabelle 6.9: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\{[(\text{tren})\text{Ni}]_2(\text{scyllo-Ins}1,2,4,5\text{H}_4)\} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ (**17**) und $\{[(\text{tren})\text{Ni}]_2(\text{myo-Ins}1,3,4,6\text{H}_4)\} \cdot 14,79 \text{H}_2\text{O}$ (**18**).

| | 17 | 18 |
|---|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{18}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_{21}$ | $\text{C}_{18}\text{H}_{73,50}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_{20,75}$ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 856,208 | 851,704 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ |
| $a/\text{Å}$ | 16,7079(2) | 16,6809(2) |
| $b/\text{Å}$ | 15,7976(2) | 15,7913(2) |
| $c/\text{Å}$ | 14,6195(2) | 14,5458(2) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 98,0730(10) | 99,1080(10) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 | 90 |
| $V/\text{Å}^3$ | 3820,50(8) | 3783,24(8) |
| Z | 4 | 4 |
| $\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$ | 1,48859(3) | 1,49534(3) |
| μ/mm^{-1} | 1,071 | 1,081 |
| Kristallgröße/mm | 0,20 × 0,18 × 0,08 | 0,13 × 0,11 × 0,049 |
| Temperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α | MoK α |
| Anode | Drehanode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung/kW | 4,125 | 4,125 |
| θ -Bereich/ $^\circ$ | 1,23–26,00 | 2,58–27,48 |
| N_{hkl} (Metrik) | 54051 | 37949 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,7959–0,9309 | 0,8737–0,9573 |
| N_{hkl} (gesamt, $I > 0$) | 88070 | 94869 |
| N_{hkl} (unabh., $I > 0$) | 7499 | 8644 |
| R_{int} | 0,0657 | 0,0879 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0322 | 0,0524 |
| N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$) | 5744 | 6060 |
| $x; y$ (Wichtung) | 0,0629; 0,6653 | 0,0484; 1,8052 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| Extinktionsparameter | 0,0024(4) | 0,0063(4) |
| Flack-Parameter | – | – |
| $N_{\text{Parameter}}$ | 723 | 770 |
| $N_{\text{Restraints}}$ | 1 | 14 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0,0397 | 0,0430 |
| $R_w(F^2)$ | 0,1066 | 0,1092 |
| S (goodness of fit) | 1,083 | 1,057 |
| $\text{shift/error}_{\text{max}}$ | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å^{-3} | 0,712 | 0,659 |
| min. Restdichte/e Å^{-3} | –0,532 | –0,843 |

[a] Die Lagen der an Inosit gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen und Temperaturfaktoren der an den tren-Liganden gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert. Der Abstand zwischen den beiden Wasserstoffatomen an einem Kristallwasser wurde auf 1,40(1) Å festgehalten.

[b] Die Lagen der an Inosit gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen und Temperaturfaktoren der an den tren-Liganden gebundenen Wasserstoffatome sind frei verfeinert. Die Wasserstoffatome des Kristallwassers wurden auf ein gemeinsames U_{iso} (0,07634) verfeinert. Ein Kristallwasser wurde wegen eines zu nahen Kontakts zu einer nicht vollständig besetzten Hydroxylgruppen-Lage unterbesetzt (Besetzungsfaktor: 0,77311, Besetzungsfaktor der Hydroxylgruppe: 0,22689) verfeinert. Ein Kristallwasser-Sauerstoff wurde fehlbesetzt (Anteile: 0,73082:0,26918) und mit gemeinsamen Wasserstofflagen verfeinert. Der Abstand von H762 an N6 wurde auf 0,97(1) Å, sowie einige O-H- und O-O-Abstände an Kristallwassermolekülen auf 0,83(1) Å bzw. 1,31(1) Å fixiert.

Tabelle 6.10: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\{(en)_2Co\}_2(scyllo-Ins1,2,4,5H_4)]Cl_2 \cdot 7 H_2O$ (**19**) und $[\{(en)(H_2O)Cu\}_2(scyllo-Ins1,2,4,5H_4)] \cdot 8 H_2O$ (**20**).

| | 19 | 20 |
|---|--|--|
| Summenformel | C ₁₄ H ₅₄ Cl ₂ Co ₂ N ₈ O ₁₃ | C ₁₀ H ₄₄ Cu ₂ N ₄ O ₁₆ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 731,396 | 603,566 |
| Kristallsystem | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | <i>I</i> 2/a | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> /Å | 13,7309(7) | 6,7134(8) |
| <i>b</i> /Å | 8,2394(5) | 8,3664(10) |
| <i>c</i> /Å | 27,0069(13) | 11,1311(12) |
| α /° | 90 | 73,111(13) |
| β /° | 103,418(6) | 86,489(13) |
| γ /° | 90 | 85,474(14) |
| <i>V</i> /Å ³ | 2972,0(3) | 595,89(12) |
| <i>Z</i> | 4 | 1 |
| ρ_{ber} /g cm ⁻³ | 1,63463(17) | 1,6820(3) |
| μ /mm ⁻¹ | 1,366 | 1,863 |
| Kristallgröße/mm | 0,111 × 0,084 × 0,028 | 0,40 × 0,14 × 0,07 |
| Temperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | Stoe IPDS |
| Strahlung | MoK α | MoK α |
| Anode | Feinfokusröhre | Feinfokusröhre |
| Aufnahmeleistung/kW | 2,75 | 2,75 |
| θ -Bereich/° | 2,59–25,88 | 2,55–27,93 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 5000 | 5000 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,9814–0,9906 | 0,7123–0,8766 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 10282 | 5759 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0) | 2852 | 2643 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0587 | 0,0271 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0678 | 0,0334 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2 $\sigma(I)$) | 1905 | 2319 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0,0219; 0 | 0,0343; 0 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| Extinktionsparameter | – | – |
| Flack-Parameter | – | – |
| <i>N</i> _{Parameter} | 282 | 233 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 0 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0271 | 0,0226 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,0552 | 0,0545 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 0,834 | 0,987 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,002 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0,298 | 0,538 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0,355 | –0,463 |

[a] Die Lagen der an Inosit gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen und Temperaturfaktoren der übrigen Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

[b] Die Lagen und Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

Tabelle 6.11: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\{(en)Pd\}_2(scyllo-Ins1,2,4,5H_4)] \cdot 16 H_2O$ (**21**) und $[\{(en)Pd\}_2(myo-Ins1,3,4,6H_4)] \cdot 11 H_2O$ (**22**).

| | 21 | 22 |
|---|--|--|
| Summenformel | C ₁₀ H ₅₆ N ₄ O ₂₂ Pd ₂ | C ₁₀ H ₄₆ N ₄ O ₁₇ Pd ₂ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 797,41 | 707,33 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P2₁/c</i> | <i>P2₁/c</i> |
| <i>a</i> /Å | 16,6381(2) | 16,1704(2) |
| <i>b</i> /Å | 6,03710(10) | 8,43560(10) |
| <i>c</i> /Å | 16,7901(3) | 19,1751(3) |
| <i>α</i> /° | 90 | 90 |
| <i>β</i> /° | 112,1550(10) | 94,6230(10) |
| <i>γ</i> /° | 90 | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 1561,98(4) | 2607,11(6) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 |
| <i>ρ</i> _{ber} /g cm ⁻³ | 1,69547(4) | 1,80209(4) |
| <i>μ</i> /mm ⁻¹ | 1,237 | 1,457 |
| Kristallgröße/mm | 0,23 × 0,16 × 0,08 | 0,14 × 0,08 × 0,01 |
| 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/° | 3,35–25,00 | 3,17–26,00 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 14780 | 19326 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | 0,7298–0,9088 | 0,8375–0,9853 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 20258 | 34235 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0) | 2736 | 5118 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0417 | 0,0786 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0260 | 0,0435 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2 $\sigma(I)$) | 2499 | 4149 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0,0277; 1,6793 | 0,0295; 2,6449 |
| Verfeinerung | [a] | [a] |
| Extinktionsparameter | – | – |
| Flack-Parameter | – | – |
| <i>N</i> _{Parameter} | 284 | 482 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 0 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0263 | 0,0310 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,0628 | 0,0718 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 1,108 | 1,047 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0,698 | 0,539 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0,643 | –0,683 |

[a] Die Lagen und Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome sind frei verfeinert.

Tabelle 6.12: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\{(en)Pd\}_2(neo-Ins1,2,4,5H_{-4})] \cdot 12 H_2O$ (**23**) und $[\{(dien)Co\}_2(scyllo-InsH_{-6})] \cdot 0,5 scyllo-Ins \cdot 10,26 H_2O$ (**24**).

| | 23 | 24 |
|---|--|--|
| Summenformel | C ₁₀ H ₄₈ N ₄ O ₁₈ Pd ₂ | C ₁₇ H _{58,50} Co ₂ N ₆ O _{19,25} |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 725,34 | 773,042 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> /Å | 7,6631(12) | 14,2565(3) |
| <i>b</i> /Å | 7,9987(13) | 12,9545(3) |
| <i>c</i> /Å | 10,5694(16) | 17,5851(5) |
| α /° | 98,364(19) | 90 |
| β /° | 92,559(18) | 91,1030(10) |
| γ /° | 99,356(18) | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 630,88(17) | 3247,12(14) |
| <i>Z</i> | 1 | 4 |
| ρ_{ber} /g cm ⁻³ | 1,9092(5) | 1,58132(7) |
| μ /mm ⁻¹ | 1,510 | 1,108 |
| Kristallgröße/mm | 0,21 × 0,15 × 0,08 | 0,20 × 0,09 × 0,02 |
| 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/° | 1,95–25,95 | 3,15–24,00 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 3576 | 64501 |
| Absorptionskorrektur | keine | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | – | 0,8355–0,9776 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 4395 | 34485 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0) | 2271 | 5079 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0396 | 0,1134 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0803 | 0,0681 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2 $\sigma(I)$) | 1748 | 3458 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0,0168; 0 | 0,1431; 3,7837 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| Extinktionsparameter | – | – |
| Flack-Parameter | – | – |
| <i>N</i> _{Parameter} | 227 | 437 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 16 | 0 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0287 | 0,0716 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,0550 | 0,2310 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 0,872 | 1,057 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0,478 | 0,944 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0,664 | –0,845 |

[a] Die Wasserstoffatome wurden mit einem gemeinsamen *U*_{iso} (0,03074) verfeinert. Die Abstände der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome zum Trägeratom wurden auf 0,83(2) Å und zwischen zwei Wasserstoffatomen an drei Kristallwassermolekülen auf 1,31(2) Å fixiert.

[b] Die zugeordneten Wasserstoffatome wurden mit einem gemeinsamen *U*_{iso} (0,05351) verfeinert. Die Lagen der an den dien-Liganden gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. Drei Sauerstoffatome von Wassermolekülen sind fehlgeordnet, die Summe der Besetzungsfaktoren dieser Paare wurde auf eins verfeinert, wobei zwei Paare mit gemeinsamen Besetzungsfaktoren verfeinert wurden. Ein Kristallwasser wurde unterbesetzt (Besetzungsfaktor: 0,25815) verfeinert.

Tabelle 6.13: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\{(C_{12}N_4H_{28})Pd_2\}_2(scyl/o\text{-}InsH_{-6})]Cl_2 \cdot 6 H_2O$ (**25**) und $[\{(C_{12}N_4H_{28})Pd_2\}_2(myo\text{-}InsH_{-6})](PF_6)_2 \cdot 11 H_2O$ (**26**).

| | 25 | 26 |
|---|--|---|
| Summenformel | C ₃₀ H ₇₄ Cl ₂ N ₈ O ₁₂ Pd ₄ | C ₃₀ H ₈₄ F ₁₂ N ₈ O ₁₇ P ₂ Pd ₄ |
| Formelmasse/g mol ⁻¹ | 1235,54 | 1544,64 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> /Å | 5,7901(3) | 12,3925(10) |
| <i>b</i> /Å | 30,5346(19) | 14,2542(12) |
| <i>c</i> /Å | 12,5170(6) | 16,4034(13) |
| α /° | 90 | 90 |
| β /° | 100,876(6) | 104,577(9) |
| γ /° | 90 | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 2173,2(2) | 2804,3(4) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 |
| ρ_{ber} /g cm ⁻³ | 1,88818(17) | 1,8293(3) |
| μ /mm ⁻¹ | 1,816 | 1,425 |
| Kristallgröße/mm | 0,17 × 0,11 × 0,07 | 0,40 × 0,25 × 0,05 |
| Temperatur/K | 200(2) | 200(2) |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | Stoe IPDS |
| Strahlung | MoK α | MoK α |
| Anode | Feinfokusröhre | Feinfokusröhre |
| Aufnahmeleistung/kW | 2,75 | 2,75 |
| θ -Bereich/° | 2,13–25,91 | 2,22–25,00 |
| <i>N</i> _{hkl} (Metrik) | 5000 | 5000 |
| Absorptionskorrektur | keine | numerisch |
| Transmissionsfaktoren | – | 0,6757–0,9050 |
| <i>N</i> _{hkl} (gesamt, <i>I</i> > 0) | 13196 | 18154 |
| <i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0) | 3887 | 9336 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0733 | 0,0682 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0,0730 | 0,0914 |
| <i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2 $\sigma(I)$) | 2889 | 5731 |
| <i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung) | 0,0276; 0 | 0,0691; 0 |
| Verfeinerung | [a] | [b] |
| Extinktionsparameter | – | – |
| Flack-Parameter | – | – |
| <i>N</i> _{Parameter} | 367 | 659 |
| <i>N</i> _{Restraints} | 5 | 1 |
| <i>R</i> (<i>F</i> _{obs}) | 0,0327 | 0,0520 |
| <i>R</i> _w (<i>F</i> ²) | 0,0669 | 0,1307 |
| <i>S</i> (goodness of fit) | 0,895 | 0,898 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0,001 | 0,001 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0,530 | 0,938 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | -1,003 | -1,343 |

[a] Die Wasserstoffatome wurden mit einem gemeinsamen U_{iso} (0,01916) verfeinert. Die Chlorid-Ionen und ein Teil der Sauerstoffatome des Kristallwassers wurden in zwei Lagen, deren Besetzungsfaktoren in der Summe zu eins verfeinert wurden, aufgeteilt und zu Gruppen mit gemeinsamen Besetzungsfaktoren zusammengefasst. Diese Kristallwassermoleküle wurden mit Einschränkungen für die O-H- und H-H-Abstände verfeinert.

[b] Die Struktur wurde als Inversionszwilling mit einem Volumenanteil einer Komponente von 0,42 verfeinert. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. Drei Sauerstoffatome des Kristallwassers wurden in je zwei Lagen, deren Besetzungsfaktoren in der Summe zu eins verfeinert wurden, fehlgeordnet. Die minimale Restdichte liegt 1,00 Å von Pd1 entfernt.

6.2 Angaben zu Wasserstoffbrückenbindungen

Tabelle 6.14: Abstände (Å) und Winkel (°) ausgewählter Wasserstoffbrückenbindungen in $K_6[Fe^{III}_4(scyllo-InsH_6)(scyllo-Ins1,2H_2)_6] \cdot 31,82 H_2O$ (**3**). Da die Wasserstofflagen am Wasser nicht zugeordnet werden konnten, werden nur intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und solche, bei denen der Komplex als Donor dient, angegeben. Mit A und B werden fehlgeordnete Wasser-Sauerstoffatome bezeichnet. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Bei der Strukturverfeinerung wurde der Abstand von H852, H844 und H854 an ihre jeweiligen Trägeratome auf 0,83(1) Å fixiert. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|-----|------|--------------------|-----------|----------|-----------|---------|
| O32 | H832 | O31 | 0,61(9) | 2,06(9) | 2,620(6) | 153(12) |
| O32 | H832 | O22 | 0,61(9) | 2,53(10) | 2,951(6) | 128(11) |
| O42 | H842 | O93B ⁱ | 0,51(10) | 2,42(10) | 2,910(12) | 162(17) |
| O42 | H842 | O93A ⁱ | 0,51(10) | 2,45(11) | 2,82(2) | 131(15) |
| O52 | H852 | O911 ⁱⁱ | 0,825(10) | 2,15(4) | 2,879(15) | 148(7) |
| O52 | H852 | O42 | 0,825(10) | 2,34(7) | 2,819(7) | 118(6) |
| O62 | H862 | O12 ⁱⁱ | 0,52(8) | 2,17(8) | 2,685(5) | 170(12) |
| O33 | H833 | O11 | 0,90(8) | 1,71(8) | 2,595(5) | 167(7) |
| O43 | H843 | O93 ⁱⁱⁱ | 0,84(9) | 1,84(9) | 2,666(7) | 168(9) |
| O53 | H853 | O92B | 0,74(9) | 2,03(10) | 2,628(13) | 139(11) |
| O53 | H853 | O92A | 0,74(9) | 2,17(10) | 2,65(2) | 124(10) |
| O63 | H863 | O93B | 0,84(10) | 2,16(10) | 2,983(13) | 167(9) |
| O63 | H863 | O93A | 0,84(10) | 2,21(10) | 2,81(2) | 129(8) |
| O34 | H834 | O21 ^{iv} | 0,98(7) | 1,62(8) | 2,567(6) | 160(7) |
| O44 | H844 | O97 ^v | 0,832(10) | 2,12(3) | 2,930(9) | 165(9) |
| O54 | H854 | O98 ^{vi} | 0,830(10) | 2,07(4) | 2,842(10) | 155(8) |
| O64 | H864 | O43 ^{vii} | 0,73(8) | 1,96(8) | 2,694(7) | 177(9) |

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

Tabelle 6.15: Abstände (Å) und Winkel (°) ausgewählter Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Cs}_2[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{myo-Ins}_{1,3,5}\text{H}_{-3})_2] \cdot \text{myo-Ins} \cdot 5,58 \text{ H}_2\text{O}$ (**4**). Da die Wasserstofflagen am Wasser nicht zugeordnet werden konnten, werden nur intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und solche, bei denen *myo*-Inosit (im Komplex oder frei) als Donor dient, angegeben. Mit A und B bzw. C und D werden fehlgeordnete Inosit-Atome bezeichnet. Bei der Strukturverfeinerung wurden die Lagen aller Wasserstoffatome berechnet, eine Standardabweichung wird folglich nicht angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|------|------|---------------------|------|-------|-----------|---------|
| O21 | H821 | O31 | 0,84 | 2,53 | 2,928(11) | 110,5 |
| O21 | H821 | O43 ⁱ | 0,84 | 2,02 | 2,817(13) | 158,2 |
| O41 | H841 | O53B ⁱⁱ | 0,84 | 2,33 | 2,775(11) | 113,4 |
| O41 | H841 | O910 ⁱⁱⁱ | 0,84 | 2,46 | 3,104(11) | 134,7 |
| O61 | H861 | O21 ⁱⁱⁱ | 0,84 | 1,97 | 2,782(13) | 162,1 |
| O22A | H82A | O13 ^{iv} | 0,84 | 2,09 | 2,852(14) | 151,2 |
| O22A | H82A | O12 | 0,84 | 2,50 | 2,886(13) | 109,1 |
| O22B | H82B | O42B ^v | 0,84 | 2,05 | 2,77(3) | 143,0 |
| O42A | H84A | O22A ^{vi} | 0,84 | 2,05 | 2,888(15) | 179,4 |
| O42B | H84B | O33 ⁱ | 0,84 | 2,11 | 2,876(19) | 151,9 |
| O62 | H862 | O23A ^{vii} | 0,84 | 2,23 | 2,737(11) | 118,6 |
| O62 | H862 | O42A | 0,84 | 2,21 | 2,898(13) | 139,7 |
| O62 | H862 | O22B | 0,84 | 2,47 | 2,96(3) | 117,8 |
| O13 | H813 | O51 ⁱ | 0,84 | 1,78 | 2,585(10) | 160,3 |
| O23A | H82C | O91 ^{viii} | 0,84 | 1,94 | 2,740(13) | 158,6 |
| O23A | H82C | O95 ^{ix} | 0,84 | 2,12 | 2,925(13) | 160,2 |
| O23B | H82D | O91 ^{viii} | 0,84 | 1,96 | 2,798(9) | 178,3 |
| O23B | H82D | O95 ^{ix} | 0,84 | 2,52 | 3,345(10) | 166,9 |
| O33 | H833 | O31 ^{iv} | 0,84 | 1,84 | 2,680(10) | 177,2 |
| O43 | H843 | O52 ^{iv} | 0,84 | 1,96 | 2,559(11) | 127,4 |
| O43 | H843 | O31 ^{iv} | 0,84 | 2,46 | 3,257(13) | 158,4 |
| O43 | H843 | O33 | 0,84 | 2,50 | 2,929(10) | 113,1 |
| O53A | H85A | O97 | 0,84 | 1,68 | 2,504(18) | 166,0 |
| O53B | H85B | O61 ^x | 0,84 | 2,62 | 3,351(14) | 145,6 |
| O63 | H863 | O12 ⁱ | 0,84 | 1,94 | 2,691(9) | 148,8 |
| O63 | H863 | O51 ⁱ | 0,84 | 2,68 | 3,375(8) | 141,8 |

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

Tabelle 6.16: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $\{[(\text{tren})\text{Ni}]_2(\text{scyllo-Ins}1,2,4,5\text{H-}_4)\} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ (**17**). Mit A und B werden fehlgeordnete Inosit-Sauerstoffatome bezeichnet. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an den *scyllo*-Inosit gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. Bei der Strukturverfeinerung wurde der Abstand der beiden Wasserstoffatome an O95 auf 1,40(1) Å fixiert. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|------|------|----------------------|---------|---------|-----------|---------|
| O3B | H83B | O95 ⁱ | 0,84 | 2,65 | 3,334(11) | 139,4 |
| O6A | H86A | O96 | 0,84 | 2,26 | 3,102(3) | 174,9 |
| O6B | H86B | O93 | 0,84 | 2,29 | 3,111(14) | 164,3 |
| N2 | H721 | O99 ⁱⁱ | 0,79(3) | 2,59(3) | 3,250(3) | 142(3) |
| N2 | H722 | O91 ⁱⁱⁱ | 0,88(4) | 2,54(4) | 3,278(4) | 142(3) |
| N3 | H731 | O91 ⁱⁱⁱ | 0,81(3) | 2,56(3) | 3,275(4) | 148(3) |
| N3 | H732 | O915 | 0,82(3) | 2,59(3) | 3,226(4) | 136(2) |
| N4 | H741 | O98 | 0,86(3) | 2,48(3) | 3,183(3) | 140(3) |
| N4 | H742 | O99 | 0,86(3) | 2,23(3) | 3,093(3) | 176(3) |
| N6 | H762 | O914 ^{iv} | 0,87(3) | 2,31(3) | 3,181(4) | 173(2) |
| N7 | H771 | O94 ^{iv} | 0,85(3) | 2,42(3) | 3,271(3) | 173(2) |
| N7 | H772 | O97 | 0,96(4) | 2,26(4) | 3,103(3) | 146(3) |
| N8 | H782 | O912 ^v | 0,84(3) | 2,22(3) | 3,028(3) | 160(3) |
| O91 | H911 | O96 | 0,80(4) | 2,21(4) | 2,981(3) | 163(4) |
| O91 | H912 | O93 ^{vi} | 0,78(4) | 1,99(4) | 2,768(3) | 175(4) |
| O92 | H921 | O91 | 0,81(4) | 2,34(4) | 3,121(3) | 163(4) |
| O92 | H921 | O6A | 0,81(4) | 2,42(4) | 2,882(3) | 118(3) |
| O92 | H922 | O5 | 0,77(4) | 1,99(4) | 2,756(3) | 173(4) |
| O93 | H931 | O97 ^{vii} | 0,83(4) | 2,00(4) | 2,814(3) | 170(4) |
| O93 | H932 | O1 | 0,89(4) | 1,78(4) | 2,669(3) | 175(3) |
| O94 | H941 | O915 ^{viii} | 0,80(4) | 1,89(4) | 2,678(3) | 170(4) |
| O94 | H942 | O910 ^{ix} | 0,76(4) | 2,00(4) | 2,742(3) | 166(4) |
| O95 | H951 | O4 | 0,99(3) | 1,64(3) | 2,619(3) | 174(3) |
| O95 | H952 | O3A ⁱ | 0,92(3) | 2,16(4) | 2,751(3) | 121(3) |
| O95 | H952 | O912 ^v | 0,92(3) | 2,45(4) | 2,924(3) | 112(3) |
| O96 | H961 | O99 | 0,91(4) | 2,02(4) | 2,901(3) | 164(3) |
| O96 | H962 | O1 | 1,02(4) | 1,59(4) | 2,603(3) | 176(3) |
| O97 | H971 | O5 | 0,83(4) | 1,77(4) | 2,593(2) | 168(4) |
| O97 | H972 | O913 ^{iv} | 0,95(4) | 1,94(4) | 2,882(3) | 171(3) |
| O98 | H981 | O2 | 0,94(4) | 1,75(4) | 2,660(3) | 163(3) |
| O98 | H982 | O910 | 0,77(4) | 2,12(4) | 2,880(3) | 169(4) |
| O98 | H982 | O3B | 0,77(4) | 2,30(4) | 2,743(11) | 117(3) |
| O99 | H991 | O92 ^x | 0,82(4) | 1,92(4) | 2,732(3) | 176(4) |
| O99 | H992 | O911 | 0,83(4) | 1,99(4) | 2,814(3) | 171(4) |
| O910 | H903 | O4 ⁱ | 0,96(4) | 1,72(4) | 2,660(3) | 167(3) |
| O910 | H904 | O95 | 0,85(4) | 1,93(4) | 2,744(3) | 160(4) |
| O911 | H913 | O96 ⁱⁱ | 0,94(4) | 1,82(4) | 2,751(3) | 171(3) |
| O911 | H914 | O97 ^{xi} | 0,88(4) | 2,01(4) | 2,889(3) | 177(3) |

Tabelle 6.16: Fortsetzung.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|------|------|--------------------|---------|---------|-----------|---------|
| O912 | H923 | O914 ^{ix} | 0,78(4) | 1,93(4) | 2,710(3) | 175(4) |
| O912 | H924 | O94 | 0,75(4) | 2,26(4) | 3,007(3) | 173(4) |
| O913 | H933 | O93 ^{xi} | 0,84(4) | 2,03(4) | 2,866(3) | 172(4) |
| O913 | H934 | O6B ⁱⁱ | 0,68(4) | 2,02(4) | 2,598(11) | 143(5) |
| O913 | H934 | O6A ⁱⁱ | 0,68(4) | 2,18(4) | 2,815(3) | 156(5) |
| O914 | H943 | O94 | 0,80(4) | 2,28(4) | 2,866(3) | 131(3) |
| O914 | H944 | O98 ^{ix} | 0,90(4) | 1,83(4) | 2,689(3) | 158(3) |
| O915 | H953 | O2 | 0,72(4) | 1,89(4) | 2,590(3) | 164(4) |
| O915 | H954 | O3A | 0,82(4) | 2,05(4) | 2,710(4) | 137(3) |

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

Tabelle 6.17: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $[(\text{trenNi})_2(\text{myo-Ins1,3,4,6H}_4)] \cdot 14,79 \text{ H}_2\text{O}$ (**18**). Mit A, B, C und D werden fehlgeordnete Sauerstoffatome bezeichnet. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an den *myo*-Inosit gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. Bei der Strukturverfeinerung wurde der Abstand von H762 an N6 auf 0,97(1) Å und von H971, H923, H924, H933, H943 und H944 an das jeweilige Träger-Sauerstoffatom auf 0,83(1) Å und der Abstand der jeweiligen zwei Wasserstoffatome an O91, O92, O98, O913 und O914 auf 1,31(1) Å fixiert. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|-----|------|--------------------|-----------|-----------|-----------|---------|
| O2A | H82A | O95A ⁱ | 0,84 | 2,10 | 2,938(7) | 171,9 |
| O2A | H82A | O95B ⁱ | 0,84 | 2,37 | 3,196(17) | 168,4 |
| O2B | H82B | O95B | 0,84 | 2,30 | 2,76(2) | 114,8 |
| O2B | H82B | O910 ⁱ | 0,84 | 2,11 | 2,653(10) | 121,8 |
| O2D | H82D | O95A | 0,84 | 2,23 | 3,057(15) | 167,8 |
| O2D | H82D | O95B | 0,84 | 1,68 | 2,50(3) | 164,8 |
| O2D | H82D | O3 | 0,84 | 2,48 | 2,880(13) | 110,5 |
| O5A | H85A | O913 ⁱⁱ | 0,84 | 2,08 | 2,882(8) | 159,7 |
| O5B | H85B | O96 | 0,84 | 2,22 | 3,047(8) | 167,0 |
| O5C | H85C | O93 | 0,84 | 2,17 | 3,005(9) | 170,0 |
| O5D | H85D | O91 ⁱⁱⁱ | 0,84 | 2,26 | 2,836(15) | 126,4 |
| O5D | H85D | O96 | 0,84 | 2,59 | 3,005(15) | 111,8 |
| N2 | H721 | O99 ^{iv} | 0,76(4) | 2,60(4) | 3,224(4) | 141(3) |
| N2 | H722 | O91 | 0,99(5) | 2,41(5) | 3,288(4) | 147(4) |
| N3 | H731 | O91 | 0,90(4) | 2,59(4) | 3,379(4) | 147(3) |
| N3 | H732 | O915 | 0,95(4) | 2,63(4) | 3,387(5) | 138(3) |
| N4 | H741 | O98 | 0,90(3) | 2,48(3) | 3,198(4) | 137(3) |
| N4 | H742 | O99 ^v | 0,74(3) | 2,37(3) | 3,111(4) | 177(3) |
| N6 | H762 | O914 | 0,967(10) | 2,286(13) | 3,246(4) | 172(4) |
| N7 | H771 | O94 | 0,94(4) | 2,31(4) | 3,247(4) | 174(3) |

Tabelle 6.17: Fortsetzung.

| D | H | A | D–H | H…A | D…A | D–H…A |
|------|------|---------------------|-----------|-----------|-----------|--------|
| N7 | H772 | O97 | 0,84(4) | 2,42(4) | 3,133(4) | 144(3) |
| N8 | H782 | O912 ^{vi} | 0,86(4) | 2,16(4) | 3,004(4) | 167(3) |
| O91 | H911 | O96 ^{iv} | 0,78(4) | 2,12(4) | 2,875(3) | 165(4) |
| O91 | H912 | O93 | 0,95(4) | 1,83(4) | 2,764(4) | 170(4) |
| O92 | H921 | O91 ⁱⁱⁱ | 0,84(4) | 2,15(4) | 2,953(4) | 161(4) |
| O92 | H921 | O5B | 0,84(4) | 2,38(5) | 2,804(9) | 112(4) |
| O92 | H921 | O5D | 0,84(4) | 2,35(5) | 2,794(16) | 114(4) |
| O92 | H922 | O4 | 0,76(4) | 1,98(4) | 2,740(3) | 174(5) |
| O93 | H931 | O97 ⁱⁱ | 0,90(4) | 1,94(5) | 2,814(4) | 164(4) |
| O93 | H932 | O6 | 0,83(4) | 1,85(5) | 2,657(3) | 164(4) |
| O94 | H941 | O915 ^{vii} | 0,80(4) | 1,90(5) | 2,691(4) | 167(5) |
| O94 | H942 | O910 | 0,70(4) | 2,06(4) | 2,757(4) | 176(6) |
| O95A | H951 | O3 | 1,09(4) | 1,59(4) | 2,678(5) | 176(4) |
| O95A | H952 | O912 ^{vi} | 0,68(5) | 2,08(5) | 2,737(7) | 164(5) |
| O95B | H951 | O3 | 1,04(4) | 1,59(4) | 2,533(12) | 148(4) |
| O95B | H952 | O912 ^{vi} | 1,04(5) | 2,08(5) | 3,10(2) | 167(4) |
| O96 | H961 | O99 ^v | 0,83(4) | 2,08(4) | 2,914(3) | 178(4) |
| O96 | H962 | O6 | 0,92(4) | 1,68(5) | 2,597(3) | 174(4) |
| O97 | H971 | O4 | 0,838(10) | 1,760(14) | 2,582(3) | 166(4) |
| O97 | H972 | O913 ⁱⁱ | 0,78(4) | 2,20(4) | 2,965(4) | 166(4) |
| O97 | H972 | O5C | 0,78(4) | 2,45(4) | 2,941(9) | 122(4) |
| O98 | H981 | O1 | 0,86(4) | 1,80(4) | 2,657(3) | 171(4) |
| O98 | H982 | O910 ⁱ | 0,83(4) | 2,16(4) | 2,953(4) | 161(4) |
| O98 | H982 | O2B | 0,83(4) | 2,35(4) | 2,827(9) | 118(3) |
| O99 | H991 | O92 | 0,91(4) | 1,85(5) | 2,749(3) | 172(4) |
| O99 | H992 | O911 ^{vi} | 0,73(4) | 2,07(5) | 2,780(4) | 164(5) |
| O910 | H903 | O3 | 0,88(5) | 1,77(5) | 2,641(3) | 172(4) |
| O910 | H904 | O95B ⁱ | 0,73(4) | 1,86(5) | 2,572(17) | 166(5) |
| O910 | H904 | O95A ⁱ | 0,73(4) | 2,19(5) | 2,913(7) | 171(5) |
| O911 | H914 | O96 ^{viii} | 0,86(5) | 1,90(5) | 2,751(3) | 170(4) |
| O911 | H913 | O97 ^{ix} | 0,81(4) | 2,06(4) | 2,874(3) | 174(4) |
| O912 | H923 | O914 ^{ix} | 0,859(10) | 1,825(14) | 2,670(5) | 168(4) |
| O912 | H924 | O94 ⁱ | 0,845(10) | 2,162(14) | 2,996(4) | 170(4) |
| O913 | H933 | O93 ⁱⁱ | 0,820(10) | 2,36(4) | 2,978(5) | 133(4) |
| O913 | H934 | O5D | 0,75(4) | 2,35(5) | 2,834(14) | 123(5) |
| O914 | H943 | O914 ^x | 0,853(10) | 2,53(3) | 3,203(7) | 136(4) |
| O914 | H944 | O98 ⁱ | 0,847(10) | 1,85(2) | 2,639(4) | 155(4) |
| O915 | H953 | O1 | 0,81(5) | 1,79(5) | 2,589(3) | 171(5) |
| O915 | H954 | O2C | 0,66(4) | 2,17(5) | 2,610(17) | 125(5) |
| O915 | H954 | O2A | 0,66(4) | 2,41(5) | 2,829(5) | 124(5) |
| O915 | H954 | O95A ⁱ | 0,66(4) | 2,57(5) | 3,175(9) | 153(6) |

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

Tabelle 6.18: Abstände (Å) und Winkel (°) ausgewählter Wasserstoffbrückenbindungen in $[\{(dien)Co\}_2(\textit{scyllo}\text{-InsH}_6)] \cdot 0,5 \textit{scyllo}\text{-Ins} \cdot 10,26 \text{H}_2\text{O}$ (**24**). Da die Wasserstofflagen am Wasser nicht zugeordnet werden konnten, werden nur intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und solche, bei denen der Komplex als Donor dient, angegeben. Mit A und B werden fehlgeordnete Wasser-Sauerstoffatome bezeichnet. Da der dien-Ligand teilweise fehlgeordnet ist, tragen N4 und N6 je drei (unterbesetzte) H-Atome. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an den Hilfsliganden dien gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|----|------|--------------------|----------|----------|-----------|---------|
| O7 | H87 | O3 ⁱ | 0,55(10) | 2,23(10) | 2,728(7) | 152(14) |
| O8 | H88 | O5 | 0,74(9) | 1,88(9) | 2,606(6) | 169(10) |
| O9 | H89 | O9 ⁱⁱ | 0,69(9) | 2,32(9) | 2,937(7) | 148(10) |
| O9 | H89 | O7 ⁱⁱⁱ | 0,69(9) | 2,46(9) | 2,850(7) | 118(9) |
| N1 | H71 | O7 ^{iv} | 0,93 | 2,31 | 3,063(8) | 137,5 |
| N2 | H721 | O1 ⁱⁱ | 0,92 | 1,91 | 2,810(7) | 164,5 |
| N2 | H722 | O9 | 0,92 | 2,27 | 3,100(7) | 149,1 |
| N2 | H722 | O8 | 0,92 | 2,52 | 3,231(7) | 134,7 |
| N3 | H731 | O91 | 0,92 | 2,30 | 3,155(7) | 153,6 |
| N3 | H731 | O9 ⁱⁱ | 0,92 | 2,61 | 3,289(8) | 131,6 |
| N3 | H732 | O1 ⁱⁱ | 0,92 | 2,00 | 2,885(7) | 160,3 |
| N4 | H74 | O98A | 0,93 | 2,49 | 3,239(14) | 138,1 |
| N4 | H74 | O98B | 0,93 | 2,48 | 3,20(4) | 134,5 |
| N4 | H741 | O98A | 0,92 | 2,50 | 3,239(14) | 137,4 |
| N4 | H741 | O98B | 0,92 | 2,50 | 3,20(4) | 133,5 |
| N5 | H751 | O96 | 0,92 | 2,37 | 3,135(11) | 140,6 |
| N5 | H751 | O97A ^v | 0,92 | 2,52 | 3,35(2) | 150,3 |
| N5 | H752 | O97B ^{vi} | 0,92 | 2,52 | 3,39(3) | 158,7 |
| N6 | H762 | O910 | 0,92 | 2,35 | 3,105(13) | 138,8 |
| N6 | H762 | O910 | 0,92 | 2,35 | 3,105(13) | 138,8 |

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

Tabelle 6.19: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $[\{(C_{12}N_4H_{28})Pd_2\}_2(scyllo-InsH_6)]Cl_2 \cdot 6 H_2O$ (**25**). Mit A und B werden fehlgeordnete Wasser-Sauerstoffatome und Chlorid-Ionen bezeichnet. In Klammern jeweils die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Bei der Strukturverfeinerung wurde der Abstand der Wasserstoffatome H923 und H931 zum jeweiligen Trägeratom auf 0,83(5) Å und der Abstand der jeweiligen zwei Wasserstoffatome an O92B, O93A und O93B auf 1,30(1) Å fixiert. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

| D | H | A | D–H | H···A | D···A | D–H···A |
|------|------|---------------------|----------|----------|-----------|---------|
| O91 | H911 | O3 ⁱ | 0,81(6) | 2,00(6) | 2,743(6) | 151(5) |
| O91 | H912 | O1 | 0,69(6) | 2,24(6) | 2,706(6) | 126(6) |
| O92A | H921 | O93A ⁱⁱ | 0,78(12) | 2,16(13) | 2,902(15) | 158(11) |
| O92A | H923 | Cl1A | 0,59(13) | 2,87(9) | 3,258(11) | 127(10) |
| O92B | H924 | Cl1B | 0,97(9) | 2,30(9) | 3,129(10) | 144(9) |
| O93A | H931 | Cl1A | 0,91(4) | 2,35(5) | 3,228(11) | 162(9) |
| O93A | H932 | O92A ⁱⁱⁱ | 0,64(6) | 2,36(6) | 2,902(15) | 143(8) |
| O93B | H932 | Cl1B | 0,55(6) | 2,81(6) | 3,336(11) | 162(9) |
| O93B | H933 | O92B ^{iv} | 1,12(7) | 2,32(10) | 3,072(14) | 122(7) |
| O93B | H933 | Cl1B ^{iv} | 1,12(7) | 2,94(6) | 3,894(11) | 144(7) |

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

6.3 Abbildungen der Kristallstrukturen

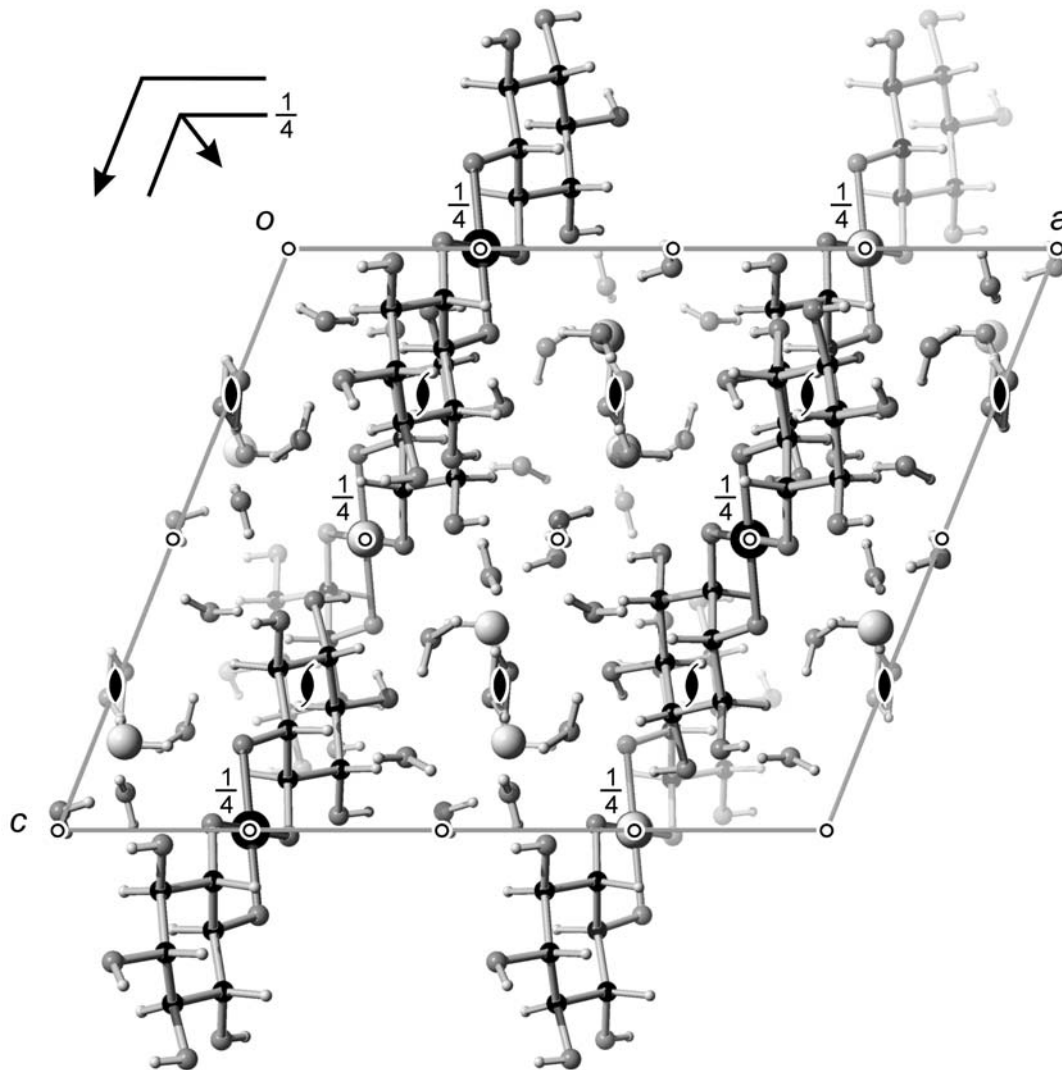


Abbildung 6.1: Die Kristallstruktur von **1** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein), Kalium (hellgrau, groß).

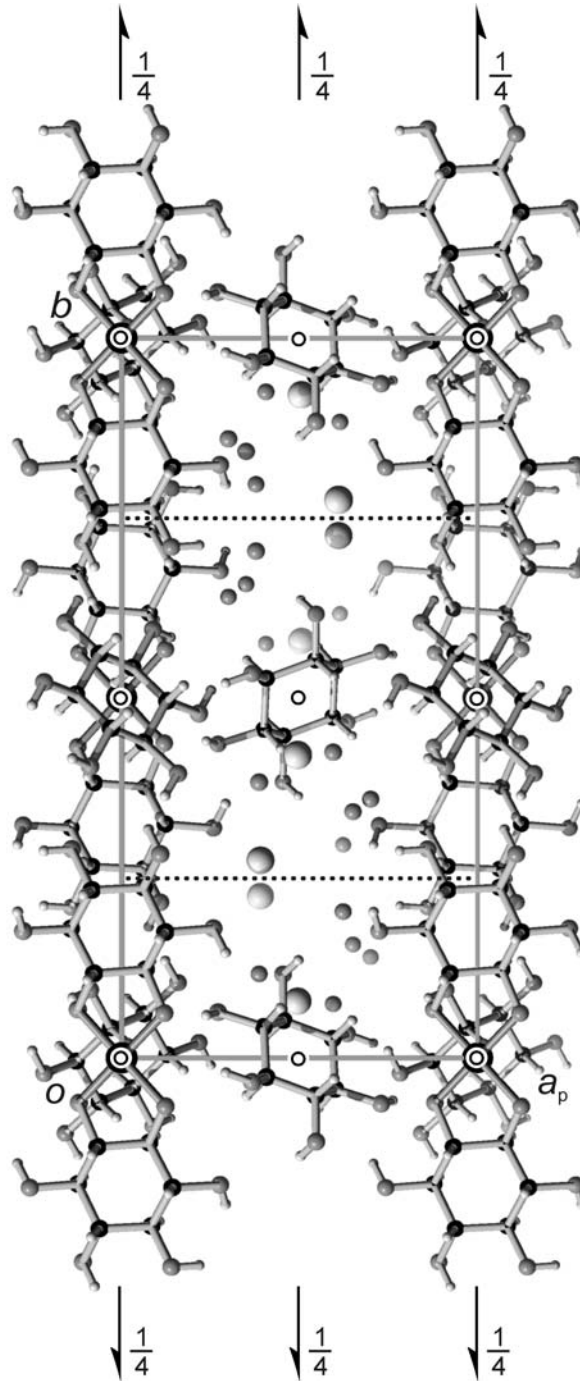


Abbildung 6.2: Die Kristallstruktur von **2** mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein), Cäsium (hellgrau, groß).

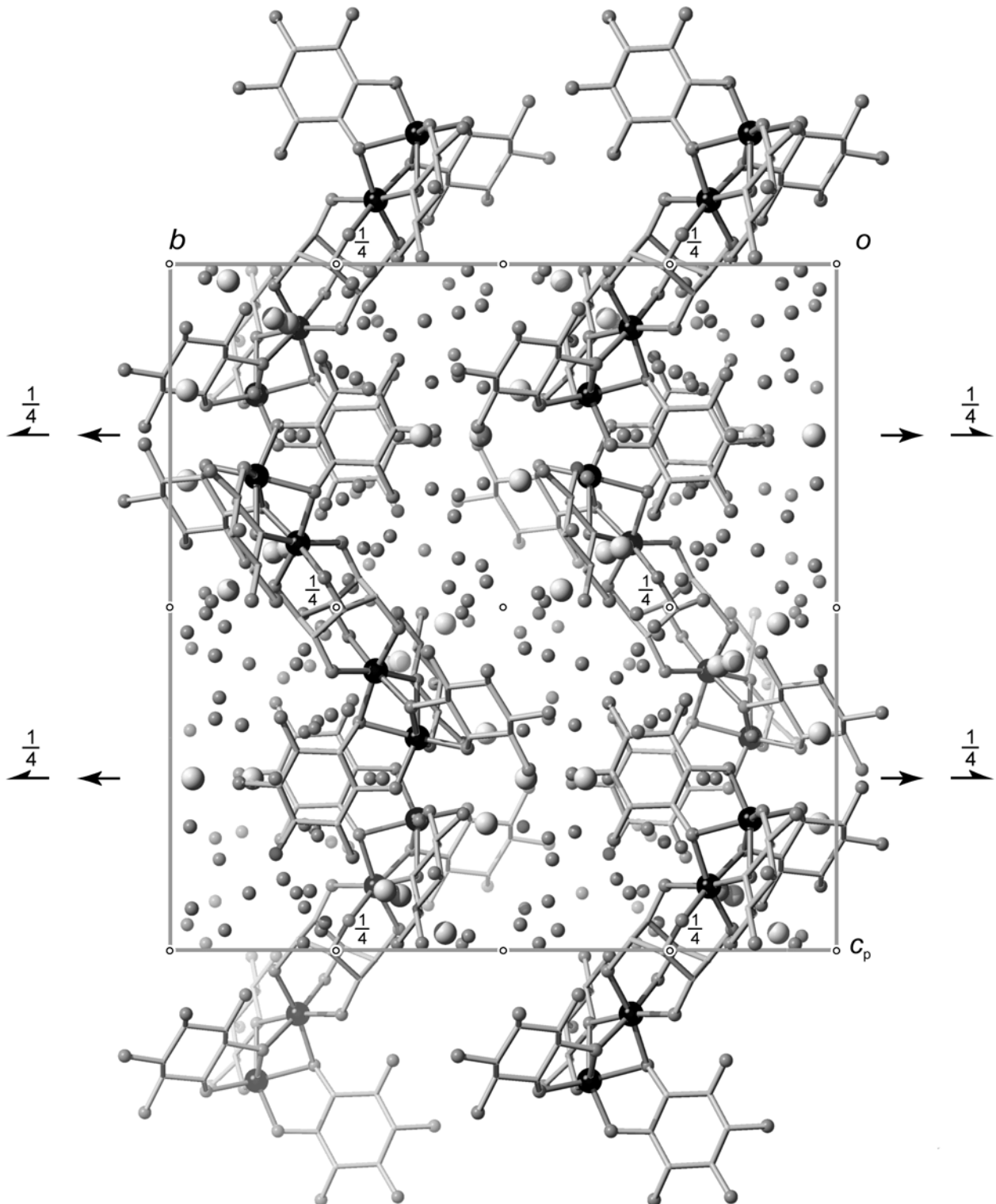


Abbildung 6.3: Die Kristallstruktur von **3** mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Eisen (schwarz, groß), Kohlenstoff (als Verbindungspunkte), Sauerstoff (grau, mittel), Kalium (hellgrau, groß). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

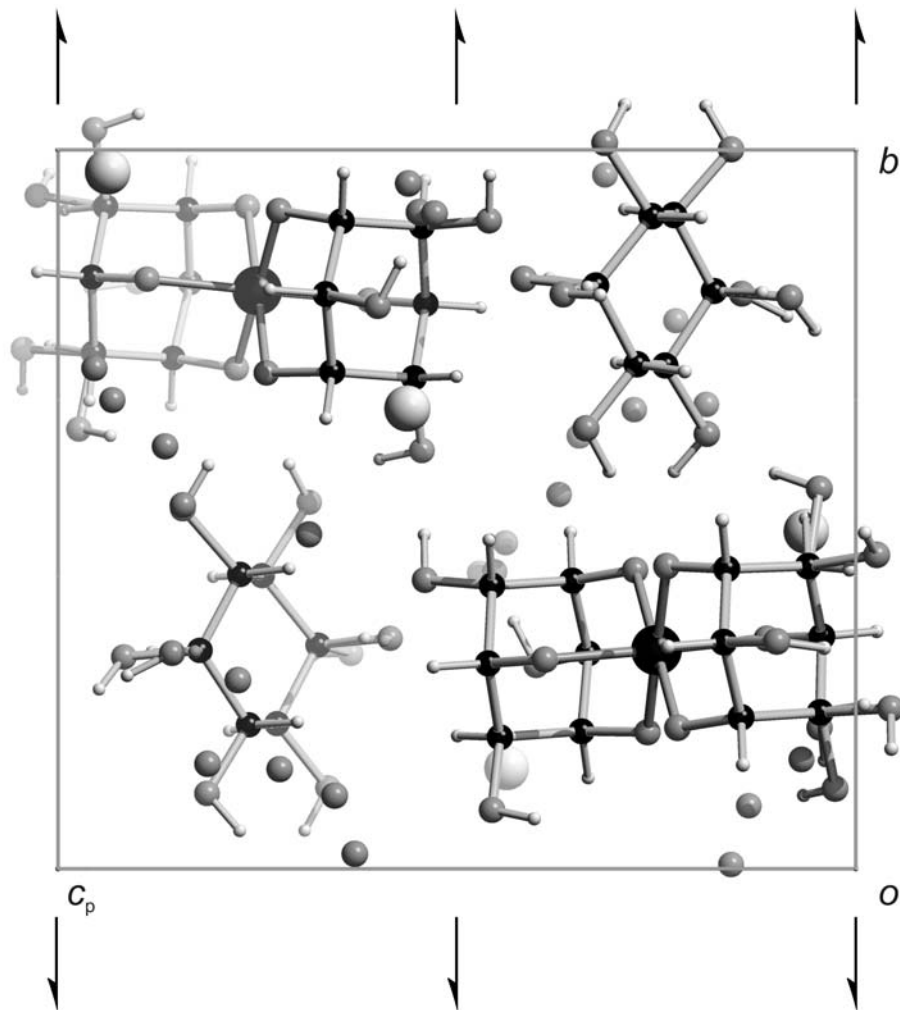


Abbildung 6.4: Die Kristallstruktur von **4** mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Mangan (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein), Cäsium (hellgrau, groß). Zur Fehlordnung der Inosit-Einheiten siehe Kapitel 2.1.3.

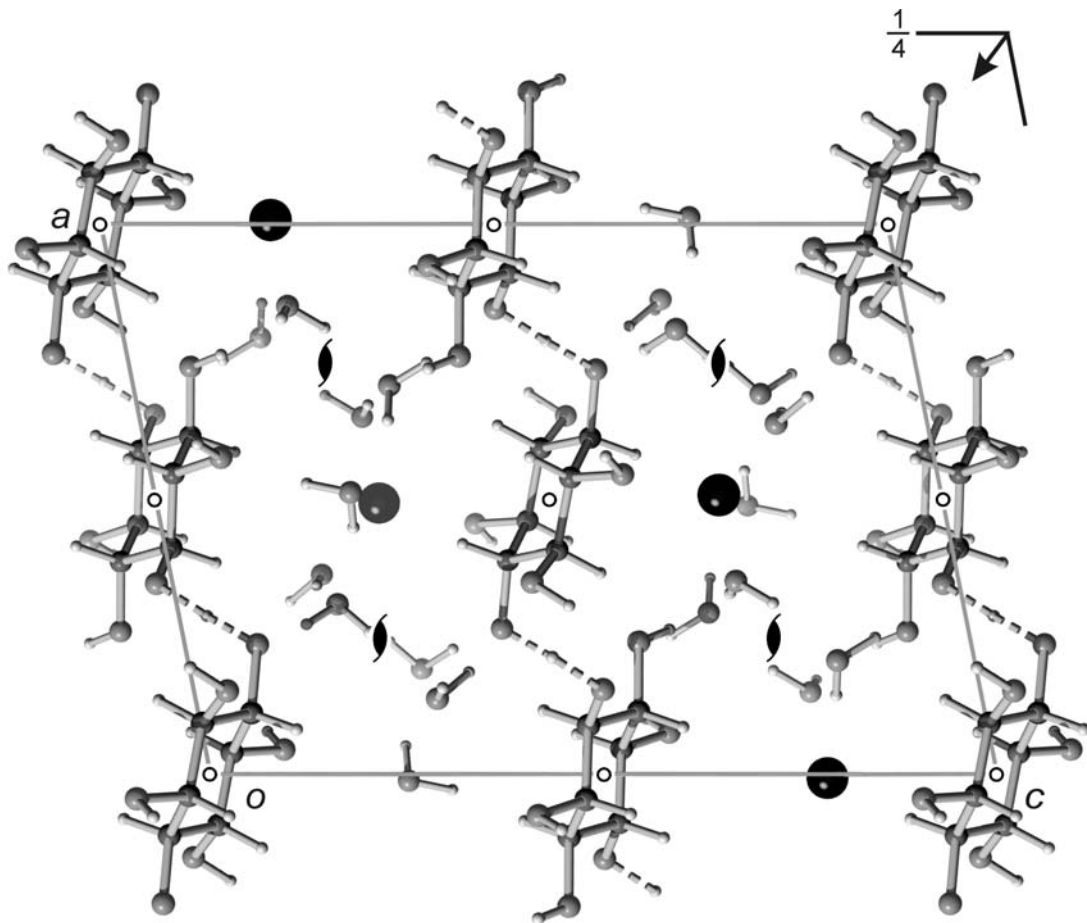


Abbildung 6.5: Die Kristallstruktur von **5** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Lithium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein). Die asymmetrischen, fehlgeordneten Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt.

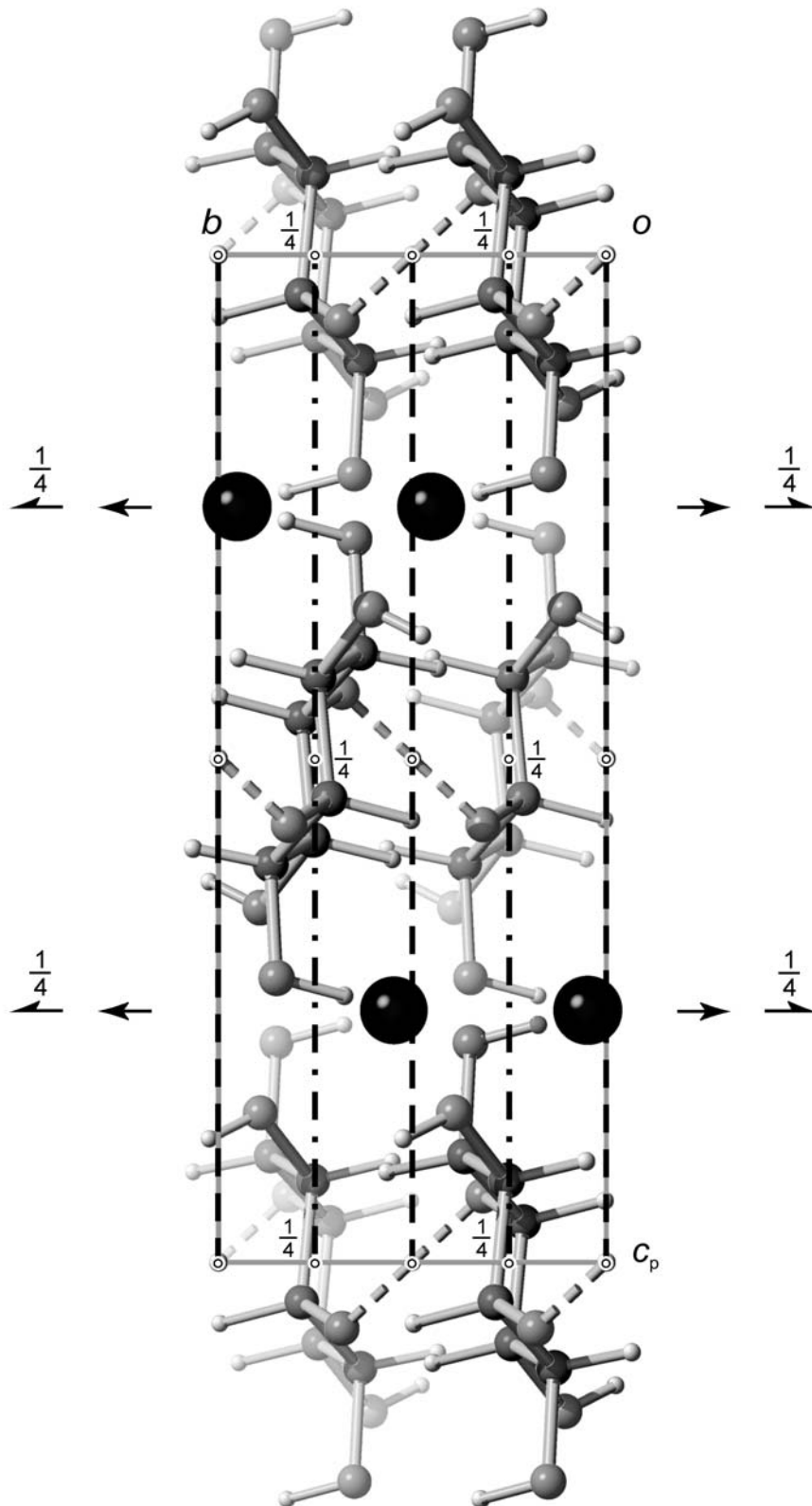


Abbildung 6.6: Die Kristallstruktur von **6** mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Natrium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein). Die asymmetrischen, fehlgeordneten Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt.

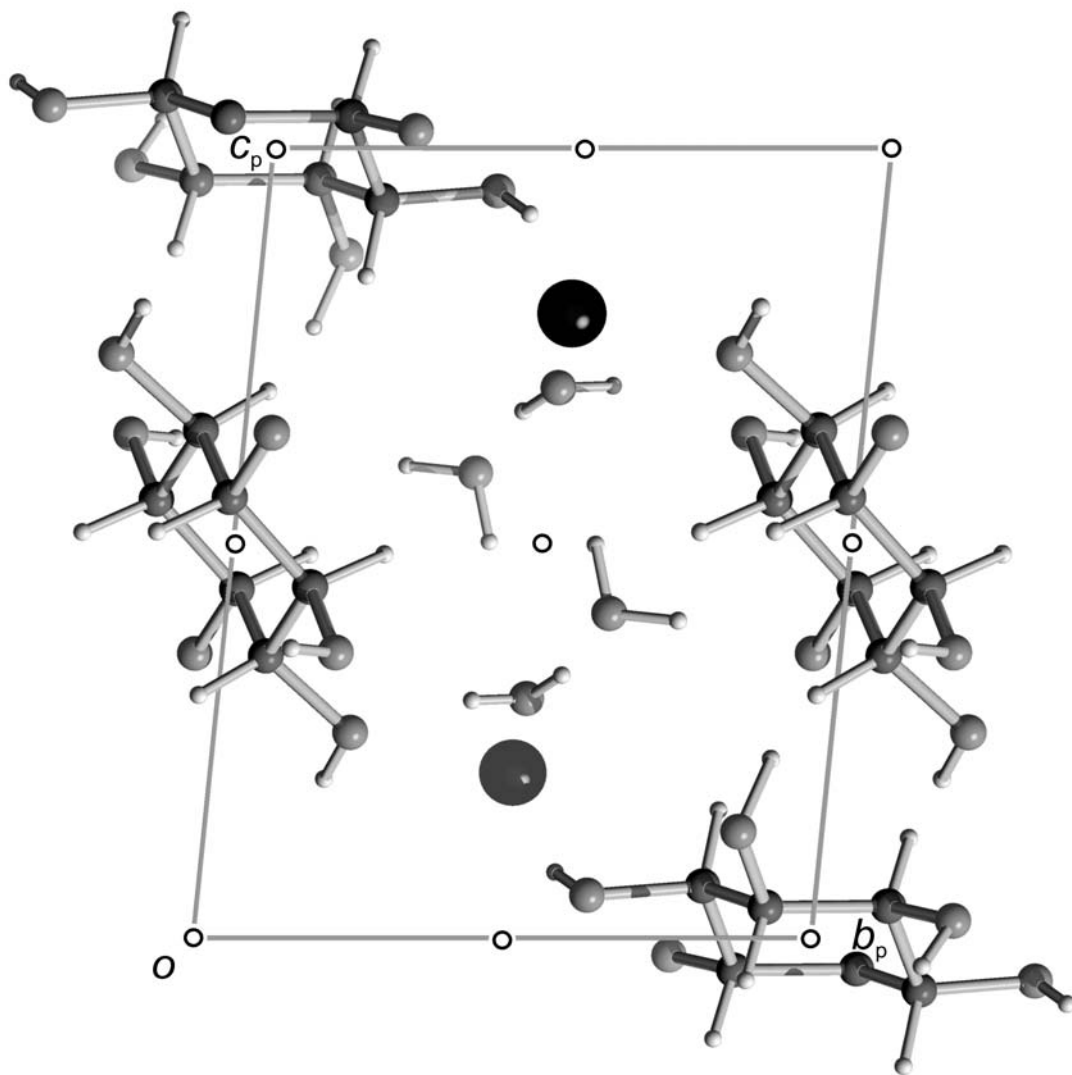


Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von **7** mit Blick entlang $[100]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kalium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

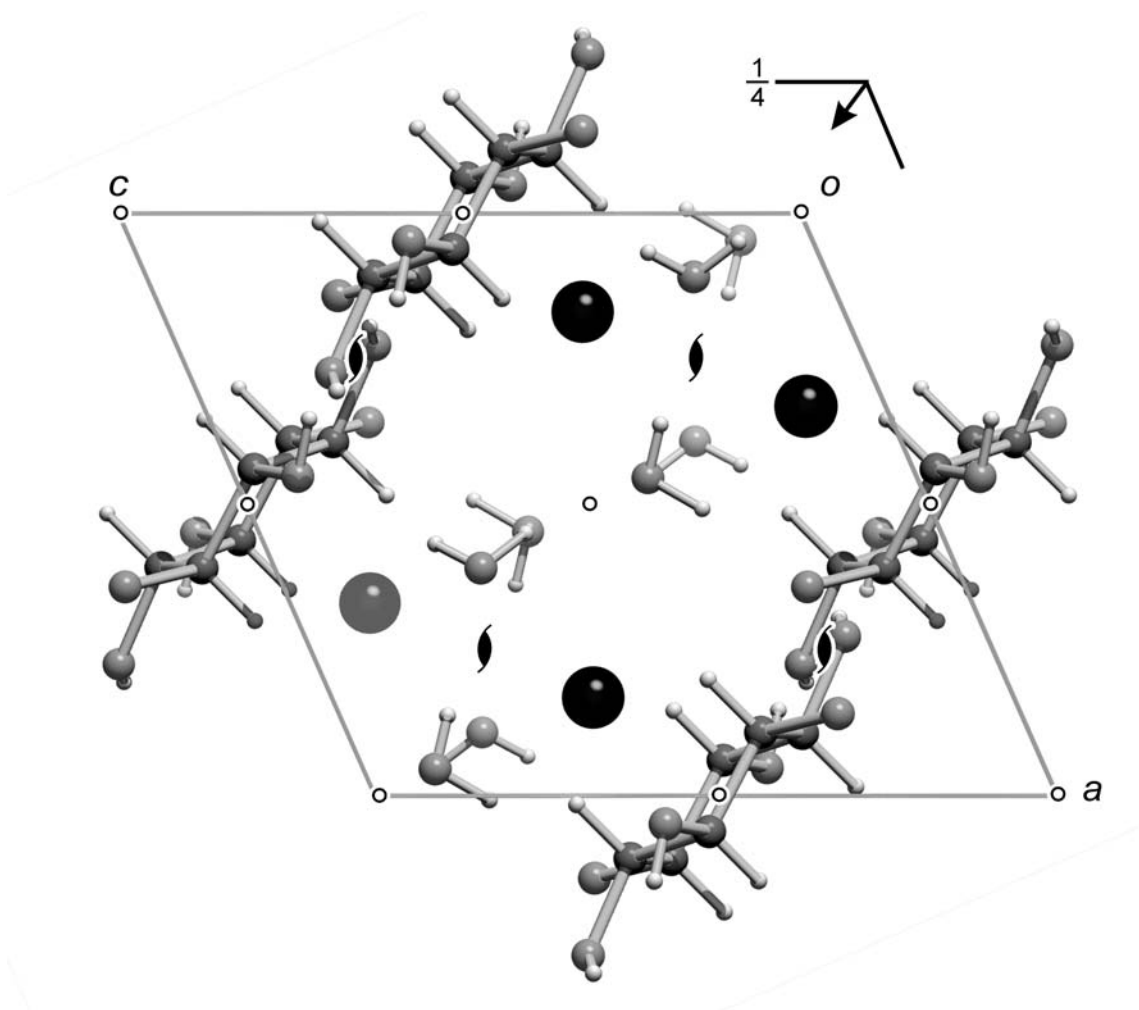


Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von **8** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Cäsium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

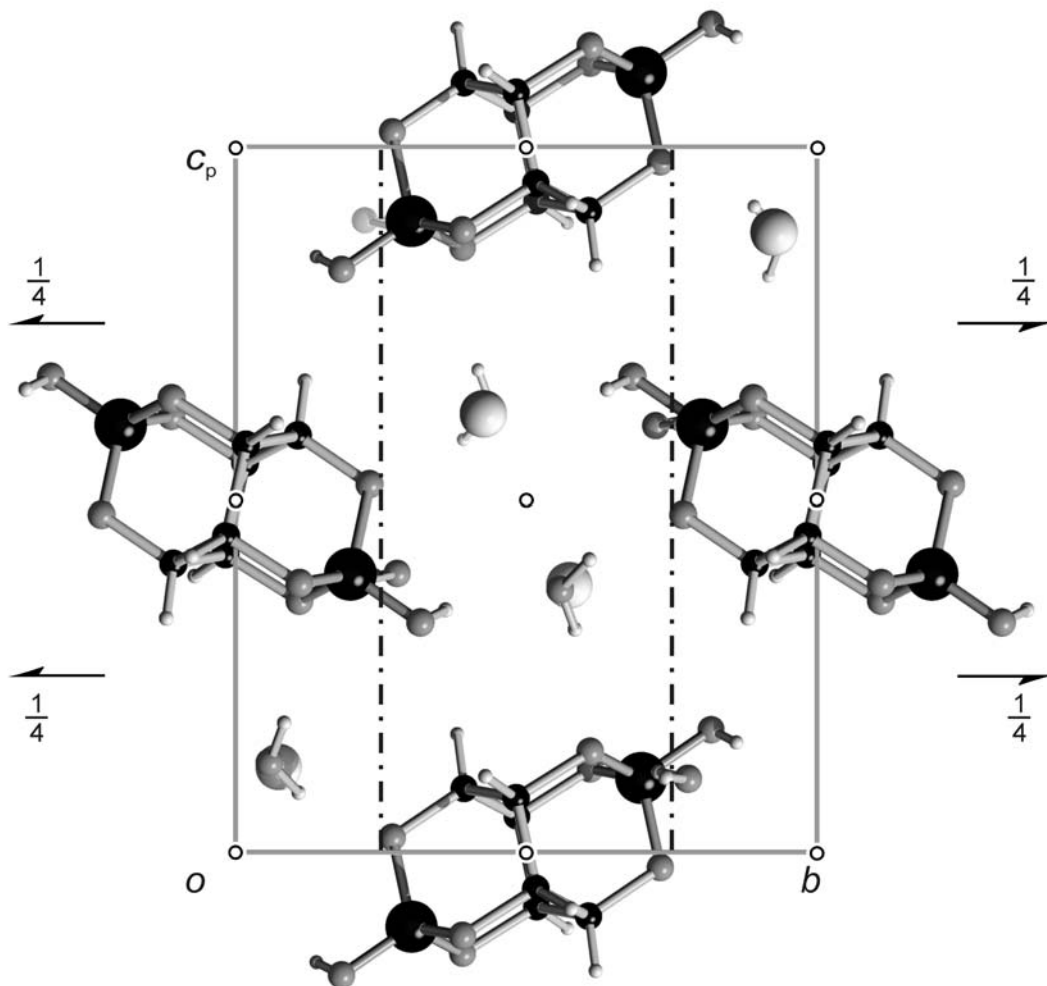


Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von **9** mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Bor (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (grau, klein), Cäsium (hellgrau, groß).

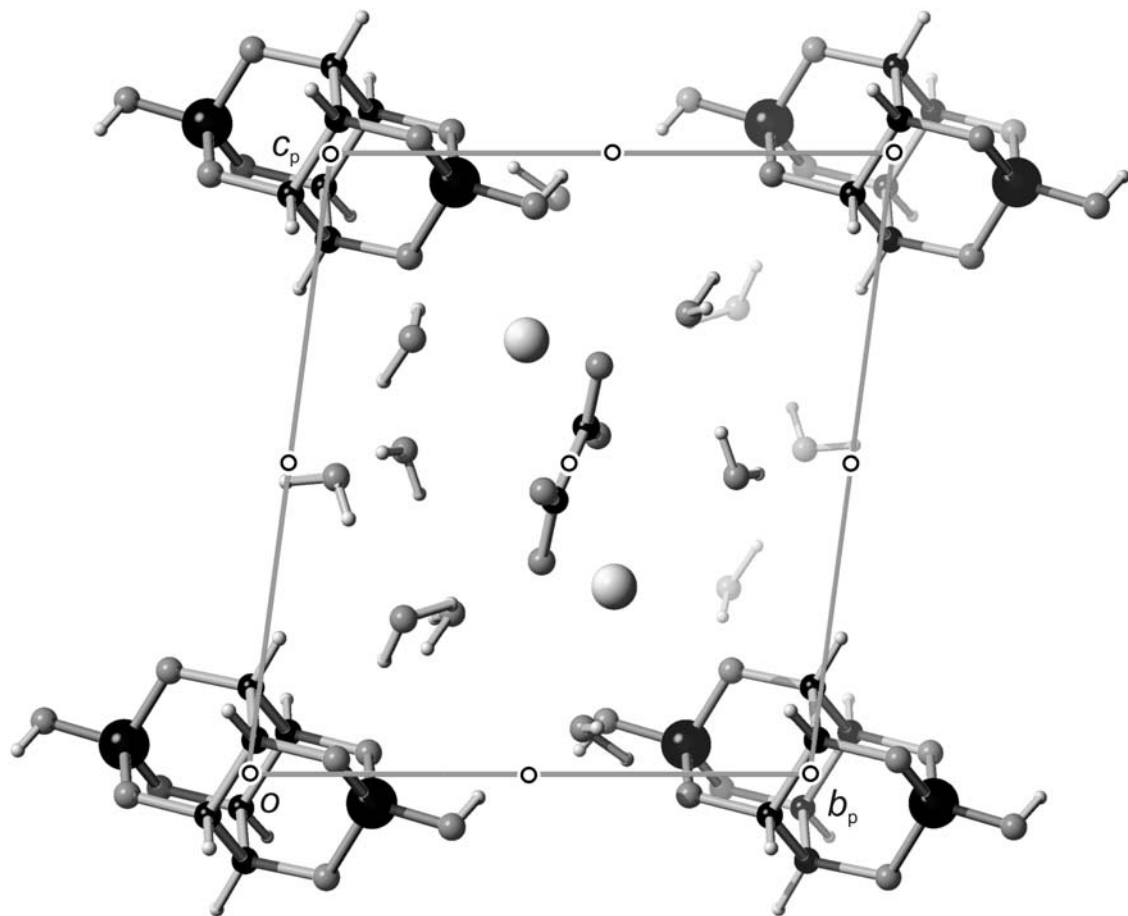


Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von **10** mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Bor (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein), Barium (hellgrau, groß).

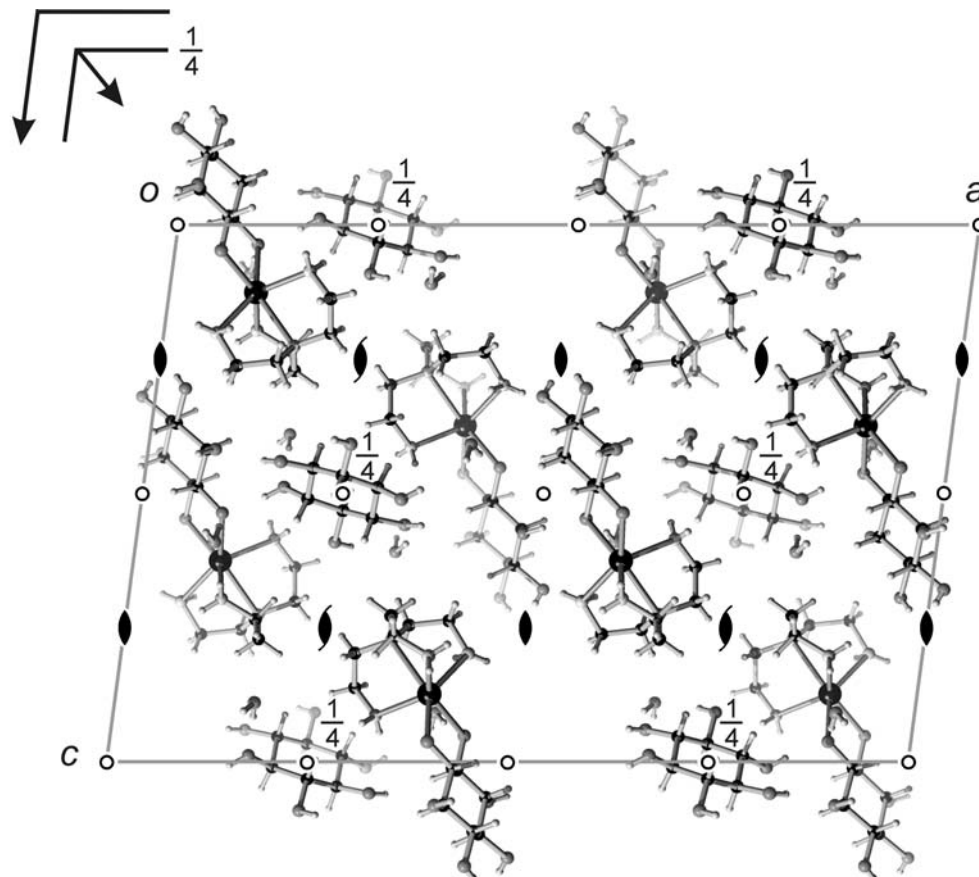


Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von **11** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Cadmium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

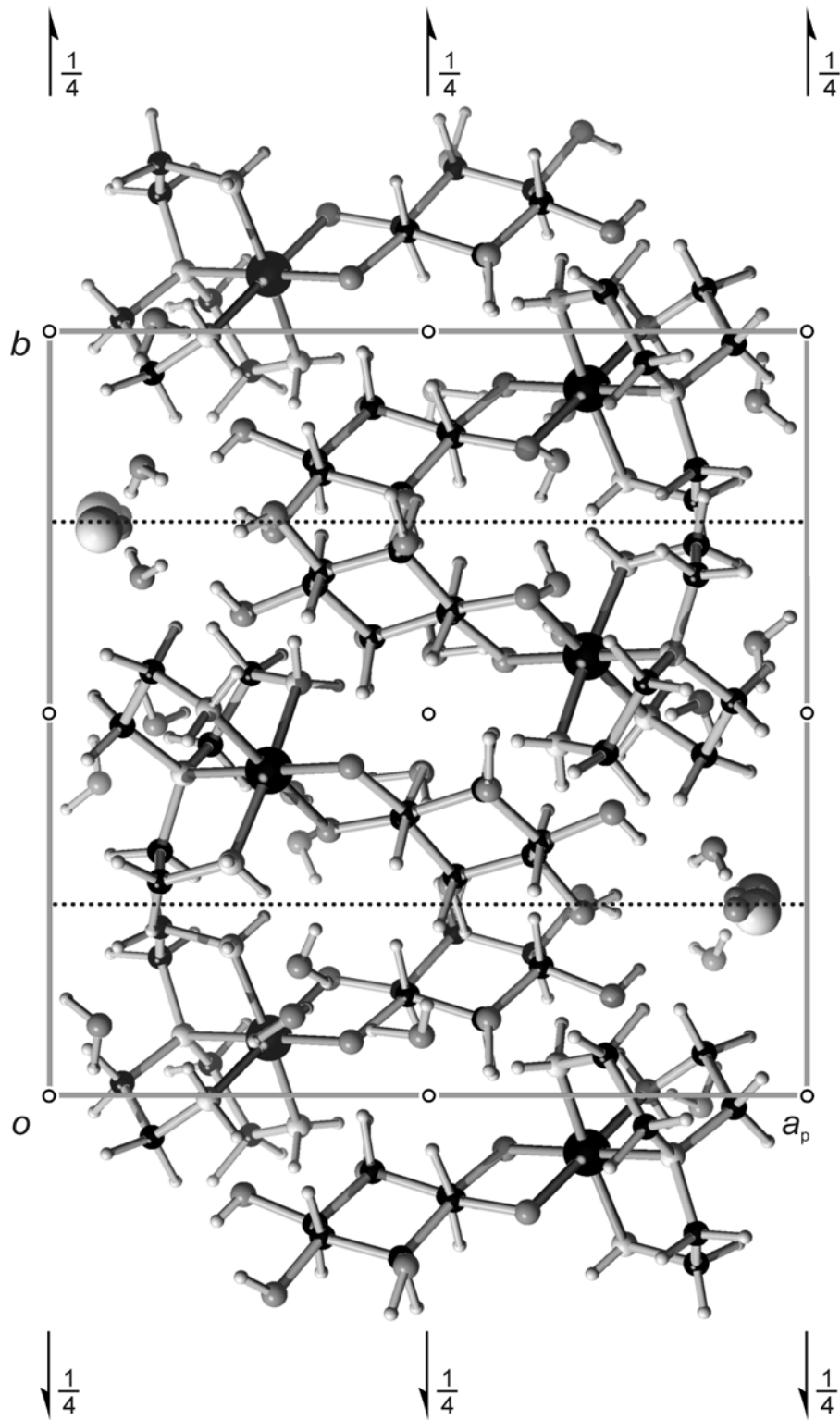


Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von **12** mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Cobalt (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein), Chlor (hellgrau, groß).

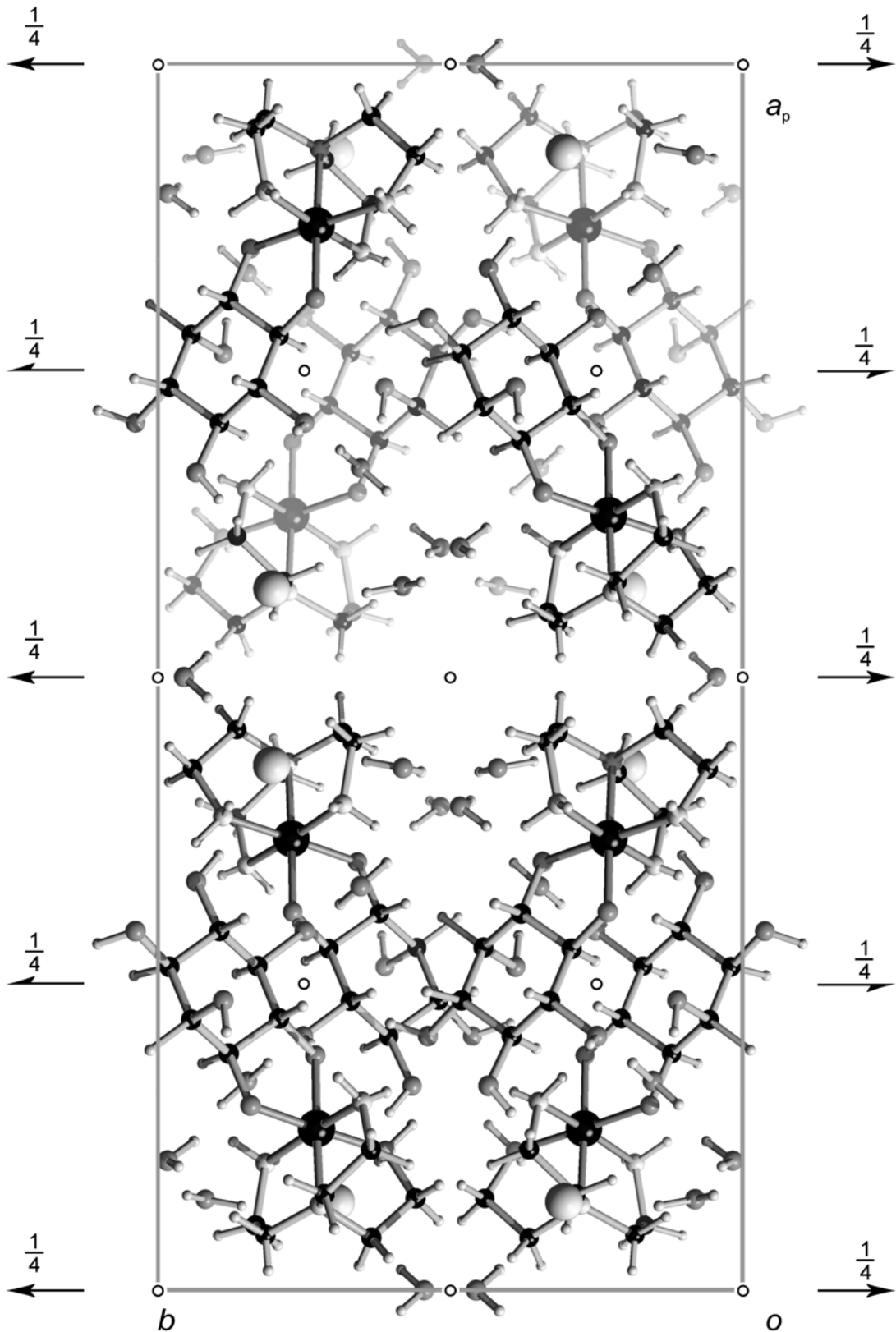


Abbildung 6.13: Die Kristallstruktur von **13** mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Cobalt (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein), Chlor (hellgrau, groß).

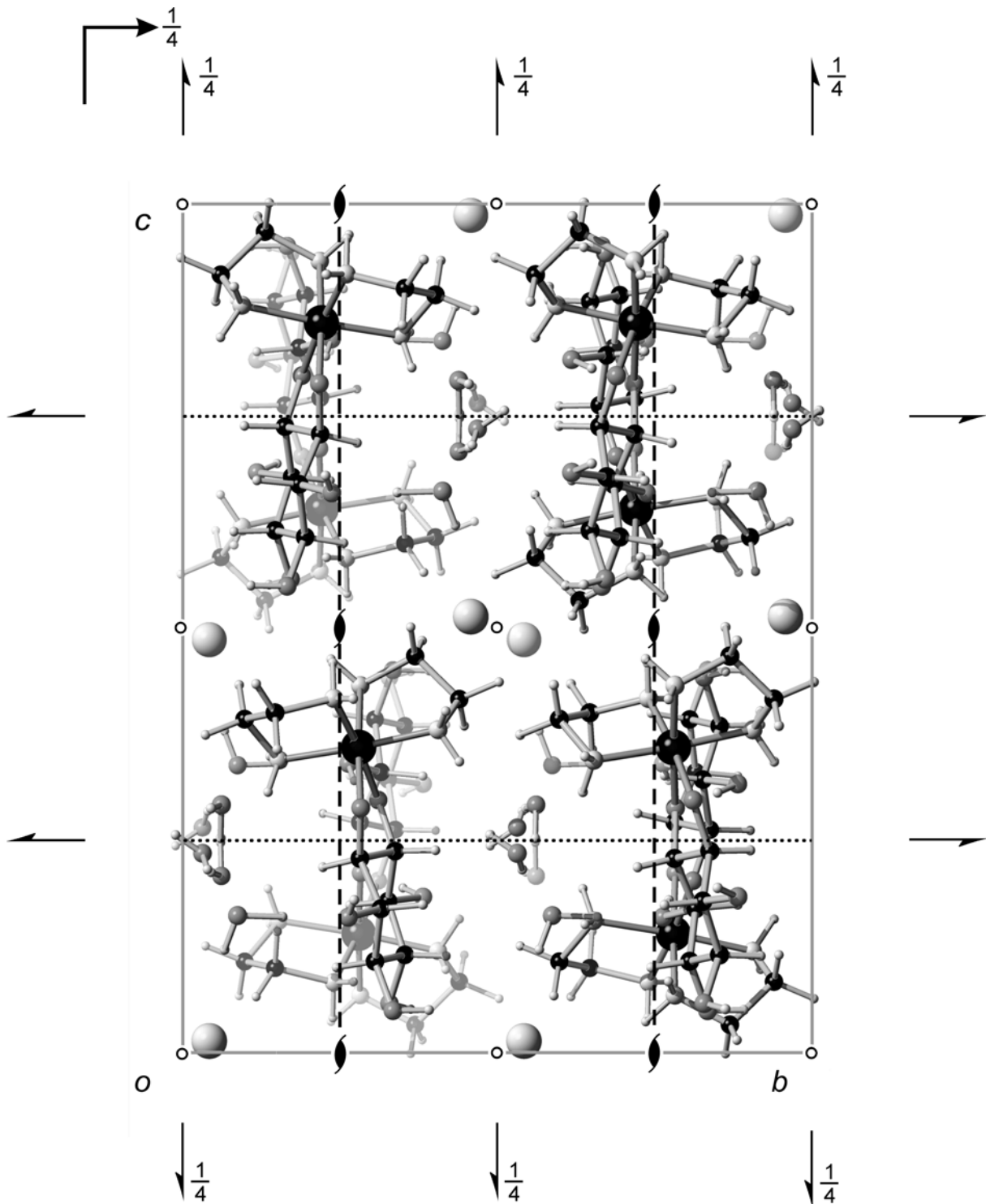


Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von **14** mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe Pbc_a eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Cobalt (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein), Chlor (hellgrau, groß).

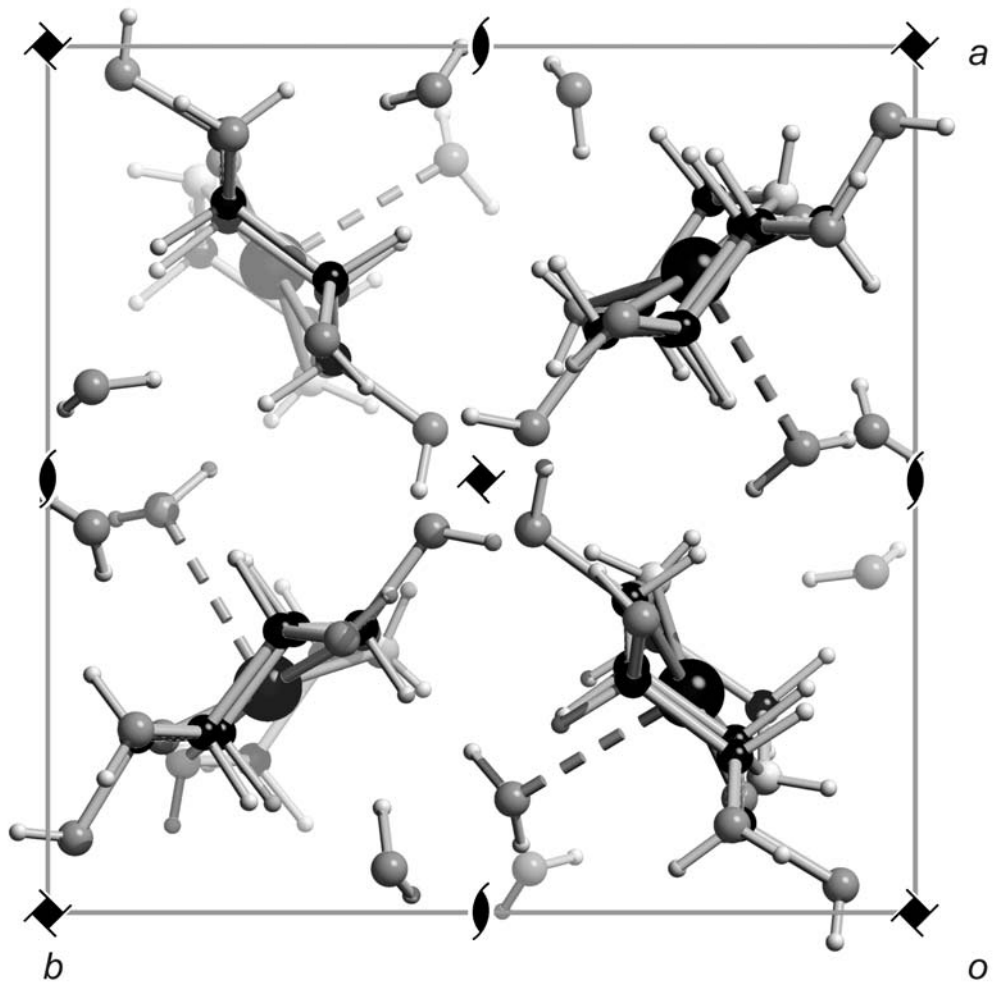


Abbildung 6.15: Die Kristallstruktur von **15** mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P4_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (hellgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein). Die Bindungen der Kupferatome zum apikalen Wasser sind gestrichelt dargestellt.

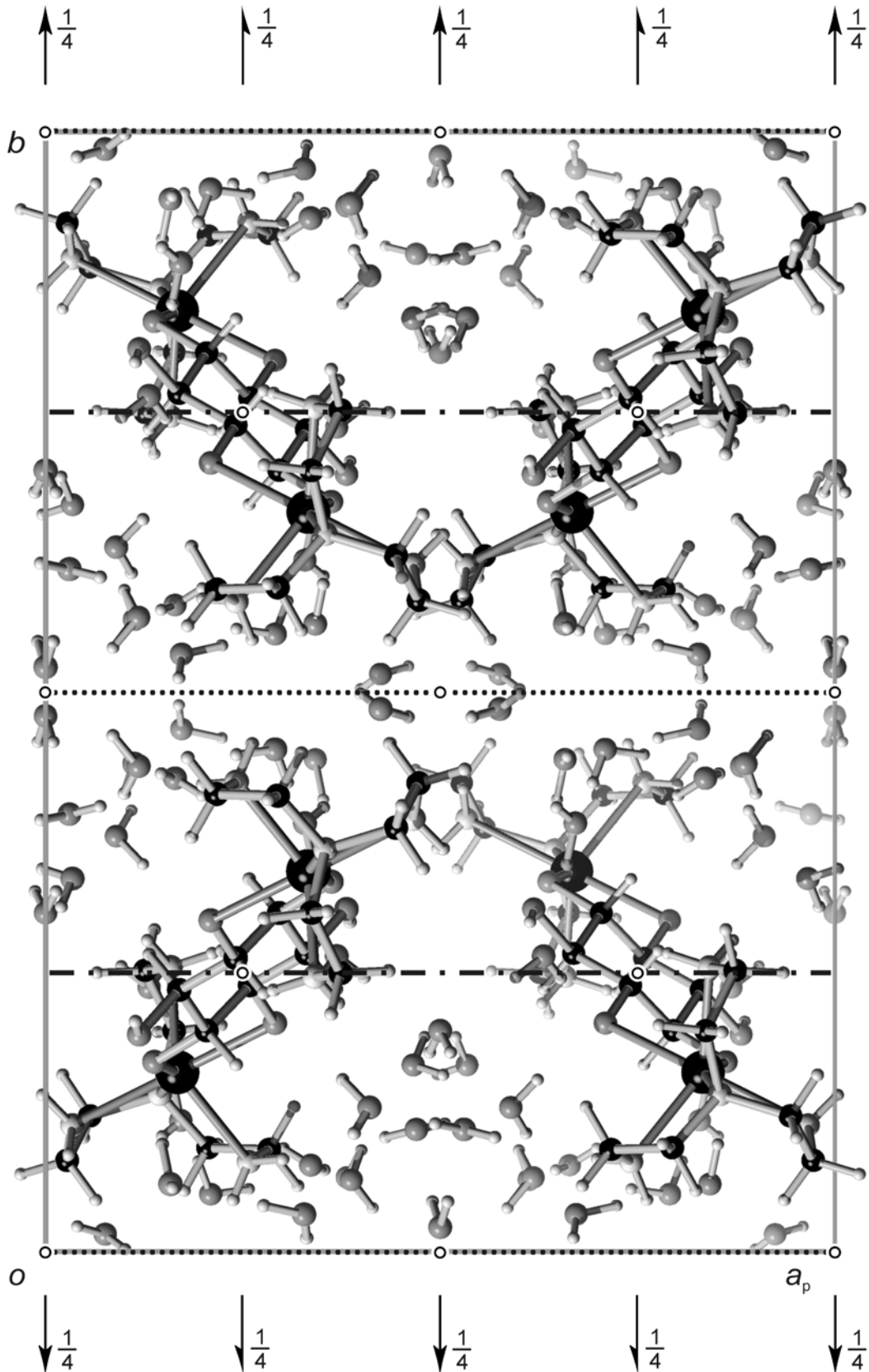


Abbildung 6.16: Die Kristallstruktur von **16** mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Cadmium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

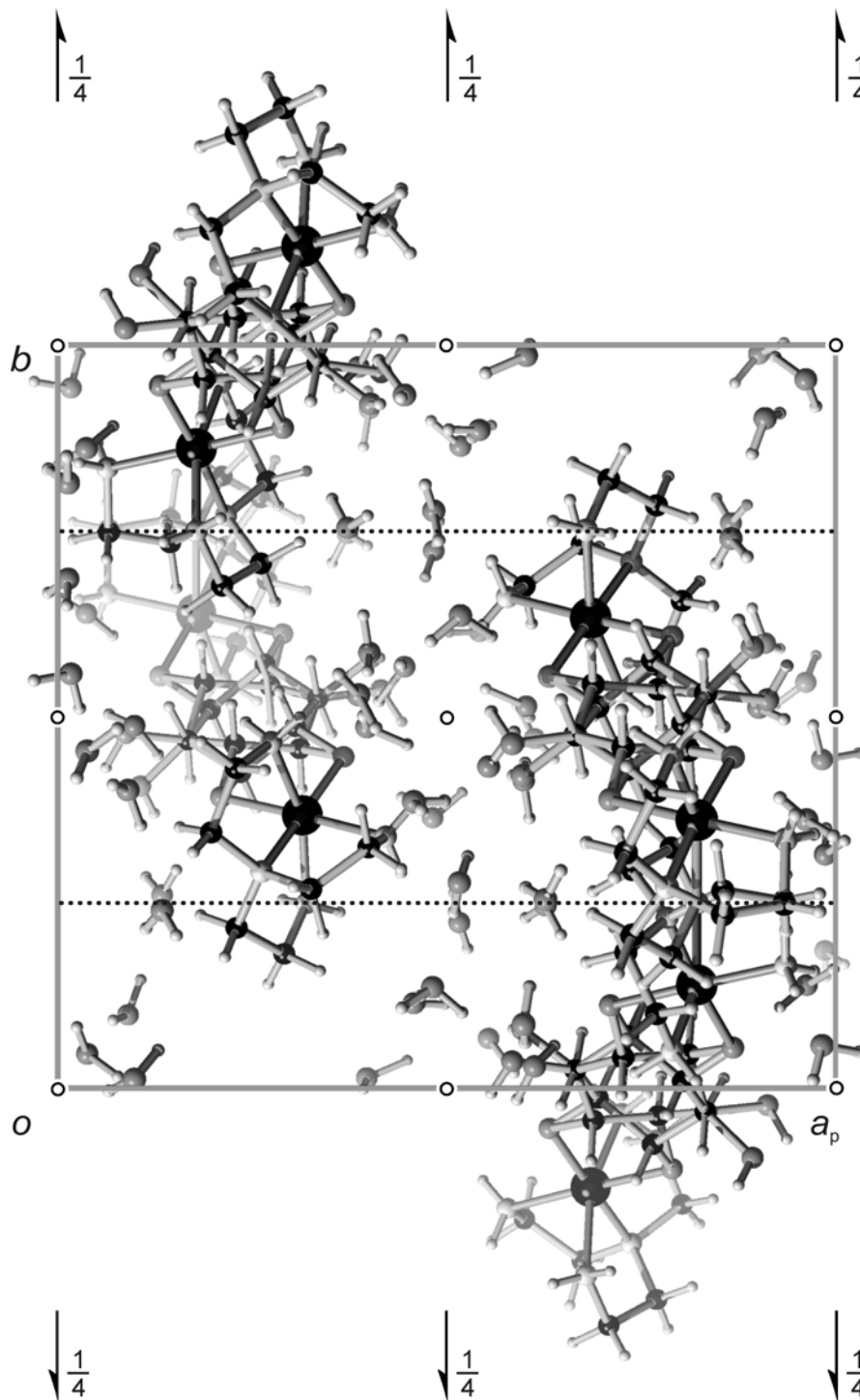


Abbildung 6.17: Die Kristallstruktur von **17** mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Nickel (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein). Zur Fehlordnung der Inosit-Einheiten siehe Kapitel 2.4.2.2.

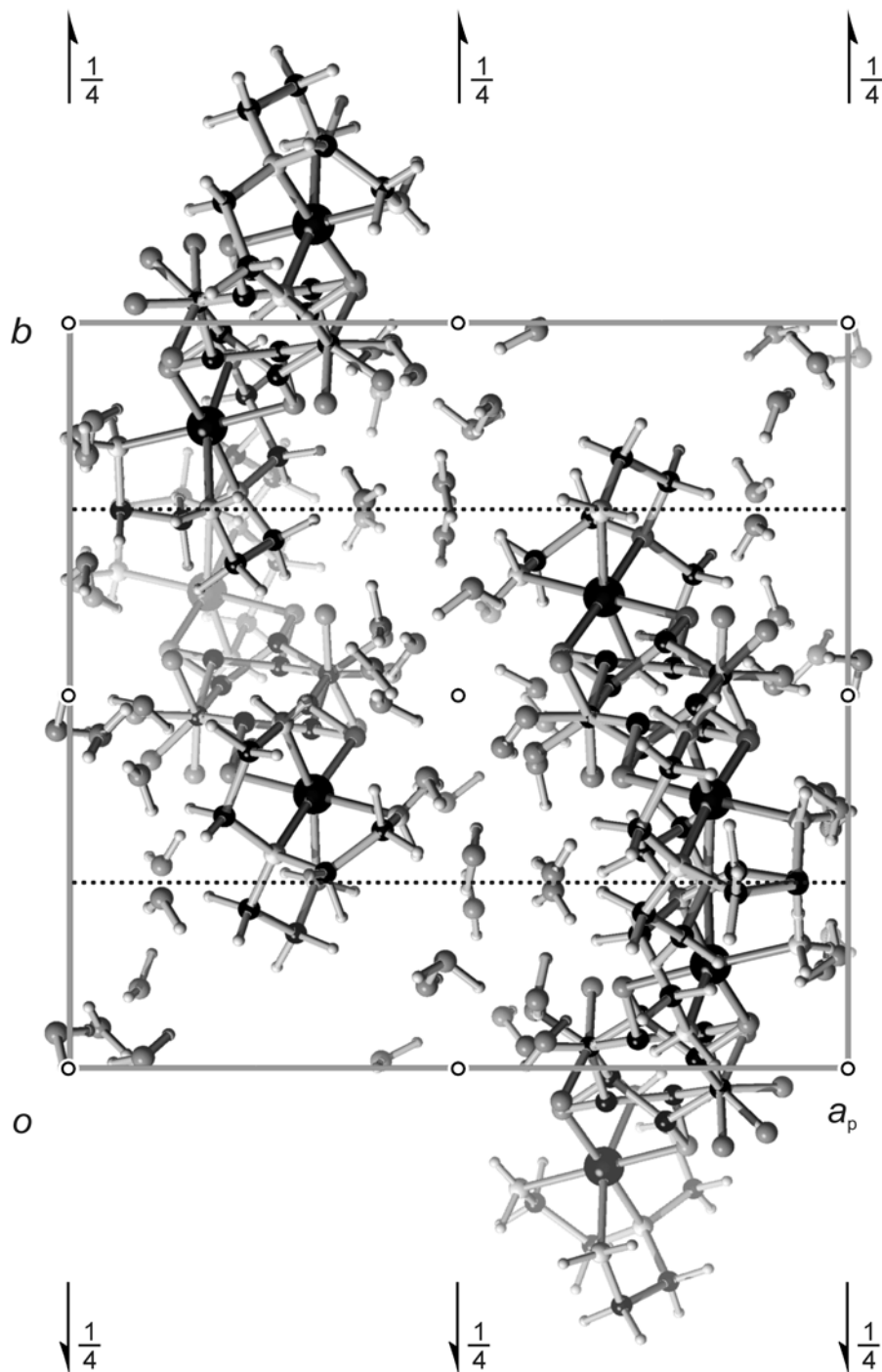


Abbildung 6.18: Die Kristallstruktur von **18** mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Nickel (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein). Die Wasserstoffatome am Inosit werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Zur Fehlordnung der Inosit-Einheiten siehe Kapitel 2.4.2.2.

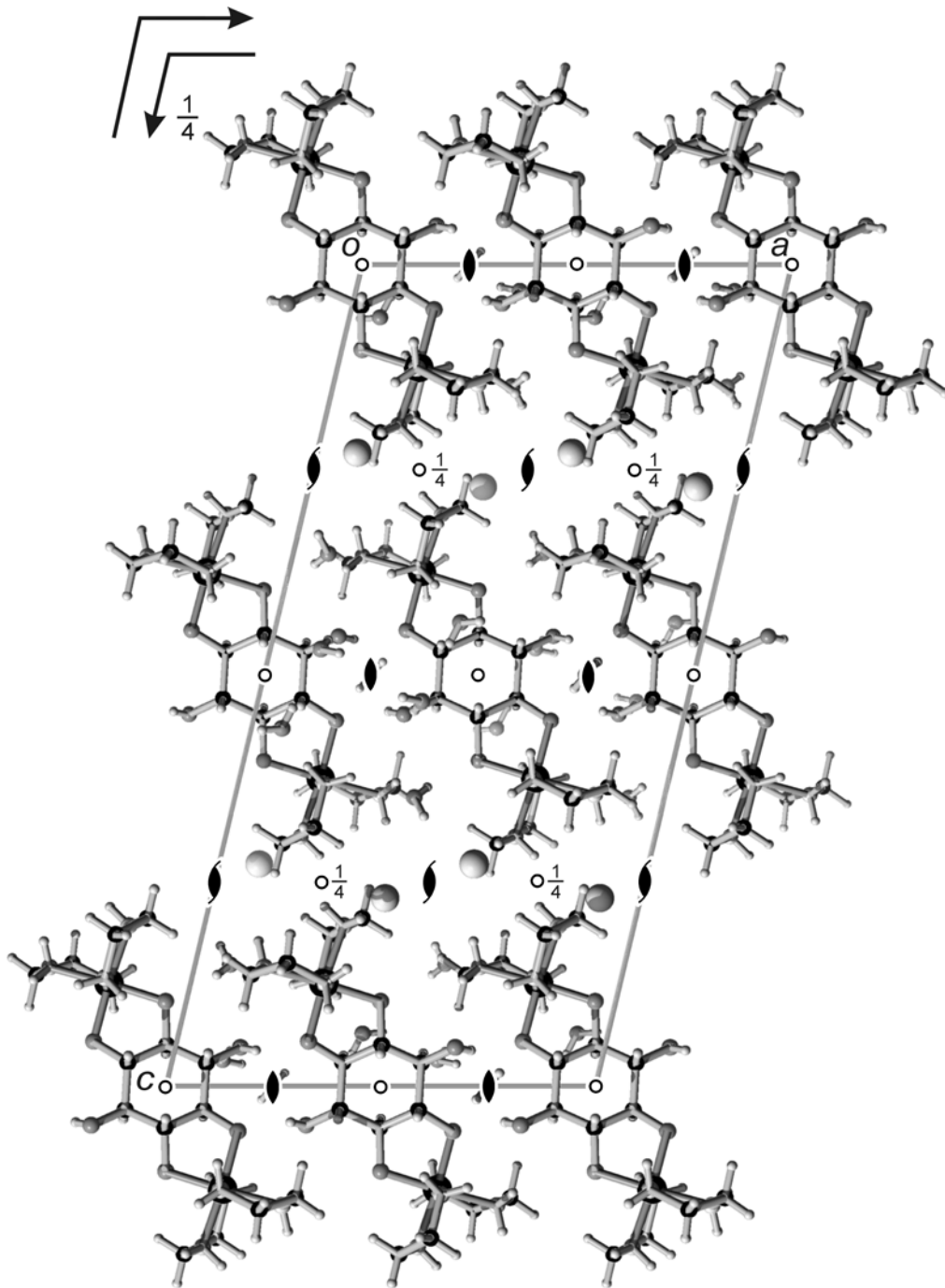


Abbildung 6.19: Die Kristallstruktur von **19** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $I2/a$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Cobalt (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein), Chlor (hellgrau, groß).

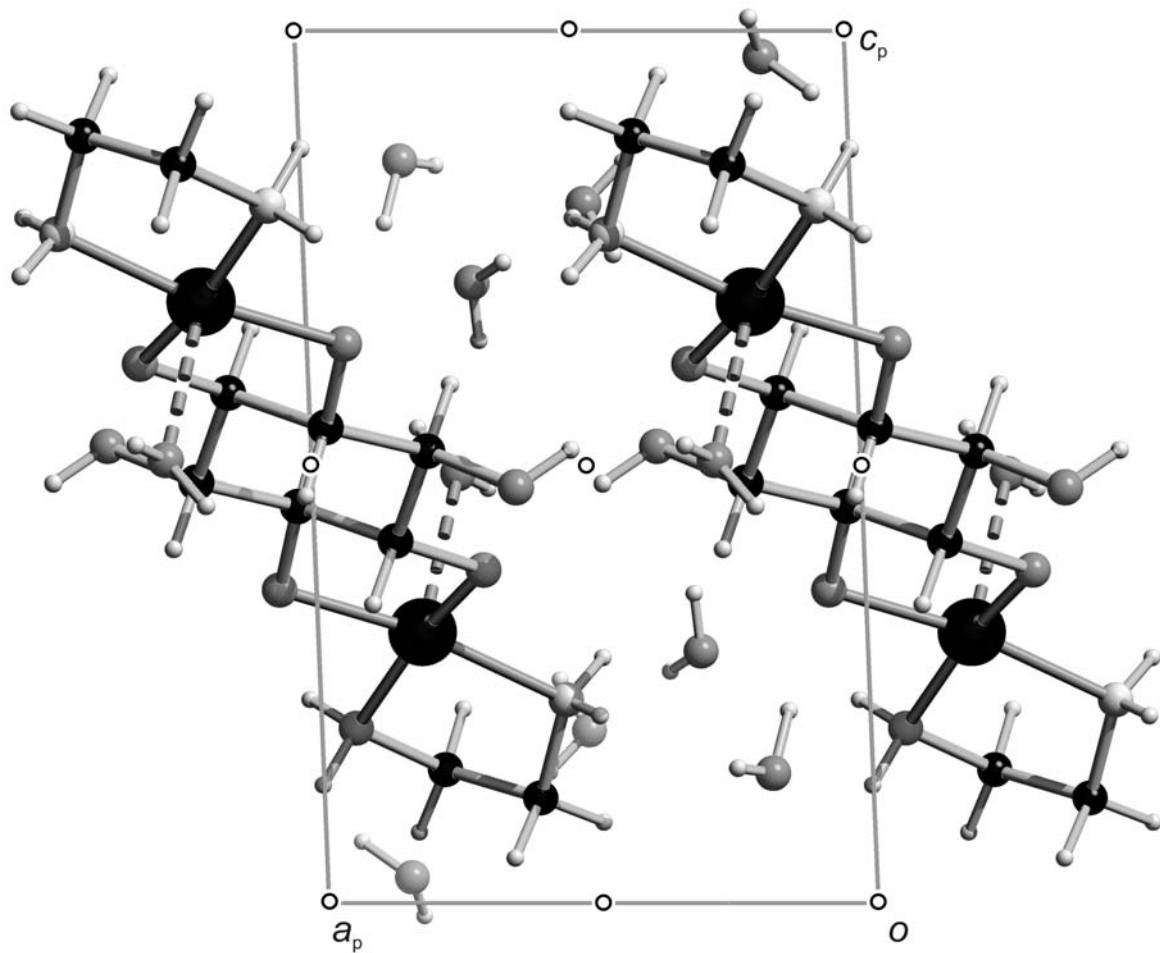


Abbildung 6.20: Die Kristallstruktur von **20** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kupfer (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein). Die Bindungen der Kupferatome zum apikalen Wasser sind gestrichelt dargestellt.

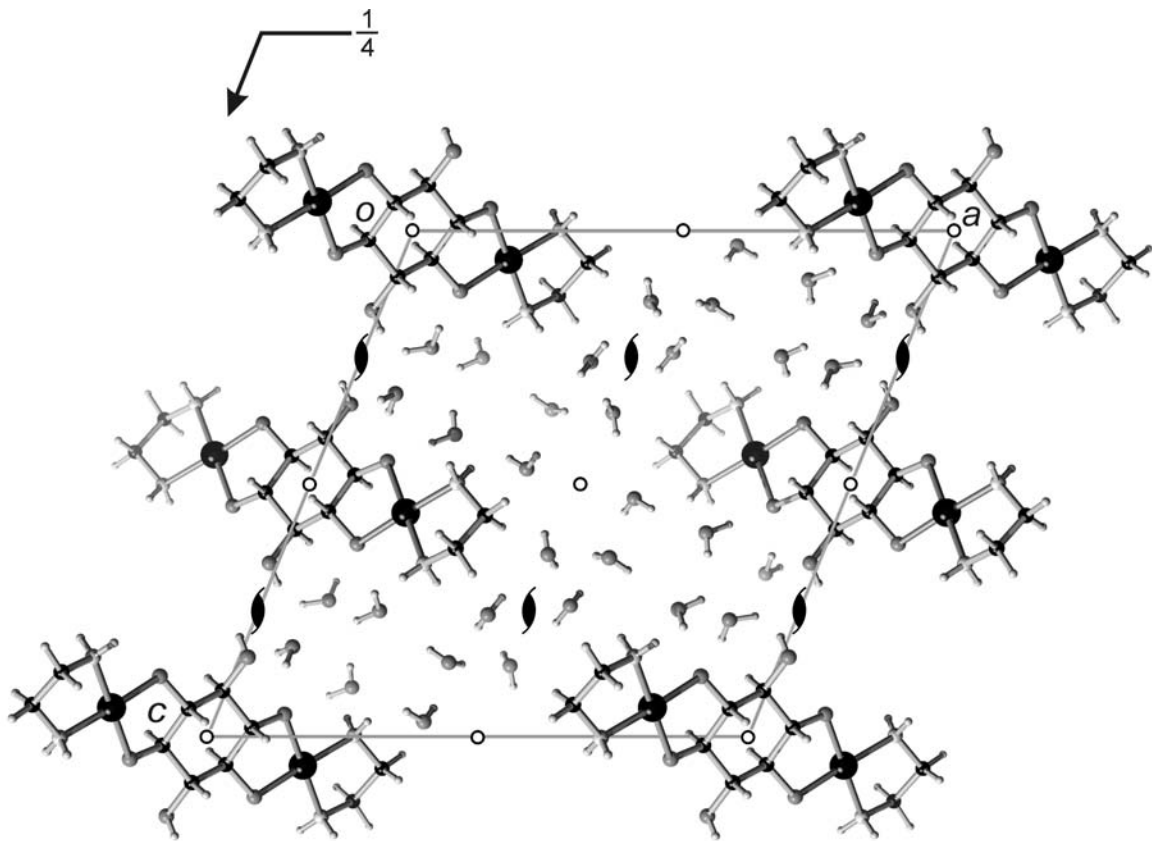


Abbildung 6.21: Die Kristallstruktur von **21** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

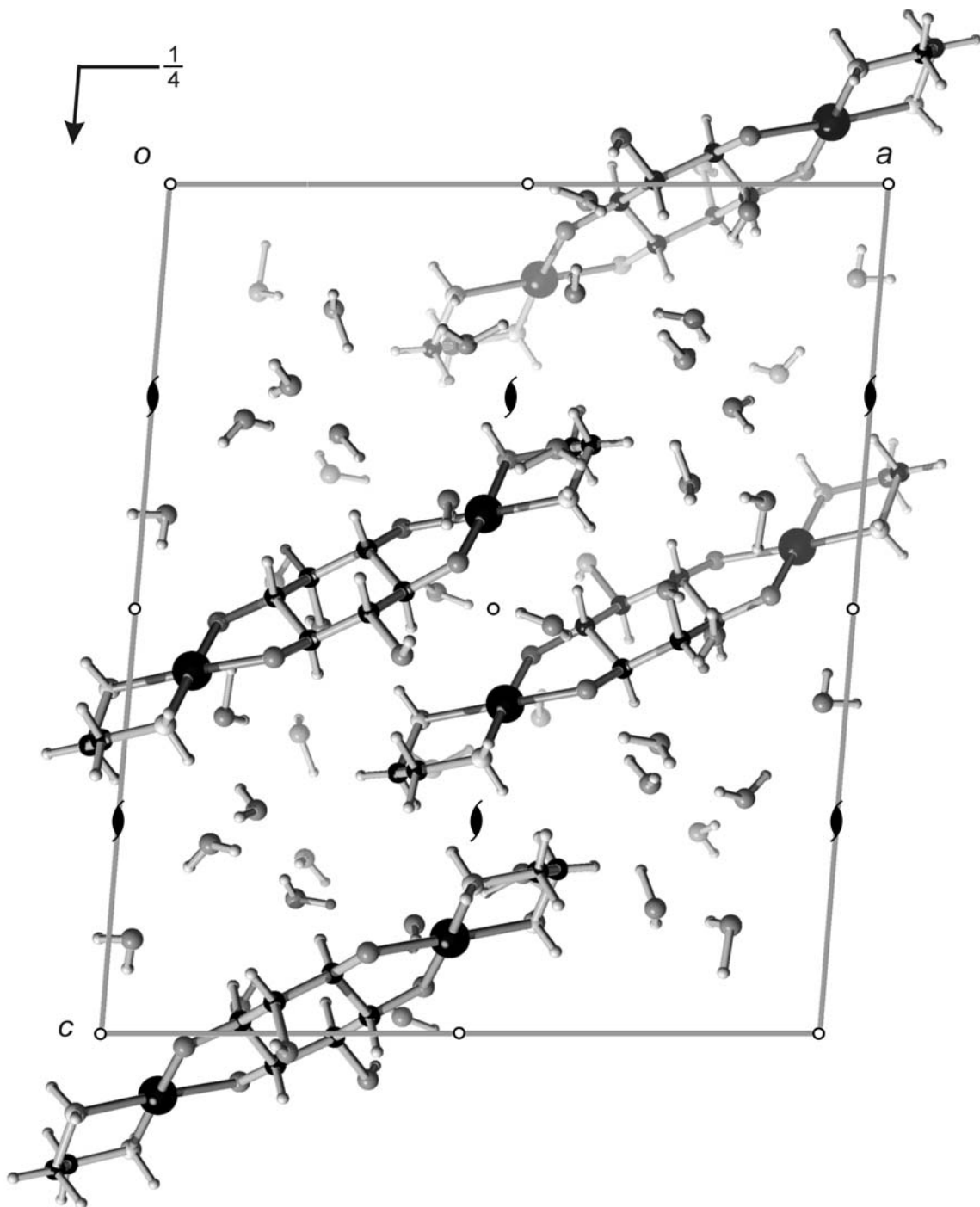


Abbildung 6.22: Die Kristallstruktur von **22** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

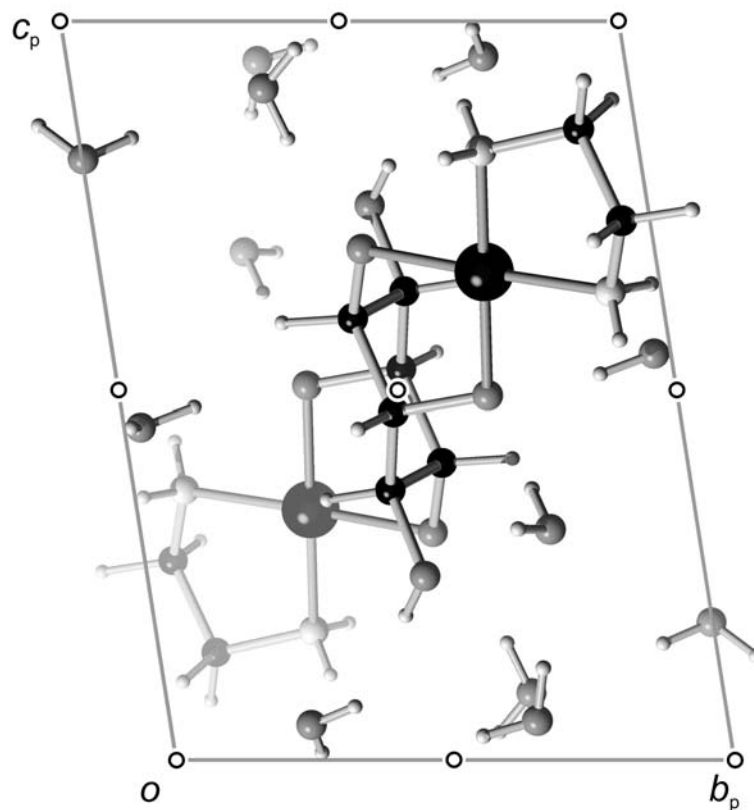


Abbildung 6.23: Die Kristallstruktur von **23** mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

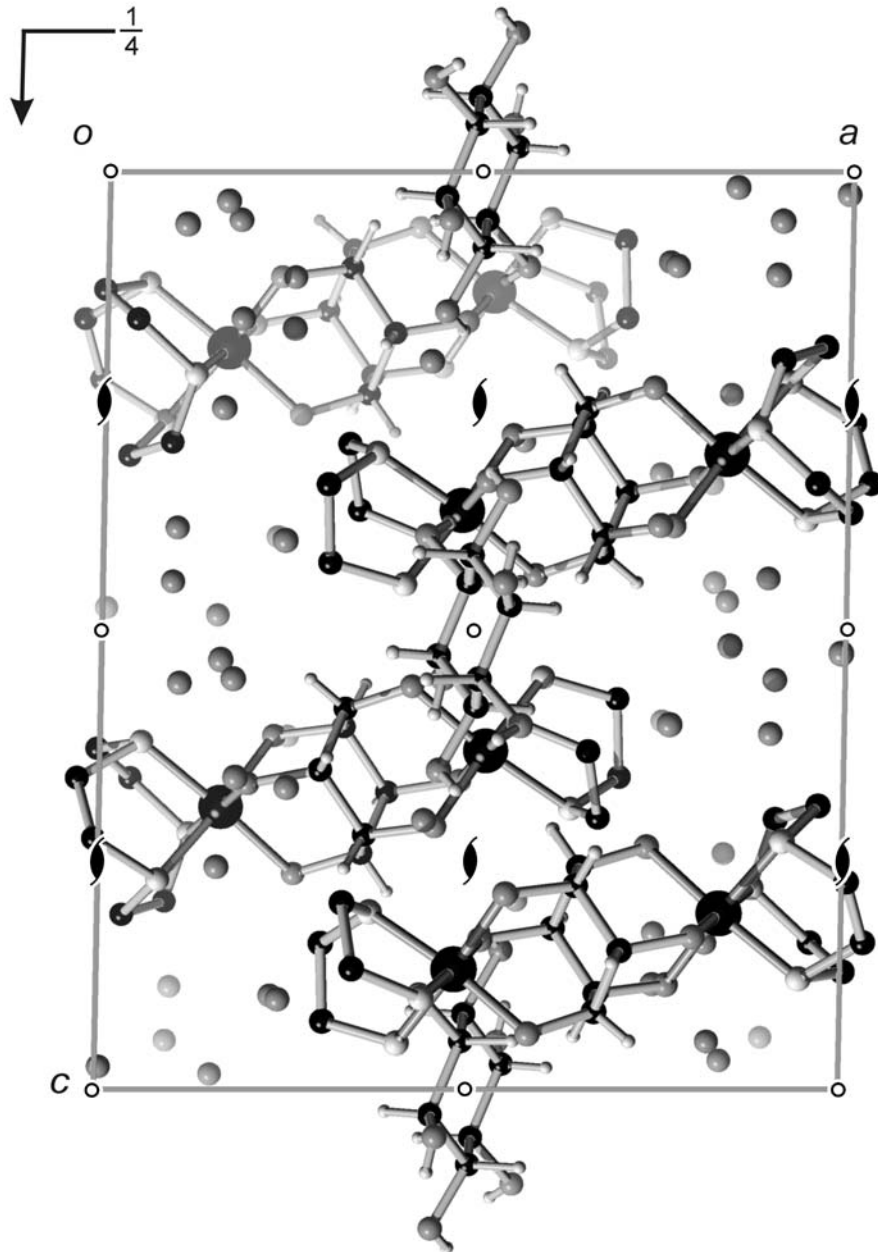


Abbildung 6.24: Die Kristallstruktur von **24** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Cobalt (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein). Die Wasserstoffatome am dien-Hilfsliganden werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

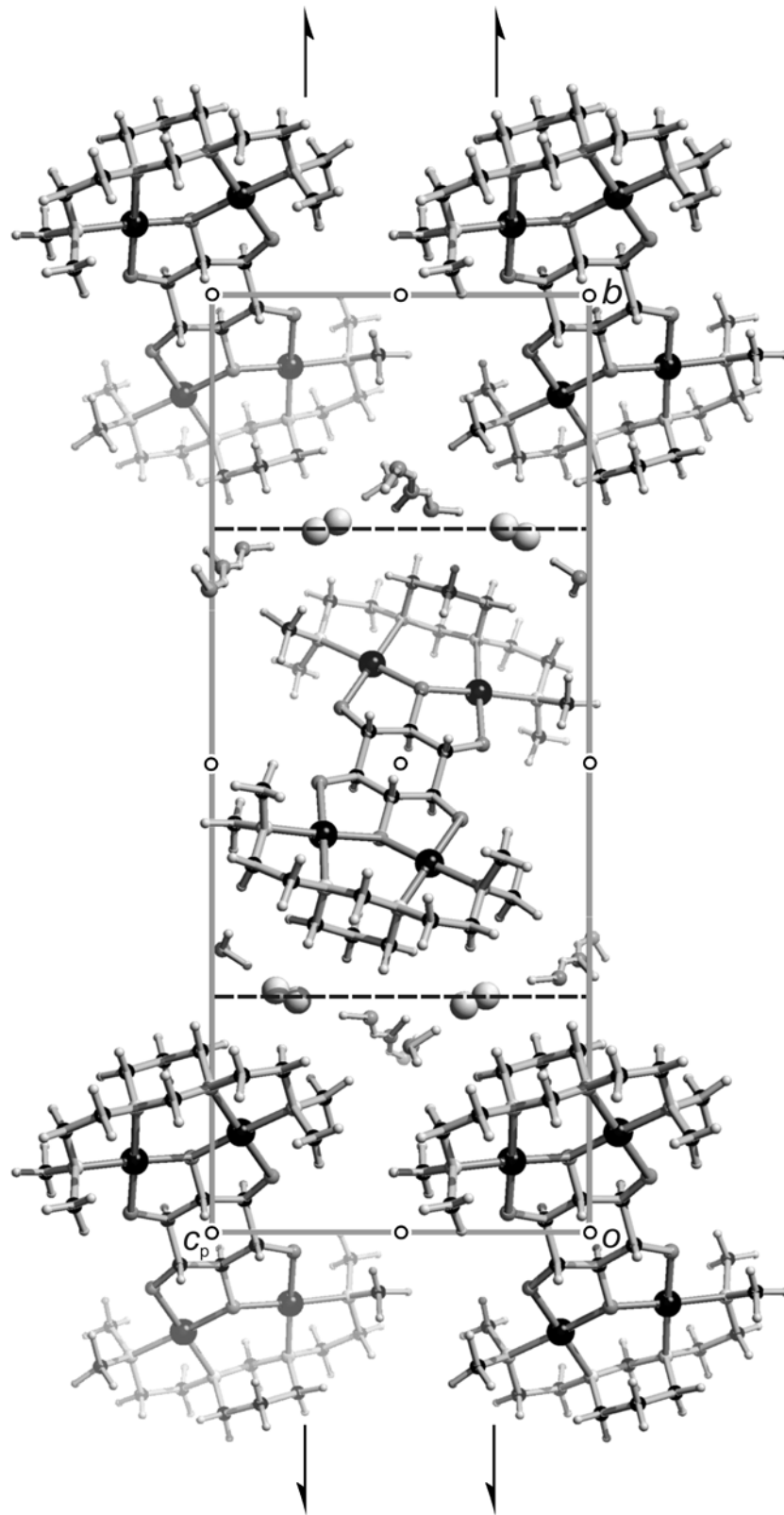


Abbildung 6.25: Die Kristallstruktur von **25** mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein), Chlor (hellgrau, groß).

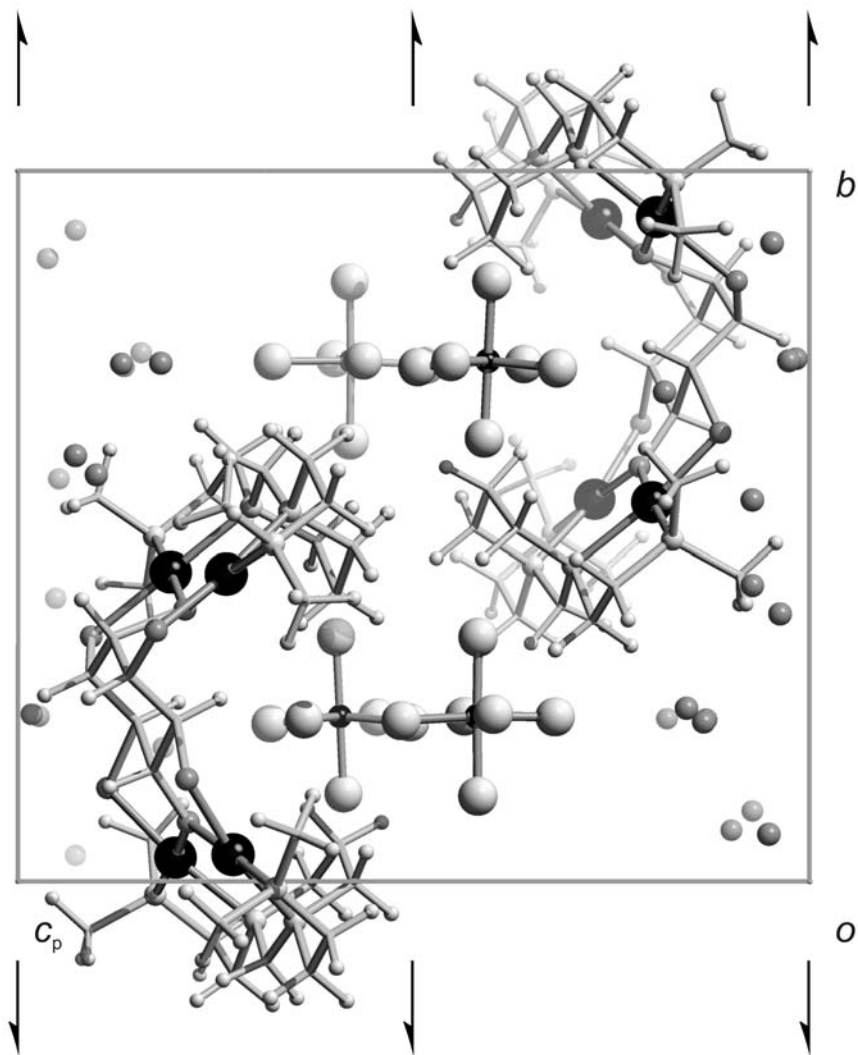


Abbildung 6.26: Die Kristallstruktur von **26** mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (als Verbindungspunkte), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein), Phosphor (schwarz, mittel), Fluor (hellgrau, groß).

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Lehmann, *Kohlenhydrate, Chemie und Biologie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Auflage 1996.
- [2] Nomenclature of Cyclitols, *Eur. J. Biochem.* **1975**, *57*, 1–7.
- [3] J. Scherer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1850**, *73*, 322–328.
- [4] a) F. A. Loewus, *Recent Adv. Phytochem.* **1974**, *8*, 179–207. b) F. A. Loewus, M. W. Loewus, *Annu. Rev. Plant Physiol.* **1983**, *34*, 137–161.
- [5] R. Bone, J. P. Springer, J. R. Atack, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 10031–10035.
- [6] a) H. Streb, R. F. Irvine, M. J. Berridge, I. Schulz, *Nature* **1983**, *306*, 67–69. b) M. J. Berridge, R. F. Irvine, *Nature* **1984**, *312*, 315–321.
- [7] R. S. Rana, L. E. Hokin, *Physiol. Rev.* **1990**, *70*, 115–164.
- [8] a) M. J. Berridge, *Nature* **1993**, *361*, 315–325. b) M. J. Berridge, R. F. Irvine, *Nature* **1993**, *341*, 197–205.
- [9] B. V. L. Potter, D. Lampe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2085–2125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1933–1972.
- [10] Ausgewählte Literatur zur Synthese von Inositphosphaten und Derivaten:
a) W. Tegge, C. E. Ballou, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, *86*, 94–98. b) D. C. Billington, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 83–122. c) G. Baudin, B. I. Glänzer, K. S. Swaminathan, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *714*, 1367–1378. d) G. Horne, S. J. Mills, B. V. L. Potter, *Carbohydr. Res.* **2004**, *339*, 51–65. e) C. Liu, S. T. Safrany, S. R. Nahorski, B. V. L. Potter, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1992**, *2*, 1523–1528.
- [11] a) E. R. Seaquist, R. Gruetter, *Magn. Reson. Med.* **1998**, *39*, 313–316. b) T. Michaelis, J. Frahm, *Magn. Reson. Med.* **1995**, *34*, 775–776. c) B. Narasimhan, G. Pliska-Matyshak, R. Kinnard, S. Carstensen, M. A. Ritter, L. von Weymarn, P. P. N. Murthy, *Plant Physiol.* **1997**, *113*, 1385–1393. d) R. L. Kinnard, B. Narasimhan, G. Pliska-Matyshak, P. P. N. Murthy, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1995**, *210*, 549–555.
- [12] Y. H. H. Lien, T. Michaelis, R. A. Moats, B. D. Ross, *Life Sci.* **1994**, *54*, 1507–1512.
- [13] a) V. Salazar-Pereda, F. J. Martínez-Martínez, R. Contreras, A. Flores-Parra, *J. Carbohydr. Chem.* **1997**, *16*, 1479–1507. b) M. Freytag, unveröffentlicht.

- [14] a) S.-K. Chung, Y.-U. Kwon, Y.-T. Chang, K.-H. Sohn, J.-H. Shin, K.-H. Park, B.-J. Hong, I.-H. Chung, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 2577–2589. b) Y.-U. Kwon, J. Im, G. Choi, Y.-S. Kim, K. Y. Choi, S.-K. Chung, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 2981–2984.
- [15] a) W. R. Sherman, S. L. Goodwin, K. D. Gunnell, *Biochemistry* **1971**, *10*, 3491–99. b) R. Mukherjee, E. M. Axt, *Phytochemistry* **1984**, *23*, 2682–2684.
- [16] S. J. Angyal, D. C. Craig, *Carbohydr. Res.* **1994**, *263*, 149–154.
- [17] S.-K. Chung, Y.-U. Kwon, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, *9*, 2135–2140.
- [18] H. Takahashi, H. Kittaka, S. Ikegami, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2705–2716.
- [19] M. Podeschwa, O. Plettenburg, J. vom Brocke, O. Block, S. Adelt, H.-J. Altenbach, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *7*, 1958–1972.
- [20] T. Hudlicky, D. A. Entwistle, K. K. Pitzer, A. J. Thorpe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1195–1220.
- [21] K. M. Sureshan, M. S. Shashidhar, T. Praveen, T. Das, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4477–4503.
- [22] C. Husson, L. Odier, Ph. J. A. Vottéro, *Carbohydr. Res.* **1998**, *307*, 163–165. b) M. Freytag, Diplomarbeit **2000**, Universität München (LMU).
- [23] a) H. J. Koch, R. S. Stuart, *Carbohydr. Res.* **1977**, *59*, C1–C7. b) K. Sasaki, F. Balza, I. E. P. Taylor, *Carbohydr. Res.* **1987**, *166*, 171–180.
- [24] A. M. Riley, D. J. Jenkins, B. V. L. Potter, *Carbohydr. Res.* **1998**, *314*, 277–281.
- [25] a) K. C. Sen, N. R. Dhar, *Kolloid-Z.* **1923**, *33*, 187–195. b) P. Goldschmidt, E. Weingardt, W. Bachmann, *Kolloid-Z.* **1929**, *47*, 49–55. c) K. Stumpf, *Kolloid-Z.* **1937**, *78*, 193–200.
- [26] a) J.-F. Verchère, S. Chapelle, F. Xin, D. C. Crans, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 837–945. b) B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 81–149. c) D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 171–225.
- [27] G. E. Taylor, J. M. Waters, *Tetrahedron Letters* **1981**, *22*, 1277–1278.
- [28] a) J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2647–2649. b) A. Geißelmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1181–84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1119–1121.
- [29] S. J. Angyal, V. A. Pickles, *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 1695–1710.
- [30] A. Lavie, K. N. Allen, G. A. Petsko, D. Ringe, *Biochemistry* **1994**, *33*, 5469–5480.

- [31] a) K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 783–785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 743–745. b) K. Benner, P. Klüfers, M. Vogt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1088–1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1058–1062. c) M. Vogt, Dissertation **2003**, Universität München (LMU). d) Einen Überblick zur Biochemie des Siliciums gibt: R. Tacke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3197–3200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3015–3018.
- [32] a) S. D. Kinrade, E. W. Deguns, A.-M. E. Gillson, C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3713–3716. b) P. Klüfers, F. Kopp, M. Vogt, *Chem. Eur. J.*, im Druck.
- [33] a) R. Linde, Dissertation **2002**, Universität München (LMU). b) J. Ihringer, unveröffentlicht.
- [34] M. Handwerk, Dissertation **2003**, Universität München (LMU).
- [35] M. Barth, X. Kästele, P. Klüfers, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [36] a) P. Klüfers, O. Krotz, M. Oßberger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *6*, 1919–1923. b) M. Oßberger, Dissertation **2003**, Universität München (LMU).
- [37] O. Vogl, B. C. Anderson, D. M. Simons, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 204–207.
- [38] H. Fazldeen, *Aust. J. Chem.* **1982**, *35*, 2589–2592. b) S. J. Angyal, D. Greeves, L. Littlemore, *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 1561–1566.
- [39] R. D. Hancock, K. Hegetschweiler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2137–2140.
- [40] a) L. Yang, Z. Wang, Y. Zhao, W. Tian, Y. Xu, S. Weng, J. Wu, *Carbohydr. Res.* **2000**, *329*, 847–853. b) L. Yang, D. Tao, Y. Sun, X. Jin, Y. Zhao, Z. Yang, S. Weng, J. Wu, G. Xu, *J. Mol. Struct.* **2001**, *560*, 105–113.
- [41] a) K. Hegetschweiler, L. Hausherr-Primo, W. H. Koppenol, V. Gramlich, L. Odier, W. Meyer, H. Winkler, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2421–2423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2242–2243. b) K. Hegetschweiler, B. Morgenstern, J. Sander, V. Huch, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5307–5310.
- [42] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, *2. Auflage* **1995**. a) Kupferhaltige Proteine: S. 193–221. b) Eisenaufnahme, -transport und -speicherung: S. 158–178 und zitierte Literatur. c) Cobalamine und deren Reaktionen: S. 40–57. d) Nickelhaltige Enzyme: S. 179–192.
- [43] M. C. Linder, C. A. Goode, *Biochemistry of Copper*, Plenum Press, New York, **1991**.
- [44] E. Schweizer, *J. prakt. Chem.* **1857**, *72*, 109–111.
- [45] a) N. A. Hoenich, C. Woffindin, S. Stamp, S. J. Roberts, J. Turnbull, *Biomaterials* **1997**, *18*, 1299–1303. b) M. Diamantoglou, E. Richter, T. Rintelen, G. Dünweg, A. Reiche, R. Tatas, AKZO N.V., *Eur. Pat. Appl.* **1993**, EP 0550879 A1.

- [46] N. Habermann, G. Jung, M. Klaassen, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 809–814.
- [47] a) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1839–41; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1742–1744. b) P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 191–199. c) C. Gack, P. Klüfers, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1996**, *52*, 2972–2975.
- [48] a) G. Kramer, Dissertation **2003**, Universität München (LMU). b) P. Klüfers, G. Kramer, H. Piotrowski, J. Senker, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 1446–1453. c) M. Saladini, M. Candini, D. Iacopino, L. Menabue, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *292*, 189–197. d) R. J. Missavage, R. L. Belford, I. C. Paul, *J. Coord. Chem.* **1972**, *2*, 145–147.
- [49] M. Klaassen, P. Klüfers, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1994**, *50*, 686–688.
- [50] a) P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Uhlendorf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 601–608. b) R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 852–854.
- [51] a) T. Kunte, Dissertation **2002**, Universität München (LMU). b) P. Klüfers, T. Kunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 553–557.
- [52] J. Galy, A. Mosset, I. Grenthe, I. Puigdomenech, B. Sjoberg, F. Hulten, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 380–386.
- [53] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2290–2992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2119–2121.
- [54] E. Norkus, J. Vaičiūnienė, T. Vuorinen, E. Gaidamauskas, J. Reklaitis, A.-S. Jääskeläinen, D. C. Crans, *Carbohydr. Res.* **2004**, *339*, 599–605.
- [55] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [56] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, *101. Auflage* **1995**, S. 62, 1504.
- [57] M. J. Sever, J. T. Weisser, J. Monahan, S. Srinivasan, J. J. Wilker, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 454–456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 448–450.
- [58] a) P. M. Proulx-Curry, N. D. Chasteen, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 347–368. b) A. K. Powell, *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2004**, *8*, 169–194.
- [59] Eine Übersicht über oxoverbrückte Polyeisenzentren in Biologie und Chemie gibt:
S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 353–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344–361.
- [60] J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1740–1748.

- [61] a) J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1547–1554. b) K. Hegetschweiler, H. W. Schmale, H. M. Streit, W. Schneider, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3625–3627. c) A. Cornia, D. Gatteschi, K. Hegetschweiler, L. Hausherr-Primo, V. Gramlich, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4414–4419. d) A. Geißelmann, Dissertation **1998**, Universität Karlsruhe (TH).
- [62] H. Piotrowski, Dissertation **1999**, Universität Karlsruhe (TH).
- [63] M. Niederberger, F. Krumeich, K. Hegetschweiler, R. Nesper, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 78–82.
- [64] B. F. Matzanke, R. Böhnke, E. Bill, A. X. Trautwein, H. Winkler, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, *59*, 111.
- [65] J. Burger, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 801–804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 776–779.
- [66] a) S. L. Heath, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 191–192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 191–193. b) A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491–2502. c) S. L. Heath, J. M. Charnock, C. D. Garner, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 634–639.
- [67] a) D. M. Kurtz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585–606. b) J. Burger, Dissertation **1996**, Universität Karlsruhe (TH).
- [68] a) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1969**, *25*, 925–946. b) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1976**, *32*, 751–767.
- [69] a) K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179–1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153–1172. b) L. Que, A. E. True, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 97–200.
- [70] Ausgewählte Literatur zu Struktur und Funktion des OEC im Photosystem II:
a) W. F. Rüttinger, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1021–1027. b) S. Wang, M. S. Wemple, J. Yoo, K. Folting, J. C. Huffman, K. S. Hagen, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1501–1513. c) B. K. Semin, F. Parak, *FEBS Lett.* **1997**, *400*, 259–262. d) W. Rüttinger, G. C. Dismukes, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1–24. e) V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2927–2950. f) M. Zheng, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3307–3319. g) K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 765–768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 725–728. h) G. Renger, *Chem. unserer Zeit* **1994**, *28*, 118–130. i) D. M. Proserpio, R. Hoffmann, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4374–4382. j) G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Prog. Inorg. Chem.* **1989**, *37*, 99–142.
- [71] D. Marinov, Dissertation **2001**, Universität München (LMU).
- [72] G. Blank, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1973**, *29*, 1677–1683.

- [73] W. J. Cook, C. E. Bugg, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, *33*, 2248–2251.
- [74] R. A. Wood, V. J. James, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1973**, *29*, 2404–2411.
- [75] K. Benner, Dissertation **1999**, Universität Karlsruhe (TH).
- [76] J. A. Rendleman, *Carbohydr. Res.* **1972**, *21*, 235–247.
- [77] J. A. Rendleman, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1966**, *21*, 209–271.
- [78] C. T. Grainger, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1981**, *37*, 563–568.
- [79] V. Salazar-Pereda, L. Martínez-Martínez, A. Ariza-Castolo, R. Contreras, *Heteroatom Chem.* **1994**, *5*, 139–143.
- [80] J. Wiecko, W. R. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 979–983.
- [81] S. Neidle, P. R. J. Gaffney, C. B. Reese, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1998**, *54*, 1191–1192.
- [82] K. C. Kumara Swamy, S. Kumaraswamy, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1974**, *30*, 1983–1987.
- [83] a) *myo*-Inosit-2-phosphat: C. S. Yoo, G. Blank, J. Pletcher, M. Sax, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1974**, *30*, 1983–1987. b) mono-Natrium-tetra-Cyclohexylammonium-Salz des *myo*-Inosit-1,2,3-trisphosphats: I. D. Spiers, S. Freeman, C. H. Schwalbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2219–2220. c) Natriumsalz des *myo*-Inosit-hexaphosphats (Phytinsäure): G. E. Blank, J. Pletcher, M. Sax, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1975**, *31*, 2584–2592. d) *myo*-Inosit-4,6-*O*-carbonat-1,3,5-*O*-orthoformiat: S. J. Angyal, *Carbohydr. Res.* **2000**, *325*, 313–320.
- [84] a) R. van den Berg, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.* **1994**, *253*, 1–12. b) M. van Duin, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3411–3421. c) W. G. Henderson, M. J. How, G. R. Kennedy, E. F. Mooney, *Carbohydr. Res.* **1973**, *28*, 1–12. d) G. R. Kennedy, M. J. How, *Carbohydr. Res.* **1973**, *28*, 13–19. e) P. A. J. Gorin, M. Mazurek, *Carbohydr. Res.* **1973**, *27*, 325–339. f) P. A. J. Gorin, M. Mazurek, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 3277–3286.
- [85] a) A. B. Foster, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1957**, *12*, 81–115. b) S. J. Angyal, D. J. McHugh, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1423–1431. c) J. L. Frahn, J. A. Mills, *Aust. J. Chem.* **1950**, *142*, 1043–1050.
- [86] M. J. Taylor, J. A. Grigg, C. E. F. Rickard, *Polyhedron* **1992**, *11*, 889–892.
- [87] a) K. Benner, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2000**, *327*, 287–292. b) M. Bishop, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3100–3105. c) I. Zviedre, J. Svarca, V. K. Belsky, *Latv. Khim. Z.* **2000**, *1*, 107–108. d) I. Zviedre, V. Belsky, *Latv. Khim. Z.* **2003**, *1*, 87–88.

- [88] J. D. Dunitz, D. M. Hawley, D. Mikloš, D. N. J. White, Yu. Berlin, R. Marušić, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1709–1713.
- [89] T. Hemscheidt, M. P. Puglisi, L. K. Larsen, G. M. L. Patterson, R. E. Moore, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3467–3471.
- [90] H. Nakamura, Y. Iitaka, T. Kitahara, T. Okazaki, Y. Okami, *J. Antibiot.* **1977**, *31*, 714–719.
- [91] D. Schummer, D. Schomberg, H. Irschik, H. Reichenbach, G. Höfle, *Liebigs Ann.* **1996**, 965–969.
- [92] J. Böeseken, J. van Giffen, *Rec. Trav. Chim.* **1920**, *39*, 183–186.
- [93] J. Dale, *J. Chem. Soc.* **1961**, 922–930.
- [94] C. F. Bell, R. D. Beauchamp, E. L. Short, *Carbohydr. Res.* **1986**, *147*, 191–203.
- [95] K. Hegetschweiler, L. Hausherr-Primo, H. Rügger, L. Odier, R. D. Hancock, H. W. Schmale, V. Gramlich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1689–1701.
- [96] Tentative Proposals for Nomenclature of Absolute Configurations Concerned with Six-Coordinated Complexes Based on the Octahedron, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1–5.
- [97] G. Kettenbach, P. Klüfers, P. Mayer, *Macromol. Symp.* **1997**, *120*, 291–301.
- [98] K. Saalwächter, W. Burchard, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5587–5598.
- [99] P. Mayer, Dissertation **1997**, Universität Karlsruhe (TH).
- [100] K. Yamanari, M. Nakamichi, Y. Shimura, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 248–252.
- [101] a) E. Moraga, S. Bunel, C. Ibarra, A. Blasko, C. A. Bunton, *Carbohydr. Res.* **1995**, *268*, 1–15. b) A. Blasko, C. A. Bunton, E. Moraga, S. Bunel, C. Ibarra, *Carbohydr. Res.* **1995**, *278*, 315–328.
- [102] J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 359–361.
- [103] a) J. Burger, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 75–79. b) Y. Matsumoto, E. Miki, K. Mizumachi, *Chem. Lett.* **1981**, 1401–1404. c) E. Önem-Siakou, Dissertation **2003**, Universität München (LMU). d) J. Burger, Diplomarbeit **1994**, Universität Karlsruhe (TH).
- [104] W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 936–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 884–887.
- [105] a) N. Habermann, M. Klaassen, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **1993**, *241*, 9–23. b) M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1631–1634. c) M. Saladini, M. Candini, D. Iacopino, L. Menabue, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *292*, 189–197.

- [106] a) C. A. Bolos, P. C. Christidis, S. T. Triantafyllou, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2719–26.
b) D. J. Szalda, T. J. Kistenmacher, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, *33*, 865–869.
- [107] P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *6*, 1285–89.
- [108] J. Burger, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Macromol. Symp.* **1995**, *99*, 113–126.
- [109] G. Kettenbach, Rhodia Acetow GmbH, *Ger. Offen.* **2002**, DE 10109502 A1.
- [110] a) T. Liebert, T. Heinze, *Macromol. Symp.* **1998**, *130*, 271–283. b) T. Heinze, T. Liebert, P. Klüfers, F. Meister, *Cellulose* **1999**, *6*, 153–165. c) T. F. Liebert, T. J. Heinze, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 1124–1132.
- [111] a) S. Herdin, Diplomarbeit **2001**, Universität München (LMU). b) S. Herdin, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 134–139.
- [112] G. Kettenbach, Dissertation **1997**, Universität Karlsruhe (TH).
- [113] S. Herdin, Dissertation **2004**, Universität München (LMU).
- [114] T. Kunte, Diplomarbeit **1999**, Universität München (LMU).
- [115] R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844.
- [116] a) P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–18. b) P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4356–4358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4210–4212.
- [117] M. Achternbosch, P. Klüfers, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1994**, *50*, 175–178.
- [118] X. Kästle, P. Klüfers, T. Kunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2042–2044.
- [119] J. Jenkins, J. Janin, F. Rey, M. Chiadmi, H. van Tilbeurgh, I. Lasters, M. de Maeyer, D. van Belle, S. J. Wodak, M. Lauwereys, P. Stanssens, N. T. Mrabet, J. Snauwaert, G. Matthyssens, A.-M. Lambeir, *Biochemistry* **1992**, *31*, 5449–5458.
- [120] C. A. Collyer, K. Henrick, D. M. Blow, *J. Mol. Biol.* **1990**, *212*, 211–235.
- [121] E. M. Lees, H. Weigel, *J. Chromatogr.* **1964**, *16*, 360–364.
- [122] G. E. Taylor, J. M. Waters, *Tetrahedron Letters* **1981**, *22*, 1277–1278.
- [123] M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 661–668.
- [124] R. D. Hancock, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 615–621.
- [125] S. J. Angyal, *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 567–570.
- [126] a) T.-H. Kim, A. B. Holmes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2001**, 2524–2525. b) L. A. Paquette, J. Tae, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4974–4984.
- [127] A. Weissbach, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 329–330.

- [128] a) M. K. Dowd, A. D. French, P. J. Reilly, *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 327–335. b) S. J. Angyal, R. J. Hickman, *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 1279–1287. c) S. J. Angyal, D. J. McHugh, *Chem. Ind.* **1956**, 1147–1148.
- [129] a) S. J. Angyal, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* **1989**, *47*. b) S. J. Angyal, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1695–1702.
- [130] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 48–76.
- [131] W. Saenger, *Nature* **1979**, *279*, 343–344.
- [132] a) M. F. Chaplin, *Biophysical Chemistry* **2000**, *83*, 211–221. b) Q. Liu, J. W. Brady, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12276–12286. c) D. T. Warner, *Nature* **1962**, *196*, 1055–1058.
- [133] a) H. W. Lee, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4402–4404. b) M. P. Sarmah, M. S. Shashidhar, *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 999–1001.
- [134] NUTS “NMR Data Processing Program”, Version 5.097, Acorn NMR, **1995**.
- [135] D. M. Sheldrick, SHELXS-97: “A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data”, Universität Göttingen, **1997**.
- [136] A. Altomare, M. C. Burla, G. M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97: “A new Tool for Crystal Structure Determination and Refinement”, Campus Universitario, Bari, **1997**; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [137] D. M. Sheldrick, SHELXL-97: “A Program for Crystal Structures Determination”, Universität Göttingen, **1997**.
- [138] A. L. Spek, PLATON: “A Multipurpose Crystallographic Tool”, Universität Utrecht, **2002**; A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A, Suppl. C*, **1990**, *46*, 34.
- [139] K. Brandenburg, DIAMOND version 2.1c, Crystal Impact GbR, **1996–1999**.
- [140] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III version 1.0.3: “Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations”, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, **1996**; L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [141] E. Keller, SCHAKAL-99, “A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models”, Universität Freiburg, **1999**.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, die rasche Korrektur der Arbeit, die gute Atmosphäre und den gewährten wissenschaftlichen Freiraum.

Den Mitarbeitern der Röntgenabteilung Dr. Peter Mayer, Dr. Holger Piotrowski, Dr. Martin Vogt, Dr. Gernot Kramer, Dr. Sven Herdin, Andreas Ibl, Sandra Albrecht, Florian Kopp und Michael Barth danke ich für die Geduld und ihre Bemühungen beim Aufsetzen kleiner und kleinster Kristalle und zur Beantwortung vieler „Frachen“ rund ums Lösen der Strukturen.

Für das Messen zahlreicher NMR-Spektren und aller weiterer Analytik danke ich allen Angestellten des Instituts für eine gute Zusammenarbeit und ihre Freundlichkeit bei diversen Problemlösungen.

Mein Dank für einen reibungslosen Ablauf aller Formalitäten und Vertrags- sowie Urlaubsangelegenheiten und für eine gute Arbeitskreisorganisation gilt Frau Singer-Schülmers – selbstverständlich auch für ihre hochgeschätzten Kochkünste – und Frau Lida Holowatyj-den Toom.

Christine Neumann danke ich für ihre unermüdliche Unterstützung und ihren Einsatz im Laboralltag von der ersten Stunde an und für die angenehme Zusammenarbeit bei der Ligand-synthesenoptimierung beim *neo*-Inosit.

Bei meinem Laborkollegen Xaver Kästele bedanke ich mich für eine angenehm ruhige und immer freundliche Atmosphäre im Labor, dafür, dass zumindest eine Hälfte des Labors perfekt sauber gehalten wurde und dass er als Nachsicht übender Laborkollege manch inspirierendes Chaos übersehen hat. Auch allen anderen, die mehr oder weniger offiziell und von unterschiedlicher, aber leider immer relativ kurzer Dauer ihren „Stammplatz“ im Raum D2.062 hatten, gilt mein Dank für eine angenehme Arbeitsatmosphäre.

Alle, die ich mit vielen Fragen speziell zu Computerproblemen beschäftigt habe, mögen mir meine Unbeholfenheit nicht nachtragen; ich dank Euch für eure Geduld und Nachsicht. Besonderer Dank gilt den Administratoren Michael Bootz und Thomas Hoffmann, die mir den „guten Tipp“ mitgegeben haben, mich immer freundlich ihnen gegenüber zu verhalten. Sie haben mich Gott sei Dank nie im Stich gelassen und waren auch bei ausgefalleneren Problemen und Fragen stets um Abhilfe und Beantwortung bemüht. Für seine unglaubliche Geduld und Hilfe möchte ich im Besonderen Sven Herdin danken, der das „Glück“ hatte, kurz vor mir zu promovieren. Mein Dank gilt auch den schnellen und/oder gründlichen Vorkorrigenten dieses Werkes, namentlich Michael Bootz und Martin Handwerk. Martin Vogt danke ich für die „Synthese“ von Natrium-*scyllo*-Inositolato-diborat, der damit den unabhängigen Beweis erbrachte, dass es nicht nur mir gelingt, Bor aus Glasgefäßen zu lösen und zu kristallisieren. Allen, die derzeit an der Kristallisationsbereitschaft ihrer Verbindungen verzweifeln wünsche ich jede Menge Highlight-Strukturen, besonders aber Stance (Constance Vogler), damit ich sie deswegen nicht noch mal zum ... bringe.

Tom Hoffmanns legendäre Kochkünste – natürlich auch die von Michi Bootz und allen anderen Köchen – gebührend zu loben, übersteigt den Rahmen einer Danksagung. Einfach nur Danke dafür – auch allen Helfern für das Doktorfeier-Essen und Flo (Florian Kopp) fürs Getränke organisieren.

Bei allen Kaffeeküchenbenutzern bedanke ich mich für viele angenehme Stunden „nach dem Essen“ und für etliche Trainingseinheiten für die Lachmuskeln besonders bei Dani (Danira Marinov) und Stance (Constance Vogler) – und bei Christine Neumann dafür, dass sie immer wieder den Kampf mit dem Chaos oder dem Wasser aufgenommen hat. Man verzeihe mir an dieser Stelle die eine oder andere nicht ganz so ernst gemeinte Äußerung über nordbayerische, mitteldeutsche, norddeutsche oder sonst wo lebende Mitmenschen, die von den Mitarbeitern hier eh meist positiv widerlegt wurden – und hat hoffentlich Milde walten lassen beim Doktorhut!

Einige Gespräche und der eine oder andere verbale A...tritt, doch endlich ernsthaft mit dem Zusammenschreiben anzufangen waren nötig, damit das Projekt Doktorarbeit endlich zu einem hoffentlich guten Ende kommen konnte. Dafür möchte ich den entsprechenden Kollegen danken – wirklich! Die Diskussionen mit Evgenia Önem-Siakou über „unser Projekt“, das Verhalten griechischer Männer im Altertum und die Mann-Frau-Problematik haben mich an argumentative Grenzen geführt. Deine „Danksagung“ hat mir dann endgültig bewiesen, dass es für die Katz’ ist, dich von einer anderen als deiner Meinung zu überzeugen!

Allen Mitarbeitern und Kollegen danke ich für das unkomplizierte und gute Klima im Arbeitskreis. Eine Aufzählung der Namen aller hätte wohl unausweichlich zur Folge, dass irgendjemand unabsichtlich vergessen wird. Da ich nicht will, dass mir irgendjemand auf ewig böse ist, will ich hiermit meinen Dank an alle für eine schöne gemeinsame Zeit aussprechen. Unvergesslich wird so manch gemeinsame Aktion wie die Schifahrten, die Wiesn-Besuche oder die Ausflüge mit anschließendem Beisammensein/Grillen in Penzberg sein.

Den Mitassistenten im Praktikum, allen voran Thomas Kunte, aber auch der PC-Fraktion Dr. Peter Zehetmayer, Dr. Thomas Ruppert, Alex Darga, Sebastian Bauer sowie einigen Kurzzeit-Mitassis danke ich für unproblematische Zusammenarbeit und das Einvernehmen in (fast) allen Fragen zum Praktikum.

Meinen F-Praktikanten danke ich für ihr Interesse und ihre Arbeitsbereitschaft, die mich aus dem einen oder anderen strukturellen Tief geholt haben und eine gute Zusammenarbeit. Barbara Fieres danke ich besonders für die interessantesten und bis zum Ende dieser Arbeit am schwersten zu lösenden Kristallstrukturen und für wunderbare Gespräche über Gott und die Welt – und natürlich für die unvergessliche „Führerschein-Nachfrage“. Bei Sabine Hirth möchte ich mich bedanken für ihren Eifer, die hervorragenden und zahlreichen Kuchen und Torten sowie die Tatsache, dass sie mich mit den ersten gut lösbaren und nicht fehlgeordneten heteroleptischen Komplexen wesentlich aus der Frustrationsphase mit nicht komplexieren oder kristallisieren wollenden homoleptischen Komplexen führte. Robert Born sei mein Dank ausgesprochen für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und einen perfekten F-Bericht – was mir

zum Teil erst beim Zusammenschreiben so richtig bewusst wurde. Und irgendwann gehen wir dann mal auf ein Bier ... – versprochen. Armin Pfreintner danke ich für seine gute Arbeit, die leider nicht mit Strukturen gesegnet war – die kleinen Kristalle waren leider irgendwie nie mess- oder lösbar. Und jetzt hab ich dann auch viel Zeit für den erwarteten F-Bericht. Mein Dank gilt auch für den Großteil der Praktikanten, die bei mir ein- und ausgingen – und exzessiv *scyllo*-Inosit kochten – oder die ich bei deren ersten Schritten im harten und unerbittlichen Laboralltag anleiten durfte. Unvergessen bleibt dabei so manches Saalfest.

... und sollte ich doch jemand immens Wichtigen vergessen haben, namentlich zu erwähnen, verzeih er/sie mir! Er/Sie möge sich bei der Doktorfeier sein Wort vertrauensvoll an mich wenden oder für immer Schweigen.

Meinen Eltern gilt mein besonderer Dank. Ausdrücklich danke ich ihnen dafür, dass ich mich in den vergangenen anstrengenden Monaten auf meine Doktorarbeit konzentrieren konnte, weil sie mich von lästigen Alltagsproblemen weitgehend befreit haben und so zu einem guten Ende der Promotion nicht unwesentlich beigetragen haben. Danke.

Allen Freunden, Kameraden und Bekannten sei zum Schluss die Warnung ausgesprochen, dass die Zeit der Ruhe nun vorbei ist – ich bin jetzt wieder zurück im Leben! Der Berg und as Radl rufen schon. *Heast as ned?*

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Martin Freytag
Geburtstag: 20. Juli 1972
Geburtsort: München-Pasing
Eltern: Gregor Freytag
Irmgard Freytag, geb. Hälterlein

Schulausbildung

09/1979–07/1983 Grund- und Teilhauptschule Planegg
09/1983–07/1992 Feodor-Lynen-Gymnasium Planegg
07/1992 Abitur

Wehr-/Zivildienst

09/1991–09/1998 freigestellt durch Dienst im Zivil-/Katastrophenschutz bei der Freiwilligen Feuerwehr Planegg

Studium

11/1992–07/1995 Grundstudium im Fach Chemie (Dipl.) an der Universität München
07/1995 Diplom-Vorprüfung
08/1995–03/2000 Hauptstudium im Fach Chemie (Dipl.) an der Universität München
Nebenfach: Lebensmittelchemie
07/1999 Diplom-Hauptprüfung
09/1999–03/2000 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers, Thema: *scyllo*-Inosit-Komplexe (Ligandsynthese, NMR-Untersuchungen, Röntgenstrukturanalyse)
03/2000 Abschluß: Diplom-Chemiker
ab 05/2000 Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers

Berufstätigkeit

03/1999–04/2000 Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München
ab 05/2000 Wissenschaftlicher Angestellter am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München