

Synthese und Untersuchung  
von Koordinationsverbindungen  
des *cis*-Inosit und alkylierter Derivate

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlichen-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von

**Barbara Kutzky**

Saarbrücken

2009

Tag des Kolloquiums: 03.09.2009  
Dekan: Prof. Dr.-Ing. S. Diebels  
Berichterstatter: Prof. Dr. K. Hegetschweiler  
Prof. Dr. H. P. Beck

# *Ich danke...*

Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler für die interessante Themenstellung, die freundliche Betreuung während der Arbeit und seine ständige Diskussionsbereitschaft,

Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler und Prof. Jean-Luc Popot für die Möglichkeit am IMPS Projekt teilnehmen zu können und die finanzielle Unterstützung,

Dr. Volker Huch für das Sammeln der Kristallstrukturdaten, seine Hilfe bei der Strukturlösung und seine Geduld mit besonders kleinen Nadeln,

Dr. Iris Oppel für die Röntgenstrukturanalyse einiger Kristalle,

Christian Neis, Dr. Stefan Stucky für das Lösen von Kristallstrukturen,

Dr. Mathias Großer für die Durchführung der massenspektrometrischen Analysen,

Anton Zaschka für das Messen der CHN-Analysen, für das Bereitstellen von *cis*-Inosit und seine zahlreichen Tipps und Hilfe in allen Lebenslagen,

Dr. Jochen Huppert, Dr. Bernd Morgenstern und Dr. Stefan Stucky für die kritische Durchsicht des Manuskripts,

Dr. Bernd Morgenstern, Christian Neis und Dr. Stefan Stucky für ihre Hilfe und die anregenden Diskussionen über theoretische, praktische und arbeitsbezogene Themen,

Martin Becker, Sergej Gisbrecht, Anna Goldammer, Dr. Jochen Huppert, Nadine Koch, Silvia Lauria, Günter Merten, Dr. Bernd Morgenstern, Christian Neis, Dr. Thorsten Riebold, Thomas Schweitzer, Dr. Stefan Stucky, Beate Tiefenbrunner, Sabine Wilbrand, Mandy Wild und Anton Zaschka für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit,

meiner Familie, ohne deren Unterstützung ich dies nicht erreichen könnte.

*Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Artikeln veröffentlicht:*

**Synthesis and characterization of vanadium(IV) complexes with *cis*-inositol in aqueous solution and in the solid-state.**

Morgenstern, B.; Kutzky, B.; Neis, C.; Stucky, S.; Hegetschweiler, K.; Garribba, E.; Micera, G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3903-3915.

**Crystal structure of *cis*-inositol-1,3,5-orthoethanoate,  $C_8H_{12}O_6$ .**

Kutzky, B.; Neis, C.; Hegetschweiler, K. *Z. Krist.-New Cryst. Struct.* **2008**, *223*, 359.

**Crystal structure of *cis*-inositol-1,3,5-orthobenzoate hemihydrate,  
 $C_{13}H_{14}O_6 \cdot 0.5H_2O$ .**

Kutzky, B.; Neis, C.; Hegetschweiler, K. *Z. Krist.-New Cryst. Struct.* **2008**, *223*, 361.

**Crystal structure of tri-O-methyl-*cis*-inositol-1,3,5-orthobenzoate hemihydrate,  
 $C_{16}H_{20}O_6 \cdot 0.5H_2O$ .**

Kutzky, B.; Neis, C.; Hegetschweiler, K. *Z. Krist.-New Cryst. Struct.* **2008**, *223*, 352.

**Crystal structure of tri-O-propyl-*cis*-inositol-1,3,5-orthobenzoate,  $C_{22}H_{32}O_6$ .**

Kutzky, B.; Neis, C.; Hegetschweiler, K. *Z. Krist.-New Cryst. Struct.* **2008**, *223*, 363.

**Crystal structure of 1,3,5-tri-O-methyl-*cis*-inositol-2-benzoate,  $C_{16}H_{22}O_7$ .**

Kutzky, B.; Neis, C.; Hegetschweiler, K. *Z. Krist.-New Cryst. Struct.* **2008**, *223*, 367.

**Crystal structure of *cis*-inositol-monobenzoate,  $C_{13}H_{16}O_7$ .**

Kutzky, B.; Neis, C.; Hegetschweiler, K. *Z. Krist.-New Cryst. Struct.* **2008**, *223*, 365.

## Abkürzungsverzeichnis:

ax	axial
äq	Äquivalent
COSY	Correlated Spectroscopy
CSD	Cambridge Structural Database
CV	Konusspannung (cone voltage)
$\delta$	chemische Verschiebung [ppm]
d. Th.	der Theorie
$\varepsilon$	molare Extinktion [ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]
eq	äquatorial
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
ESI	Elektrosprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
HMDE	Quecksilbertropfelektrode (Hanging Mercury Drop Electrode)
HV	Hochvakuum
$r_{eff}$	effektiver Ionenradius
KZ	Koordinationszahl
$\lambda$	Wellenlänge [nm]
LFSE	Ligandenfeldstabilisierungsenergie
LM	Lösungsmittel
M	Metallzentrum oder mol/l oder Molare Masse [g/mol]
NHE	Normalwasserstoffelektrode (Normal Hydrogen Elektrode)
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
ORTEP	Oakridge Thermal Ellipsoid Plot
$\phi$	Aufweitungswinkel (gemittelt: $\bar{\phi}$ )
Redox	Reduktion/Oxidation
$\theta$	Twistwinkel
UV/Vis	Ultraviolet/Visible
v	Scan- bzw. Vorschubgeschwindigkeit
z.B.	zum Beispiel

**Liganden:**

ino	<i>cis</i> -Inosit
ox	Oxalat
tach	all- <i>cis</i> -1,3,5-Triaminocyclohexan
taino	1,3,5-Triacetamido-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit
taci	1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit
tbsci	1,3,5-Tris(benzylamino)-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit
tdci	1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(dimethylamino)- <i>cis</i> -inosit
thbca	all- <i>cis</i> -2,4,6-Trimethoxy- <i>N</i> <sup>1</sup> , <i>N</i> <sup>2</sup> , <i>N</i> <sup>3</sup> -tris(2-hydroxybenzyl)-1,3,5-cyclohexantriamin
tmci	1,3,5-Tri-O-methyl- <i>cis</i> -inosit
tpci	1,3,5-Tri-O-propyl- <i>cis</i> -inosit

**Chemikalien:**

ACN	Acetonitril
DMSO	Dimethylsulfoxid
MeOH	Methanol
TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
p-ToSO	<i>para</i> -Toluolsulfonat
TFA	Trifluoressigsäure
TfO	Trifluormethansulfonat
THF	Tetrahydrofuran
TMPS	3-(Trimethylsilyl)-propionsäure
TMS	Tetramethylsilan

*Inhaltsverzeichnis:*

**I. Zusammenfassung**

**II. Abstract**

<b>1. Einführung .....</b>	<b>1</b>
1.1. Allgemeines zu Inositen.....	1
1.2. Das Isomer <i>cis</i> -Inosit .....	4
1.2.1. Synthese .....	4
1.2.2. <i>cis</i> -Inosit als Komplexbildner.....	5
1.3. Synthese neuer Liganden durch Derivatisierung .....	8
1.4. Stand der Forschung .....	10
1.5. Zielsetzung dieser Arbeit .....	11
<b>2. Resultate und Diskussion.....</b>	<b>12</b>
2.1. Synthese und Charakterisierung neuer <i>cis</i> -Inosit-Derivate.....	12
2.1.1. Syntheseroute .....	12
2.1.2. Charakterisierung der <i>cis</i> -Inosit-Derivate .....	15
2.1.2.1. <i>cis</i> -Inosit-1,3,5-orthoacetat.....	15
2.1.2.2. <i>cis</i> -Inosit-1,3,5-orthobenzoat <b>1</b> .....	16
2.1.2.3. Tri-O-methyl- <i>cis</i> -inosit-1,3,5-orthobenzoat <b>2</b> .....	17
2.1.2.4. Tri-O-propyl- <i>cis</i> -inosit-1,3,5-orthobenzoat <b>3</b> .....	18
2.1.2.5. 1,3,5-Tri-O-methyl- <i>cis</i> -inosit-2-benzoat <b>4</b> .....	19
2.1.2.6. 1,3,5-Tri-O-propyl- <i>cis</i> -inosit-2-benzoat <b>5</b> .....	21
2.1.3. Der Ligand 1,3,5-Tri-O-methyl- <i>cis</i> -inosit, tmci ( <b>6</b> ).....	21
2.1.3.1. Eigenschaften von tmci in Lösung .....	21
2.1.3.2. Der Ligand tmci im Festkörper .....	24
2.1.3.3. Komplexbildung mit tmci .....	26

2.1.4.	Der Ligand 1,3,5-Tri-O-propyl- <i>cis</i> -inosit, tpci ( <b>7</b> ).....	27
2.1.5.	Syntheseversuche zur Verknüpfung von <i>cis</i> -Inosit.....	28
2.1.5.1.	<i>cis</i> -Inosit-benzoat .....	29
2.1.6.	Aufweitungswinkel $\varphi$ im <i>cis</i> -Inosit-Grundkörper .....	33
2.1.7.	Stabilität von <i>cis</i> -Inosit im basischen Medium .....	36
2.2.	Koordinationsverbindungen von <i>cis</i> -Inosit, tmci und tpci .....	38
2.2.1.	Beschreibung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie .....	38
2.2.2.	Verbindungen der Struktur $[K_2(\text{ino})_2][M^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2] \cdot 4H_2O$ .....	40
2.2.2.1.	Synthese von Komplexen der Struktur $[K_2(\text{ino})_2][M^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2] \cdot 4H_2O$ .....	41
2.2.2.2.	Die Festkörperstruktur von $[K_2(\text{ino})_2][M^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2] \cdot 4H_2O$ .....	44
2.2.2.3.	Syntheseversuche mit Hafnium, Zirkonium, Scandium und Platin .....	49
2.2.3.	Kristallstruktur von $Rb[\text{Sb}(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 3H_2O$ .....	49
2.2.4.	Verbindungen des Blei(II) mit <i>cis</i> -Inosit und tmci.....	52
2.2.4.1.	Synthese und Struktur von $Pb_3(\text{inoH}_{-3})_2 \cdot 2.25H_2O$ .....	52
2.2.4.2.	Synthese und Struktur von $[\text{Pb}_3(\text{tmciH}_{-3})(\text{tmciH}_{-2})]\text{NO}_3 \cdot 3H_2O$ .....	58
2.2.5.	Potentiometrische und elektrochemische Untersuchungen der Komplexbildung von tmci mit Vanadium(IV).....	62
2.2.6.	Kristallstruktur von $[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tmciH}_{-3})_2]$ .....	71
2.2.7.	Kristallstruktur von $K_2[\text{Mn}(\text{inoH}_{-3})_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2] \cdot 4H_2O$ .....	76
2.2.8.	Synthese mononuklearer Eisen(III) Komplexe mit ino und tmci .....	82
2.2.8.1.	Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{tmci})\text{Cl}_3]$ .....	84
2.2.8.2.	Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{tmci})(\text{tmciH}_{-1})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{tmci}$ .....	85
2.2.9.	Kristallstrukturen von $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]\text{NO}_3 \cdot 2H_2O$ und $[\text{Co}(\text{tmci})_2](\text{NO}_3)_2$ .....	88
2.2.10.	Komplexbildung von Nickel(II) mit <i>cis</i> -Inosit, Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]\text{CO}_3 \cdot 3H_2O$ .....	95
2.2.11.	Kristallstruktur von $Cs_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_{-3})_3] \cdot 9.5H_2O$ .....	101

2.2.12. Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ .....	108
2.2.13. Untersuchungen zur Komplexbildung von <i>cis</i> -Inosit, tmci und tpc mit Lanthan, Neodym und Europium.....	113
2.2.13.1. Kristallstruktur von $[\text{Nd(tmci)}_4][\text{Nd}(\text{NO}_3)_6] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ .....	114
2.2.13.2. Massenspektrometrische Untersuchungen der Lanthanidkomplexe .....	121
2.2.14. Syntheseversuche von Bismut(III) und Kupfer(II) Komplexen .....	128
2.3. Zusammenfassende Diskussion.....	129
2.3.1. Komplexbildende Eigenschaften von <i>cis</i> -Inosit und Derivaten .....	129
2.3.1.1. Verzerrung des Ligandgerüstes .....	131
2.3.2. Koordinationsverbindungen von <i>cis</i> -Inosit und tmci im Festkörper..	132
<b>3. Experimenteller Teil .....</b>	<b>134</b>
3.1. Verwendete Chemikalien, Analytik .....	134
3.2. Synthese der organischen Verbindungen.....	137
3.3. Synthese der Komplexverbindungen.....	144
<b>A Kristallographischer Anhang .....</b>	<b>154</b>
<b>B Literaturverzeichnis .....</b>	<b>200</b>

## I. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals die Liganden 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit (tmci) und 1,3,5-Tri-O-propyl-*cis*-inosit (tpci) durch selektive Alkylierung von *cis*-Inosit (ino) hergestellt. Die Konformation von tmci, tpcı sowie der Zwischenprodukte der Synthesen wurde in Lösung mittels NMR-Spektroskopie ermittelt. Die Struktur von tmci und einiger Derivate von ino wurden im festen Zustand durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Das elektrochemische Verhalten von ino wurde im basischen Milieu mittels Cyclovoltammetrie untersucht.

Es wurden Komplexe von ino mit Al(III), Ga(III), Ge(IV), Sn(IV), Ti(IV), Mn(IV), Ru(IV), Os(IV), Sb(V), Co(II), Ni(II), Pb(II), Mo(VI) und Nb(V) synthetisiert und ihre Festkörperstrukturen aufgeklärt. Mit tmci wurden Verbindungen von Co(II), Pb(II), V(V), Fe(III) und Nd(III) hergestellt und im Festkörper untersucht.

Bis auf wenige Ausnahmen werden die Zentralkationen mit Ionenradien unter 0.8 Å über den triaxialen Modus und größere Kationen bevorzugt über den side-on Modus der Liganden koordiniert.

Die Strukturen von  $Pb_3(\text{inoH}_3)_2$  und  $K_2[\text{Mn}(\text{inoH}_3)_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2]$  zeigen einen supramolekularen Aufbau, im Festkörper von  $Cs_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_3)_3]$  bildet sich ein achtkerniger Niob-Cluster.

Das  $\text{VO}^{2+}$ -tmci System wurde mittels potentiometrischer Titration und Cyclovoltammetrie charakterisiert.

Mit den Seltenerdmetalle Lanthan, Neodym und Europium wurden mehrere kristalline Verbindungen mit ino, tmci und tpcı hergestellt und massenspektrometrisch untersucht.

## II. Abstract

In the present work the new ligands 1,3,5-tri-O-methyl-*cis*-inositol (tmci) and 1,3,5-tri-O-propyl-*cis*-inositol (tpci) have been synthesized by selective alkylation of *cis*-inositol (ino). The conformation of the ligands and intermediates in solution were studied by NMR-spectroscopy. The solid state structures of tmci and some ino derivatives were determined by X-ray crystal structure analysis.

Electrochemical examinations of ino were carried out in alkaline solution by cyclovoltammetric measurements.

With the ligand ino, complexes of Al(III), Ga(III), Ge(IV), Sn(IV), Ti(IV), Mn(IV), Ru(IV), Os(IV), Sb(V), Co(II), Ni(II), Pb(II), Mo(VI) and Nb(V) were synthesized and analysed in the solid state. Complexes of tmci with the cations Co(II), Pb(II), V(V), Fe(III) and Nd(III) were prepared and also studied by X-ray crystal structure analysis. Most of the cations with ionic radii less than 0.8 Å prefer binding via the triaxial coordination site, whereas larger cations favor the side-on coordination mode.

The structures of  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2$  and  $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{inoH}_3)_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2]$  exhibit supramolecular assembling; in the solid state the complex  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_3)_3]$  consists of a octanuclear Niob(V) cluster.

The  $\text{VO}^{2+}$ -tmci system was studied by potentiometric and cyclovoltammetric methods.

Several compounds of the rare earth metals Lanthanum, Neodym and Europium with ino, tmci and tpci were prepared and analysed by mass spectrometry.

# 1. Einführung

## 1.1. Allgemeines zu Inositen

Inosite gehören als 1,2,3,4,5,6-Cyclohexanhexaole zur Stoffgruppe der Cyclite. Sie entsprechen der allgemeinen Summenformel  $C_n(H_2O)_n$ , sind formal also aus gleichen Teilen Kohlenstoff und Wasser aufgebaut. Im Unterschied zu den Sacchariden weisen sie jedoch keine Aldehyd- oder Ketogruppe auf und zählen daher nicht zu den Zuckern. Man unterscheidet neun verschiedene Inosite, die sich in der *cis-trans*-Stellung der Hydroxygruppen unterscheiden. Unter diesen in Abbildung 1.1 dargestellten Isomeren besitzt das *myo*-Inosit die höchste biochemische Relevanz. Es wurden bereits mehr als 30 verschiedene *myo*-Inosit-Phosphate in pflanzlichen und tierischen Zelltypen identifiziert<sup>[1]</sup>. So ist zum Beispiel *myo*-Inosit-1,4,5-trisphosphat als sekundärer Botenstoff an der Regulation der intrazellulären Calciumionenkonzentration beteiligt<sup>[2]</sup>.

Da Inosite für ihre geringe Molekülgröße eine verhältnismäßig hohe Anzahl funktioneller Gruppen besitzen, stellen sie für Koordinationschemiker interessante Forschungsobjekte dar. Sie unterscheiden sich von acyclischen Polyalkoholen durch ihr starres Cyclohexangrundgerüst, das ausschließlich eine faciale Koordination an Metallzentren erlaubt und die Zähligkeit auf maximal tridentat beschränkt. Die energetisch günstigste Konformation der Inosite ist in wässriger Lösung die Sesselform mit höchstmöglicher Anzahl äquatorial angeordneter Hydroxygruppen. Diese Form kann durch Sesselinversion des Cyclohexangerüstes in das entsprechende Konformationsisomer überführt werden. Dabei werden axial stehende Substituenten in die äquatoriale Position gebracht und umgekehrt. In Lösung bildet sich ein Konformerengleichgewicht aus, dessen Lage vom Lösemittel, der Temperatur und eventuellen Komplexbildungsreaktionen abhängig ist.

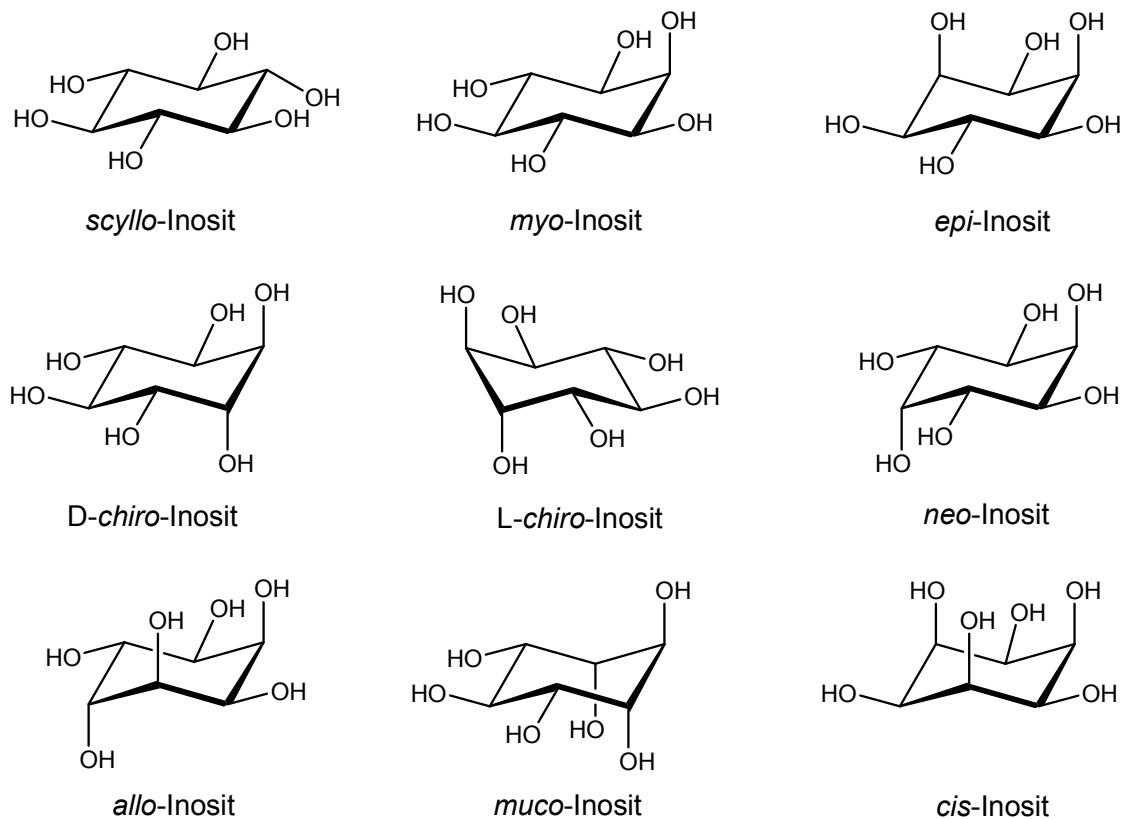


Abbildung 1.1: Die neun Konstitutionsisomere von Inositol in Sesselkonformation mit höchstmöglicher Anzahl äquatorial angeordneter Hydroxygruppen.

Berücksichtigt man bei der Aufzählung der Inositol-Isomere die beiden unterschiedlichen Sesselformen der Konstitutionsisomere, so erweitert sich die Menge um die unterscheidbaren Konformere.

Bei genauerer Betrachtung der Symmetrien der in Abbildung 1.1 dargestellten Inosite fällt auf, dass es neben den beiden chiralen *chiro*-Inositen ein weiteres Isomer mit  $C_1$ -Symmetrie gibt, für das ebenfalls ein Spiegelbild existieren sollte, das *allo*-Inosit. Wie in Abbildung 1.2 gezeigt, entspricht das Spiegelbild des *allo*-Inosit seinem Konformationsisomer, sodass es in den üblichen Darstellungen nicht als Enantiomerenpaar aufgeführt wird. Bei Sesselinversion von *muco*- und *cis*-Inositol entstehen jeweils keine neuen Konformere, da die ursprüngliche Konformation erhalten bleibt. Also ergeben sich einschließlich aller Konformere und Enantiomerenpaare 16 unterschiedliche Formen des Inositol.

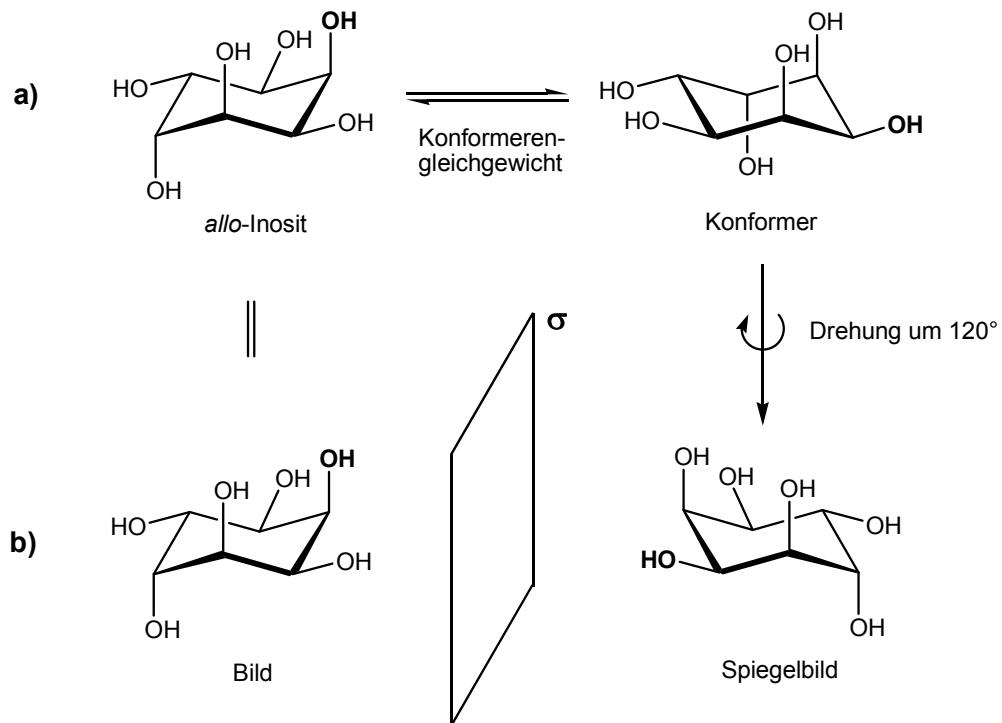


Abbildung 1.2: a) Sesselinversion am Beispiel von *allo*-Inositol.  
b) Das Konformationsisomer des *allo*-Inositol ist dem Spiegelbild identisch.

Ändert sich mit der Sesselinversion die Stellung der OH-Gruppen zueinander, beeinflusst das auch die koordinativen Eigenschaften. Für eine vielseitige Koordinationschemie ist eine günstige Anordnung der Hydroxygruppen erforderlich, sodass mehrere, möglichst mehrzähnige Koordinationsmodi gebildet werden. Des Weiteren spielt die Lage des Konformerengleichgewichts eine wichtige Rolle. Muss der Ligand für die Komplexbildung erst zur energetisch ungünstigeren Form umklappen, führt dies zu einer herabgesetzten Stabilität der entstehenden Komplexe. Unter diesen Aspekten ist besonders das all-*cis*-Isomer als Ligand geeignet.

## 1.2. Das Isomer *cis*-Inosit

### 1.2.1. Synthese

Die Erforschung dieses Chelatliganden wurde durch das Fehlen einer effizienten Syntheseroute lange verzögert. Dem stetigen Interesse von S. J. Angyal et al. an diesem Isomer und seinen koordinationschemischen Eigenschaften ist es zu verdanken, dass neue Synthesewege gesucht und diese optimiert wurden. Dabei verfolgte man besonders zwei Strategien: die Hydrierung ungesättigter Vorstufen an Metallkatalysatoren sowie die Isomerisierung zugänglicherer Inosite. Im Jahr 1948 gelangen Anderson et al. erstmals die Darstellung von *cis*-Inosit durch Hydrierung von Tetrahydroxychinon über Raney-Nickel bei hohem Druck<sup>[3]</sup>. Es konnte aber erst 1955 als Isomer mit *all-cis*-Konfiguration von Angyal et al. identifiziert werden<sup>[4]</sup>. Der Syntheseweg über die Hydrierung war aufgrund der geringen Stereoselektivität der Reaktion und der anspruchsvollen Trennung des Produktgemisches noch wenig effizient. Als „praktikabel“ wurde 1971 eine Synthese über acht Stufen ausgehend von *myo*-Inosit über *epi*-Inosit vorgeschlagen<sup>[5]</sup>. Dieser Weg über die Isomerisierung ist jedoch wegen des schwierigen ersten Syntheseschrittes mühsam und erzielt nur geringe Gesamtausbeuten. 1979 gelang Angyal eine elegante Trennung der Hydrierungsprodukte unter Ausnutzung der unterschiedlichen Stabilitäten ihrer Calciumkomplexe<sup>[6]</sup>. Schließlich wurde 1995 eine „einfache“ Synthese<sup>[7]</sup> vorgestellt, die eine verbesserte Hydrierung mit der optimierten Auf trennung verbindet. Wenig später veröffentlichten Takahashi et al. ausgehend von einem Glucosederivat eine siebenstufige Route<sup>[8,9]</sup>, deren Schlüsselreaktion eine Umlagerung der Pyranose-Einheit nach dem Ferrier-Mechanismus darstellt.

Für die vorliegende Arbeit wurde *cis*-Inosit nach der Methode von Angyal<sup>[7]</sup> durch katalytische Hydrierung von Tetrahydroxychinon an Palladium synthetisiert. Die Auf trennung des Produktgemisches, das verschiedene Inosite, Inososen, Quercitole, Cyclohexantetrole und -triole enthalten kann, wurde an einer mit Calciumchlorid konditionierten Kationenaustauschersäule durch Elution mit Wasser durchgeführt. Auf diese Weise werden die unterschiedlich starken Wechselwirkungen der Syntheseprodukte mit den am Harz gebundenen Calciumionen ausgenutzt. Da *cis*-

Inosit den stabilsten Calciumkomplex bildet, erfährt es die stärkste Retention und kann als letztes Isomer in reiner Form eluiert werden. Auch die beiden Isomere *myo*- und *scylo*-Inositol konnten auf diese Weise aus dem Produktgemisch isoliert werden<sup>[10]</sup>. Wie in der Literatur angegeben, wird auf dieser Syntheseroute eine durchschnittliche Ausbeute von 30% für *cis*-Inosit erzielt. Sie ist somit geeignet, um ausreichende Mengen für komplexchemische Untersuchungen herzustellen.

### 1.2.2. *cis*-Inosit als Komplexbildner

*cis*-Inosit (ino) besitzt strukturelle Eigenschaften, die es als Ligand unter den anderen Isomeren hervorheben. Durch die all-*cis*-Stellung der Hydroxygruppen kann es als einziges Isomer gleichzeitig eine triaxiale Koordinationsnische oder bis zu drei side-on-Koordinationsstellen bereitstellen (siehe Abbildung 1.3b). Diese Modi sind darüberhinaus unabhängig vom Konformerengleichgewicht permanent verfügbar, da die Konformere der Sesselinversion, wie in Abbildung 1.3a gezeigt, identisch sind. Der Ligand weist daher eine günstige Vororientierung für die Komplexbildung auf.

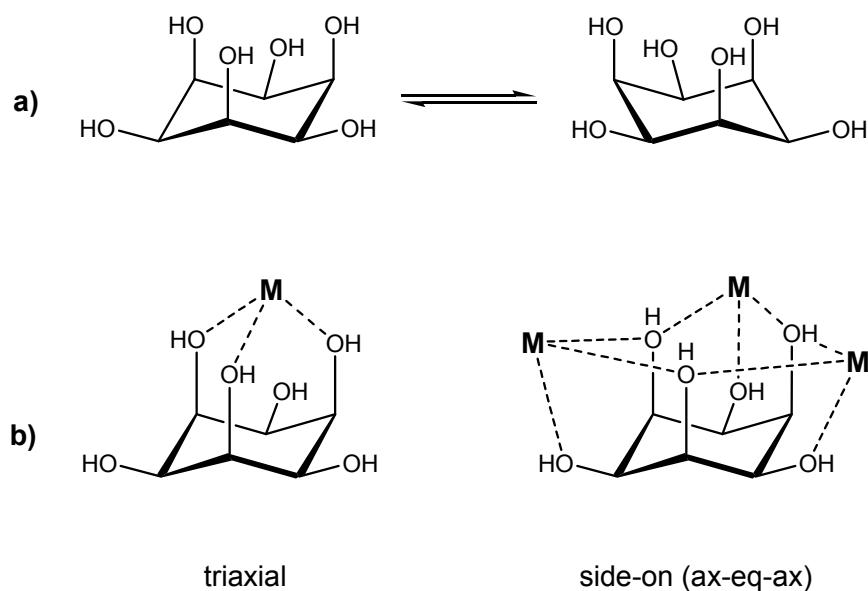


Abbildung 1.3: a) Konformerengleichgewicht von *cis*-Inosit, b) Koordinationsmodi von *cis*-Inosit.

Die Vielseitigkeit von ino beruht auf der unterschiedlichen Kavität der beiden Koordinationsmodi. Während sich bei triaxialer Koordination drei Chelatsechsringe ausbilden, erfolgt die Bindung bei der side-on-Koordination über zwei Fünfringe und

einen Sechsring. Bei der Untersuchung verschiedener Metall-Kohlenhydrat-Komplexe konnte gezeigt werden, dass Metalle in Abhängigkeit vom Ionenradius bestimmte Koordinationsmuster bevorzugen<sup>[11,12]</sup>. Metallkationen mit einem Radius größer als 0.8 Å, wie beispielsweise Blei(II) oder Bismut(III), werden eher über die ax-eq-ax angeordneten Hydroxyfunktionen koordiniert, wohingegen Kationen, deren Radien zwischen 0.8 Å und 0.6 Å liegen über die triaxial stehenden Donoren gebunden werden. Diese experimentellen Beobachtungen konnten anhand von molecular-modeling Berechnungen für *cis*-Inosit untermauert werden<sup>[13,14]</sup>. Diese belegen, dass für kleinere Kationen die Ausbildung von Chelatsechsringen und für größere die Ausbildung fünfgliedriger Ringe die geringsten Ringspannungen verursacht. *cis*-Inosit sollte daher ein sehr vielseitiger Ligand sein, der in der Lage ist, Metallionen unterschiedlicher Größen zu komplexieren.

Die triaxiale sowie die side-on Koordination kann bei vielen Kohlenhydrat-Metallkomplexen auftreten. Aufgrund der Beteiligung von Kohlenhydraten an biochemischen Prozessen ist die Untersuchung ihrer koordinativen Eigenschaften von hoher Bedeutung. Bisher dienten Polyole wie 1,2,3- und 1,3,5- Cyclohexantriol als Modellverbindungen für Moleküle mit ax-eq-ax respektive 1,3,5-triaxialer Stellung der Hydroxygruppen (Abbildung 1.4). Es konnten bereits einige Festkörperstrukturen von Komplexen dieser Liganden erhalten werden<sup>[15,16]</sup>.

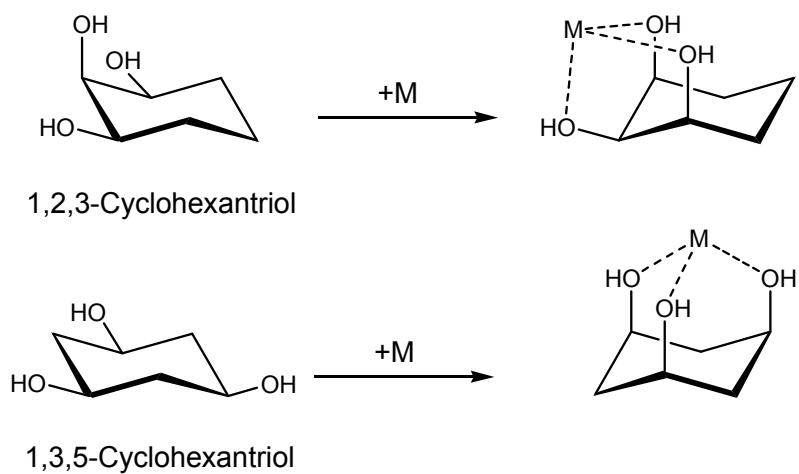


Abbildung 1.4: Koordinationsweise von 1,2,3- und 1,3,5- Cyclohexantriol an ein Metallzentrum M.

Da bei *cis*-Inosit beide Modi miteinander konkurrieren, ist es als Modell für die Untersuchung der Komplexbildung von Zuckerderivaten besonders geeignet. Zudem

hat es gegenüber den Cyclohexantriolen den Vorteil der Vororientierung, da diese erst nach Sesselinversion tridentat koordinieren können.

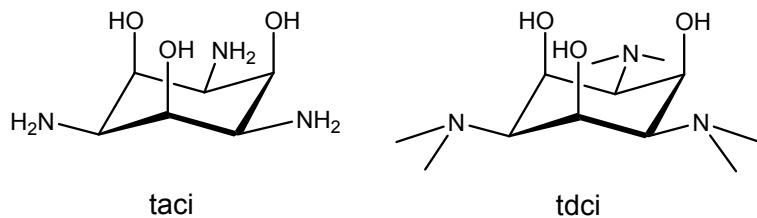


Abbildung 1.5: Verwandte Liganden des *cis*-Inosit (taci: 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inosit, tdcI: 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(dimethylamino)-*cis*-inosit).

Neben diesen Verbindungen belegen auch die in Abbildung 1.5 dargestellten Polyaminopolyalkohole taci und tdci als *cis*-Inosit-Derivate die koordinativen Möglichkeiten dieser Chelatliganden<sup>[17,18]</sup>, wobei hier der veränderte Satz an Donorgruppen zu beachten ist: taci und tdci verfügen neben drei Hydroxygruppen über drei Aminfunktionen, die nach dem HSAB-Prinzip<sup>[19]</sup> die Komplexierung „weicherer“ Metallkationen begünstigen und zudem als interne Basen die Deprotonierung und damit die Koordination über die Alkoxogruppen erleichtern können. Im Unterschied zu taci ist der Ligand tdci durch die sterisch anspruchsvollen Methylgruppen an den Aminfunktionen in der Konformation mit *syn*-axialen OH-Gruppen fixiert.

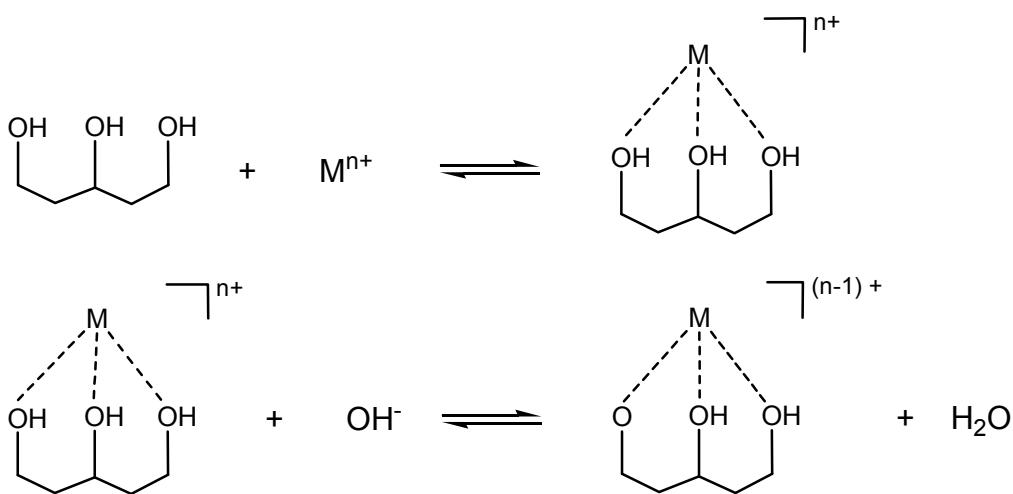


Abbildung 1.6: Schema der Komplexbildungsreaktion eines Polyols mit anschließender Deprotonierung des Komplexes.

Eine für die Komplexbildung wichtige Größe ist die Basizität der funktionellen Gruppen. Liganden mit basischen Donorgruppen, wie z.B. die Amine, liegen bei niedrigen pH-Werten protoniert vor und müssen zur Komplexbildung erst ein Proton abgeben. Alkohole hingegen haben recht hohe  $pK_S$ - und  $pK_B$ -Werte, in wässriger Lösung werden sie daher im basischen Milieu nicht deprotoniert und nehmen auch bei saurem pH-Wert kein Proton auf. Aus diesem Grund kann ein Ligand wie *cis*-Inosit auch bei niedrigen pH-Werten ein Metallkation koordinieren. Diese Komplexbildungsreaktion verläuft, wie in Abbildung 1.6 gezeigt, zunächst pH-unabhängig, der gebildete Polyol-Metall Komplex wird dann bei Erhöhung des pH-Wertes sukzessive zum Polyolato-Komplex deprotoniert. Auch die Protonenabgabe bei Abwesenheit einer externen Base ist denkbar, wenn das Metall eine genügend starke Kationensäure darstellt.

### **1.3. Synthese neuer Liganden durch Derivatisierung**

Durch systematische Modifizierung eines Liganden mit bekannten Koordinationseigenschaften können neue, selektive Komplexbildner mit maßgeschneiderten Komplexierungsverhalten hergestellt werden. Man unterscheidet dabei mehrere Arten der Derivatisierung. Ein Weg ist die Blockierung von Donorgruppen, wodurch die Variabilität des Liganden eingeschränkt und die Koordination über bestimmte Modi erzwungen werden kann. Des Weiteren ist es möglich, durch Substitution von Donorgruppen mit der „Härte“ des Liganden seine Preferenz gegenüber bestimmten Metallen zu verändern. Eine andere Variante ist das Einbringen zusätzlicher Funktionalitäten, sodass die Zähligkeit erhöht und neue Koordinationsmuster gebildet werden. Einen Spezialfall dieser Methode stellt das Verknüpfen von zwei oder mehreren Ligandeinheiten dar. Darüberhinaus gibt es weitere Möglichkeiten wie zum Beispiel das Einbringen von sperrigen Substituenten, um die Vororientierung der Verbindung zu verändern.

Abbildung 1.7 zeigt die Verwandtschaft einiger Amin- und Alkohol-Liganden auf der Basis von Cyclohexan. Des Weiteren sind beispielhaft einige durch selektive Derivatisierung des tacI-Grundkörpers synthetisierte Liganden dargestellt.

Zu Beginn dieser Arbeit war keine Synthese eines neuen Liganden ausgehend von *cis*-Inosit bekannt, was wahrscheinlich auf die geringe Verfügbarkeit des Grundbausteins zurückzuführen ist.

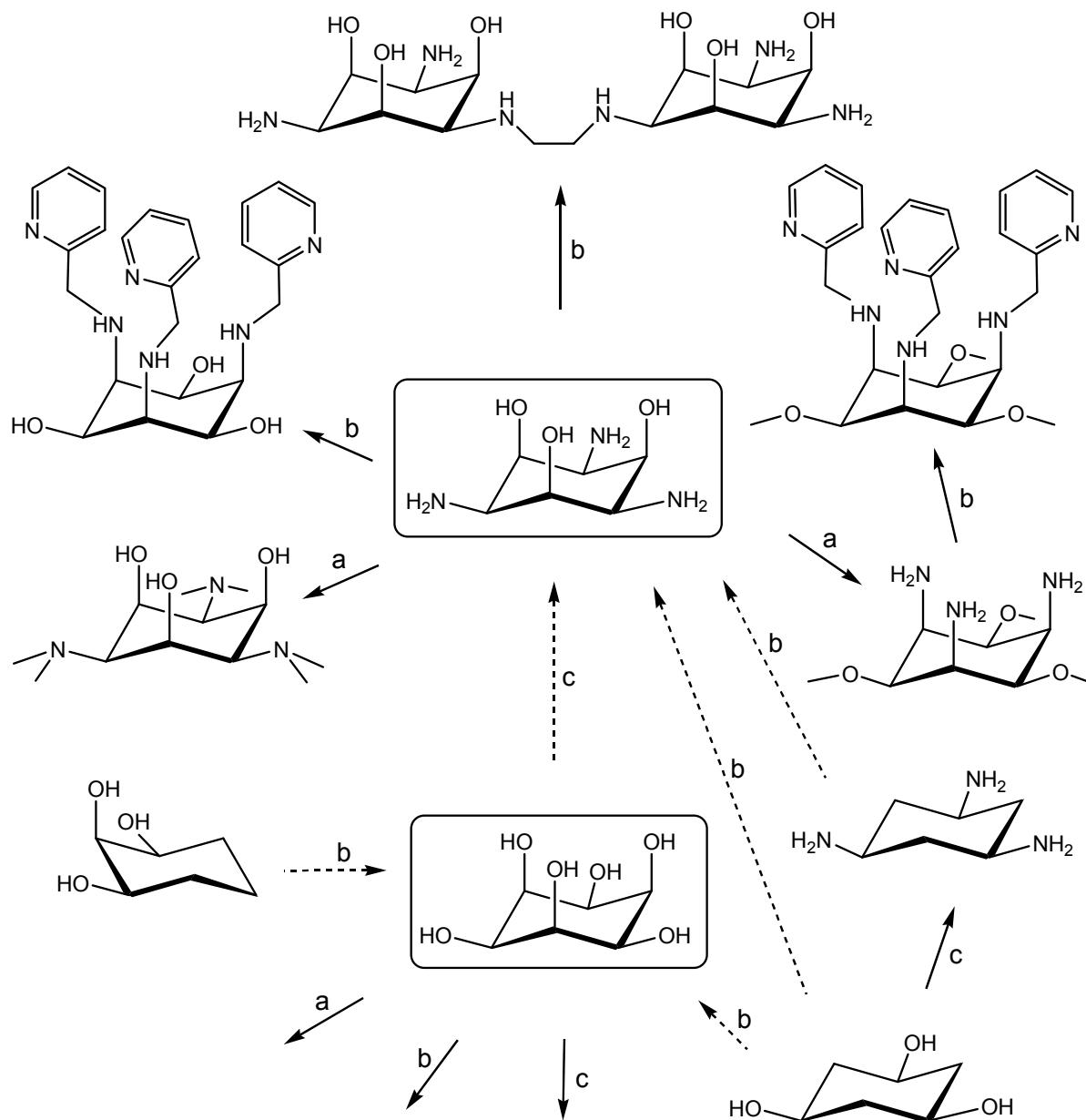


Abbildung 1.7: Schematische Übersicht ausgewählter Derivatisierungen auf der Basis von taci und verwandter Polyole<sup>[18,20-24]</sup>. Pfeile entsprechen Synthesewegen, gestrichelte Pfeile zeigen formale Verwandtschaft an.  
Methoden der Derivatisierung: a: Blockierung, b: Erweiterung, c: Substitution.

## 1.4. Stand der Forschung

Erste Untersuchungen von *cis*-Inosit-Metallkomplexen wurden mittels Papierelektrophorese<sup>[11]</sup> und NMR-Spektroskopie durchgeführt. Bei der Elektrophorese lässt die Wanderungsgeschwindigkeit von Liganden durch eine metallsalzhaltige Lösung in Richtung der Kathode Rückschlüsse auf die Stabilität der gebildeten Komplexe zu. Hier zeigte *cis*-Inosit die höchste Mobilität und damit Stabilität unter allen Isomeren. Mit dieser Methode konnten jedoch keine Gleichgewichtskonstanten bestimmt oder Aussagen über die Struktur der Komplexe getroffen werden. Über <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde versucht Koordinationsmuster von *cis*-Inosit-Komplexen in Lösung aufzuklären<sup>[25,26]</sup>. Dabei wurde die unterschiedlich starke Verbreiterung der Kohlenstoffsignale bei Zugabe von paramagnetischen Metallkationen zur Ligandlösung ausgenutzt um die koordinierenden Hydroxygruppen zu identifizieren. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gelang die Bestimmung von Deprotonierungssequenzen und pK<sub>S</sub>-Werten eines diamagnetischen *cis*-Inosit-Komplexes<sup>[27]</sup>.

Besonderes Augenmerk liegt auf der Analyse von Festkörperstrukturen, da sie genaue Informationen über die Koordinationsweise liefert. Bisher wurden sechs *cis*-Inosit-Komplexe durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen charakterisiert. Als erste Struktur konnten Hegetschweiler et al. im Jahre 1995 die des heteroleptischen Kobalt(III)-Komplexes [Co(tach)(inoH<sub>-1</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[28]</sup> aufklären. Im Festkörper koordiniert *cis*-Inosit das Kobaltion über die drei axialen Donorgruppen, wohingegen sich in Lösung durch Umlagerung des *cis*-Inosits ein Gleichgewicht mit dem side-on koordinierten Isomer einstellt. Im mehrkernigen Eisen(III)-Komplex<sup>[29]</sup> K<sub>5</sub>[OFe<sub>6</sub>(ino<sub>6</sub>H<sub>-21</sub>)]<sup>-</sup>·14.5H<sub>2</sub>O binden die sechs Liganden die Zentralatome auf unterschiedliche Art scheinbar ungeordnet und zeigen, dass neben den erwähnten Koordinationsmustern vielfältige Variationen ausgebildet werden können (siehe Abbildung 1.8). Durch verbrückende Hydroxygruppen wird zudem die Bildung von polynuklearen Komplexen und Clustern ermöglicht. Dies erscheint besonders interessant hinsichtlich einer Solubilisierung von schwerlöslichen Metalloxiden und -hydroxiden durch Bildung löslicher Polyol-Metallate.

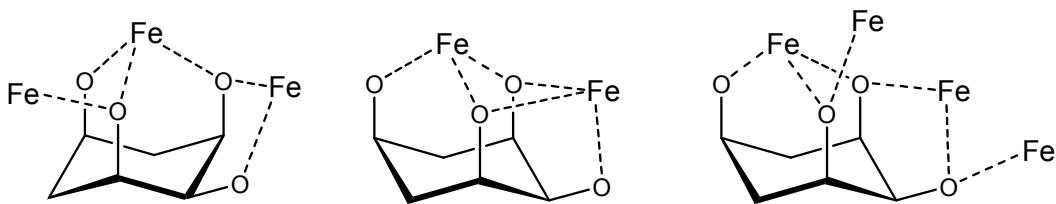


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung ausgewählter Koordinationsmuster in der Festkörperstruktur von  $K_5[OFe_6(\text{ino}_6\text{H}_{21})] \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$ <sup>[29]</sup>. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die koordinierenden Sauerstoffatome von ino dargestellt.

Die Struktur des 2001 beschriebenen Polyoxotantalates zeigt einen  $\text{Ta}_7\text{O}_{12}$ -Kern, der von sechs *cis*-Inosit Einheiten nach außen abgeschirmt wird<sup>[30]</sup>. Jeder Ligand bindet dabei über die triaxiale Kavität an Tantal und simultan durch bidentate ax-eq-Koordinationsstellen an zwei Kaliumionen. Eine bis-triaxiale Koordination zeigt sich in der Verbindung  $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot \text{ino} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <sup>[31]</sup>. Es bildet sich hier ein inversions-symmetrischer 1:2-Komplex, der im Festkörper mit einem Äquivalent freiem Ligand auskristallisiert. Diese Art der Koordination ist auch aus zwei Strukturen mit Vanadium(IV) bekannt<sup>[32]</sup>. In einem dieser Festkörper findet man neben dem  $[\text{V}(\text{inoH}_{-3})_2]^{2-}$  Anion zusätzlich die Bildung von  $[\text{K}_2\text{ino}_2]^{2+}$  Kationen, in denen beide Liganden simultan über die triaxiale und die side-on Koordinationstelle an je zwei Kaliumionen binden.

## 1.5. Zielsetzung dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Koordinationsverbindungen des Liganden *cis*-Inosit mit verschiedenen Metallen und die Untersuchung ihrer komplexchemischen Eigenschaften. Die erhaltenen Verbindungen sollen im festen Zustand über Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen und in Lösung durch spektroskopische, elektrochemische und potentiometrische Methoden charakterisiert werden. Dabei soll geprüft werden, ob der Ligand bestimmte Metalle zur Komplexbildung favorisiert, wie es nach dem HSAB-Prinzip zu erwarten ist und in wieweit die Voraussagen über die Bevorzugung bestimmter Koordinationsmodi durch die verschiedenen Metallkationen zutreffend sind.

Desweiteren sollen durch gezielte Synthese ausgehend von *cis*-Inosit neue Liganden synthetisiert, ihre koordinativen Eigenschaften untersucht und mit denen des *cis*-Inosit verglichen werden.

## 2. Resultate und Diskussion

Die in den folgenden Kapiteln gezeigten Abbildungen der Festkörperstrukturen zeigen Nichtmetallatome als ORTEP-Darstellung, Metallionen sind zur besseren Anschaulichkeit mit festem Radius gezeichnet. Sofern nicht anders angegeben, stellen die Schwingungsellipsoide 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der anisotrop verfeinerten Atome dar. Gestrichelte Linien entsprechen Wasserstoffbrückenbindungen, farblos gezeichnete Atome stellen Fragmente symmetrieäquivalenter Moleküle dar. C–H Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, N–H und O–H Protonen sind mit willkürlichen, festem Radius gezeichnet.

### 2.1. Synthese und Charakterisierung neuer *cis*-Inosit-Derivate

#### 2.1.1. Syntheseroute

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei neue Liganden durch Alkylierung der 1-, 3- und 5-Position von *cis*-Inosit hergestellt. Da aufgrund ihrer Äquivalenz alle sechs Alkoholfunktionen von ino die gleiche Reaktivität zeigen, müssen für eine selektive Reaktion die restlichen drei OH-Gruppen geschützt werden. Orthoester stellen für diesen Zweck geeignete Schutzgruppen dar, weil sie simultan an die drei Substituenten in axialer Position binden, die Reaktionsbedingungen der Alkylierung tolerieren und einfach zu entfernen sind. Zudem ist die Fixierung der zu alkylierenden OH-Gruppen in der zugänglicheren äquatorialen

Position durch diese Schutzgruppen von Vorteil, wie bei der Synthese eines methylierten taci Derivates gezeigt werden konnte<sup>[23,33]</sup>.

Nach leicht abgewandelten Vorschriften von Biamonte et al.<sup>[34]</sup> oder Stetter et al.<sup>[35]</sup> wurden die Orthoester der Essigsäure, Valeriansäure und Benzoesäure mit *cis*-Inosit hergestellt. Es zeigte sich, dass die Stabilität dieser Derivate im sauren Milieu und die Ausbeute der Synthesen in dieser Reihenfolge zunehmen. Da desweiteren der lipophile Benzoesäurerest die Isolierung der Zwischenprodukte im Verlauf der Ligandsynthese erleichtert, wurde *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat **1** für die darauffolgenden Stufen eingesetzt.

Wie in Abbildung 2.1 gezeigt, erfolgte die Umsetzung von *cis*-Inosit zum *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat **1** mit Trimethylorthobenzoat in salzaurem Methanol. Anschließend erhielt man das dreifach methylierte Orthobenzoat **2** durch Alkylierung mit überschüssigem Methyliodid und Kaliumhydroxid in DMSO<sup>[36]</sup>. Die entsprechende Reaktion mit Propyliodid lieferte das propylierte Orthobenzoat **3**.

Es zeigte sich, dass die Schutzgruppe durch saure Hydrolyse mit Trifluoressigsäure (TFA) nicht vollständig abgespalten werden kann<sup>[37]</sup>. Es wurden zunächst die einfach benzoylierten Verbindungen (**4** und **5**) erhalten. Diese Benzoesäureester zeigten eine hohe Stabilität unter sauren Bedingungen, sodass auch nach mehrstündigem Kochen in einem TFA-Wasser-Gemisch keine Abspaltung der Schutzgruppe beobachtet wurde. Die Freisetzung der Liganden (**6** und **7**) erfolgte schließlich durch Verseifung mit wässrigem Ammoniak. Da bei beiden Abspaltungsreaktionen gute Ausbeuten erreicht wurden, war die Entwicklung einer einstufigen Entschützungsreaktion nicht vonnöten. Bezogen auf *cis*-Inosit konnte tmci mit 32% und tpci mit 21% Ausbeute hergestellt werden. Alle Zwischenprodukte wurden isoliert und NMRspektroskopisch charakterisiert. Die Verbindungen **1**, **2**, **3**, **4** und **6** sowie der Essigsäureorthoester von ino, *cis*-Inosit-1,3,5-orthoacetat, wurden im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse untersucht.

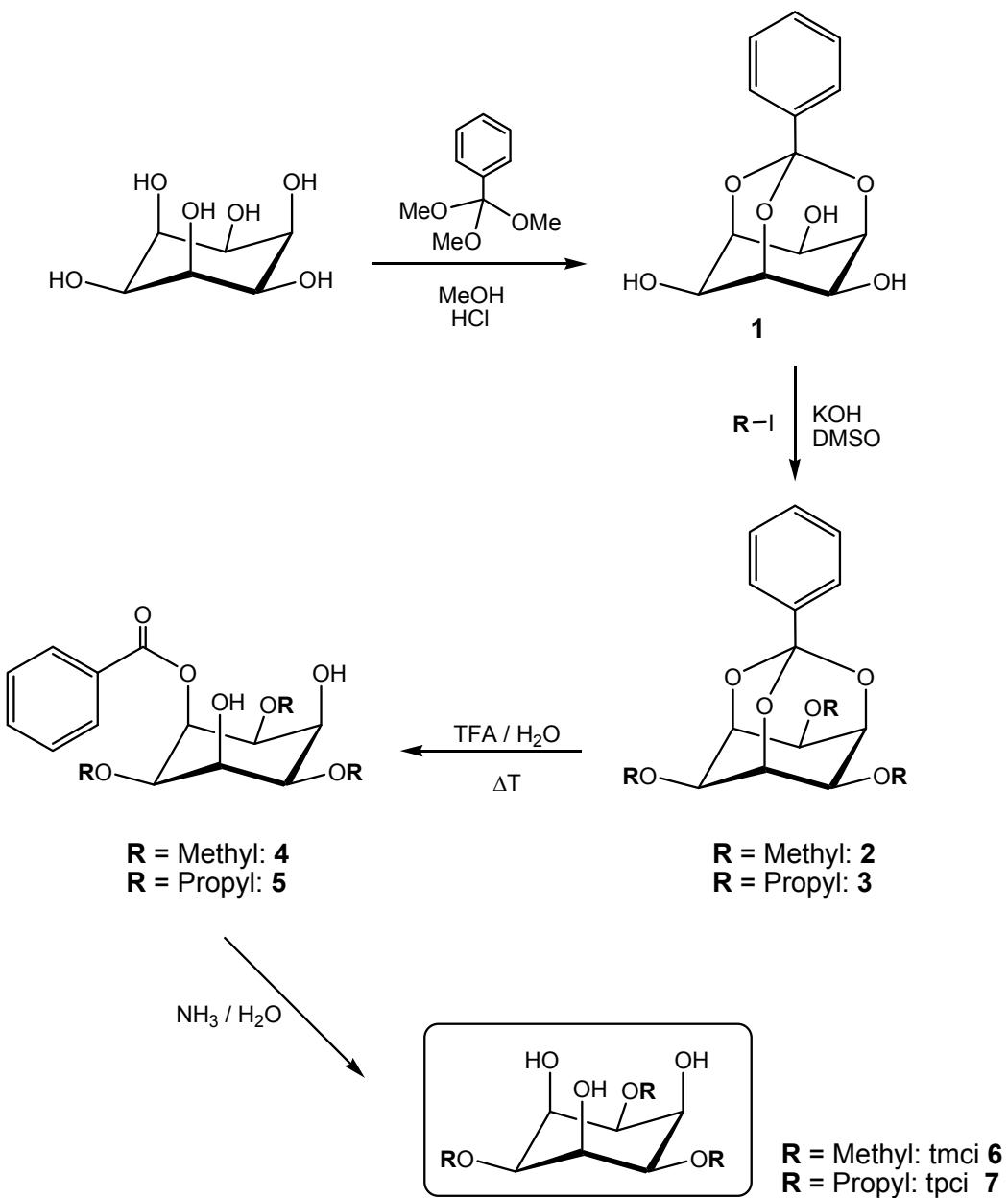


Abbildung 2.1: Syntheserouten der *cis*-Inosit-Derivate tmci **6** (1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit) und tpci **7** (1,3,5-Tri-O-propyl-*cis*-inosit).

Die selektive Spaltung der Orthoesterschutzgruppe zum Benzoesäureester kann für die Anwendung bei Derivatisierungsversuchen von Inositen oder Kohlenhydraten mit triaxial positionierten Alkoholfunktionen von Interesse sein<sup>[38]</sup>.

## 2.1.2. Charakterisierung der *cis*-Inosit-Derivate

Die Orthoesterderivate des *cis*-Inosit besitzen eine adamantanartige Struktur und weisen in Lösung gemittelte  $C_{3v}$ -Symmetrie auf, da die Molekülsymmetrie in Lösung durch die Substituenten am Ring und der Orthoestergruppe aufgrund der vollständigen Drehbarkeit der Einfachbindungen nicht beeinflusst wird. In  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beobachtet man daher je zwei Signale für die Protonen und Kohlenstoffatome des Cyclohexangrundgerüstes.

### 2.1.2.1. *cis*-Inosit-1,3,5-orthoacetat

In der Festkörperstruktur, die in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}c$  gelöst wurde, bleibt die Drehsymmetrie des Moleküls erhalten, auf der dreizähligen Achse befinden sich die Kohlenstoffatome C17 und C18. Die Struktur ist durch dreidimensionale Vernetzung über H-Brücken stabilisiert, jedes Molekül ist dabei über O12–H12O…O11 mit sechs äquivalenten Nachbarn verknüpft (Tabelle 2.1).

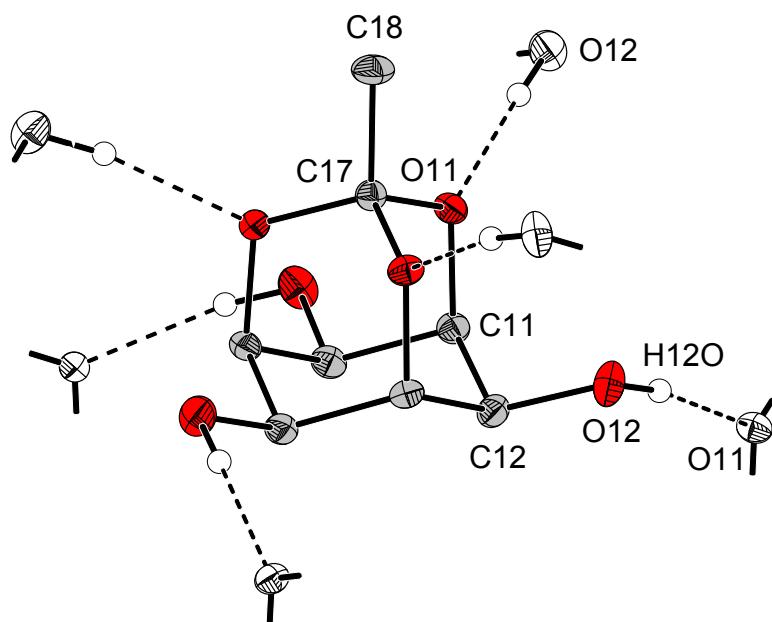


Abbildung 2.2: Molekülstruktur von *cis*-Inosit-1,3,5-orthoacetat im Festkörper.

Von allen untersuchten Festkörperstrukturen der Orthoesterderivate wird nur in dieser die Beteiligung von Orthoestersauerstoffatomen ( $O_{11}$ ) an Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet.

Tabelle 2.1 : Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindung  $O_{D(\text{onor})}-\text{H}\cdots O_{A(\text{akzeptor})}$  im Festkörper von *cis*-Inosit-1,3,5-orthoacetat, gemessen in DIAMOND.

$O_D-\text{H}\cdots O_A$	$O_D-\text{H}$	$\text{H}\cdots O_A$	$O_D-O_A$	$O_D-\text{H}\cdots O_A$
$O(12)-\text{H}(12\text{O})\cdots O(11)$	0.889	1.926	2.807	170.9

### 2.1.2.2. *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat 1

Die Kristallstruktur von *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat wurde in der orthorhombischen Raumgruppe *Iba*2 gelöst. Die Moleküle sind über zwei unterschiedliche Arten von Wasserstoffbrückenbindungen mehrfach verknüpft, jede OH-Gruppe dient dabei gleichzeitig als Wasserstoffdonor und -akzeptor.

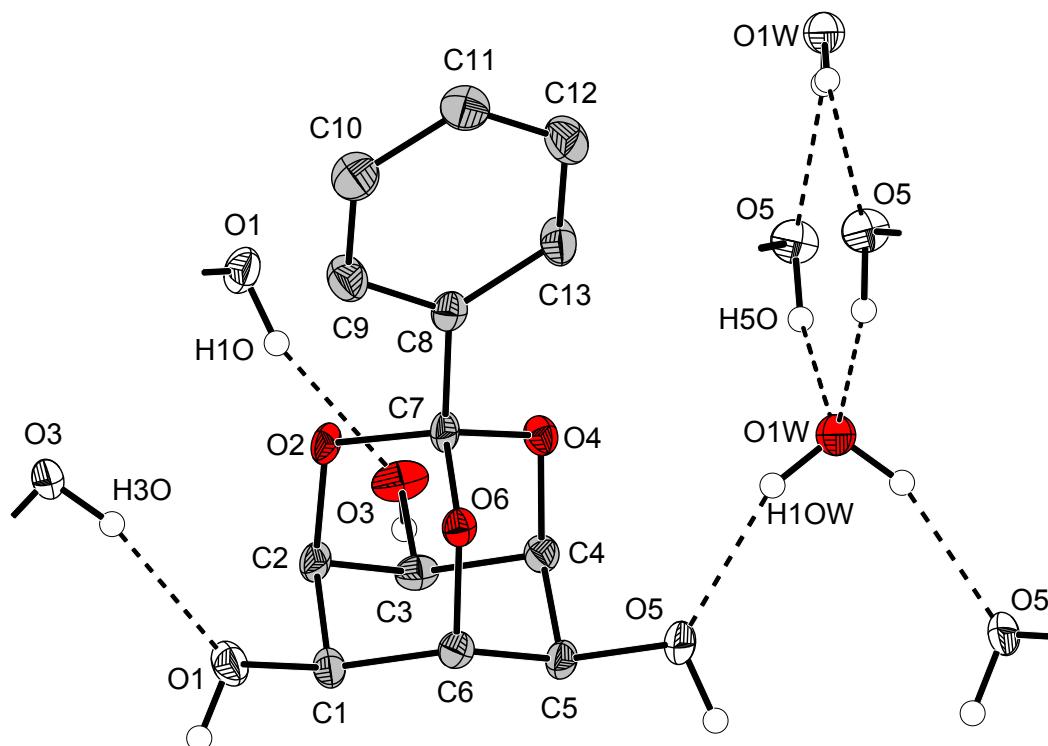


Abbildung 2.3: Molekülstruktur von 1 im Festkörper.

Die Sauerstoffatome O1 und O3 bilden die Brücken O1–H1O···O3 und O3–H3O···O1 aus, sodass jedes Molekül mit vier kristallographisch äquivalenten Molekülen direkt verbunden ist. Indirekte Verknüpfung erfolgt durch O5 und H5O über das Kristallwasser, welches je zweifach als H-Donor und H-Akzeptor fungiert. Die Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Tabelle 2.2: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen  $O_{D(\text{onor})}-H\cdots O_{A(\text{kzeptor})}$  im Festkörper von *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat (**1**), gemessen in DIAMOND.

$O_D-H\cdots O_A$	$O_D-H$	$H\cdots O_A$	$O_D-O_A$	$O_D-H\cdots O_A$
O(1)–H(1O)···O(3)	0.867	1.999	2.837	162.1
O(3)–H(3O)···O(1)	0.868	1.993	2.841	165.2
O(5)–H(5O)···O(1W)	0.920	1.889	2.754	156.0
O(1W)–H(1OW)···O(5)	0.891	1.957	2.791	155.3

### 2.1.2.3. Tri-O-methyl-*cis*-inosit-1,3,5-orthobenzoat **2**

Die Verbindung Tri-O-methyl-*cis*-inosit-1,3,5-orthobenzoat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*. Im Festkörper liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Moleküle vor, von denen eines Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet, welche die Methoxysauerstoffatome O23 und O25 mit dem Kristallwasser verbinden (siehe Abbildung 2.4).

Tabelle 2.3: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen  $O_{D(\text{onor})}-H\cdots O_{A(\text{kzeptor})}$  im Festkörper von Tri-O-methyl-*cis*-inosit-1,3,5-orthobenzoat (**2**), gemessen in DIAMOND.

$O_D-H\cdots O_A$	$O_D-H$	$H\cdots O_A$	$O_D-O_A$	$O_D-H\cdots O_A$
O(1)–H(1O)···O(23)	1.010	2.083	3.053	160.4
O(1)–H(2O)···O(25)	1.319	1.663	2.982	179.1

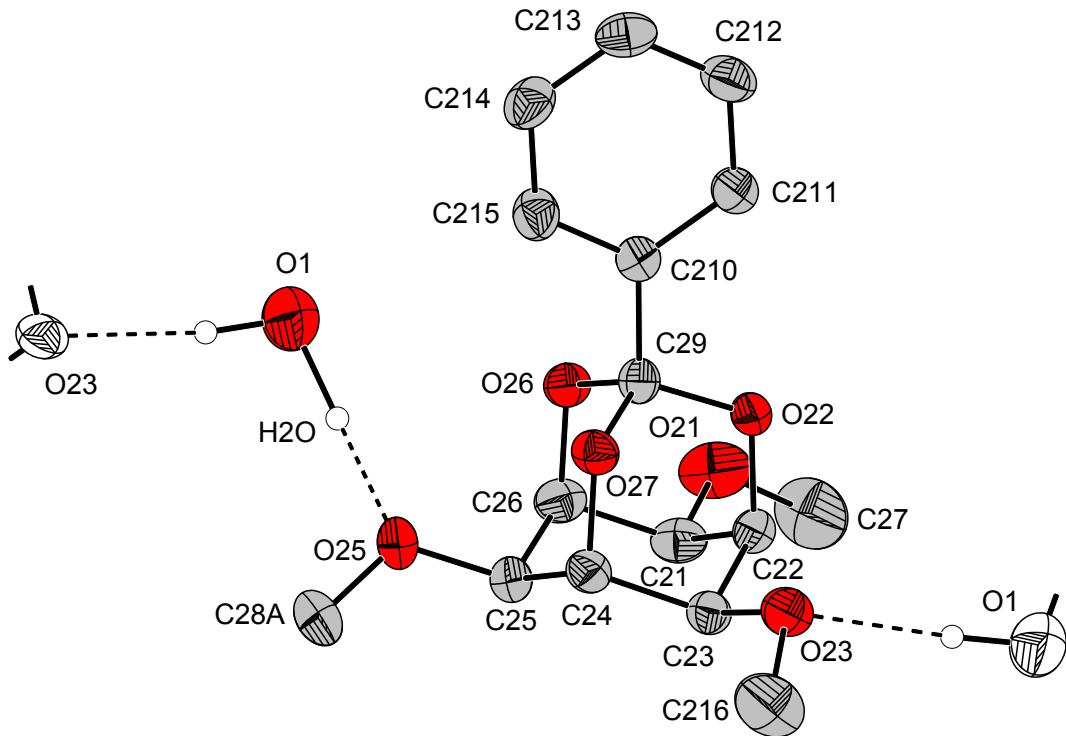


Abbildung 2.4: Darstellung eines Moleküls in der Festkörperstruktur von **2**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur eine Position des fehlgeordneten C28 ist eingezeichnet (C28A).

Das an der H-Brücke zum O25 beteiligte Wasserproton H<sub>2</sub>O zeigt eine ungewöhnlich lange Bindung zum Sauerstoff O1, was möglicherweise durch die Fehlordnung des Methylkohlenstoffatoms C28A/B bedingt ist. Diese beiden Positionen wurden mit einem Besetzungsgrad von je 50% verfeinert.

#### 2.1.2.4. Tri-O-propyl-*cis*-inosit-1,3,5-orthobenzoat **3**

Das dreifach propylierte Derivat des *cis*-Inositol-orthobenzoats kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und besitzt im Festkörper  $C_1$ -Symmetrie. Die Kohlenstoffatome der Propylreste zeigen recht große Auslenkungsparameter, die Fehlordnungen der C-Atome C62 und C63 konnten mit Besetzungsgraden von je 50% gelöst werden. In Abbildung 2.5 ist nur eine Position der halbbesetzten Atome gezeigt (C62A und C63A). Die Struktur erfährt keine Stabilisierung durch Wasserstoffbrücken, da weder polarisierbare Wasserstoffatome noch protische Lösemittelmoleküle im Festkörper enthalten sind, was die im Vergleich zum methylierten Derivat **2** höhere Lipophilie der Verbindung widerspiegelt.

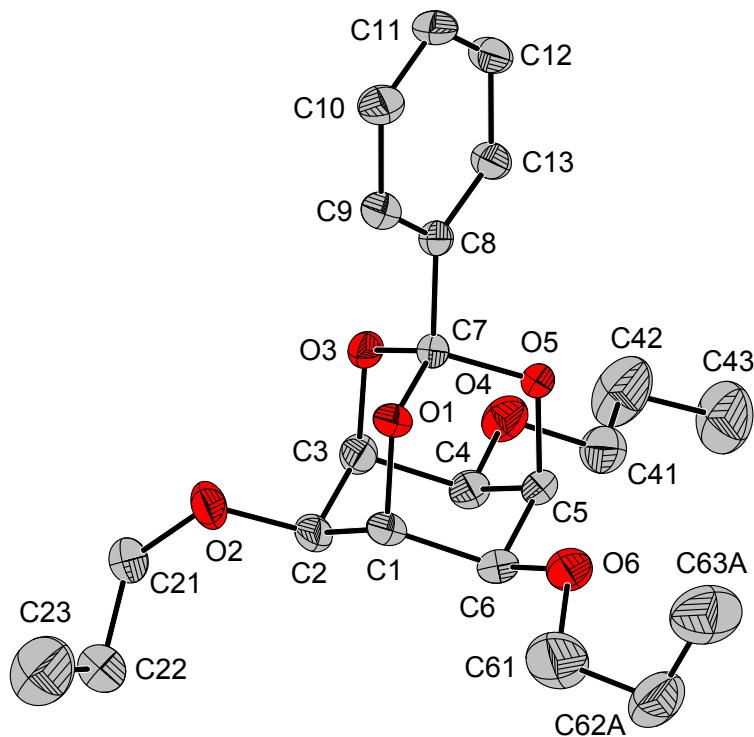


Abbildung 2.5: Molekülstruktur von **3** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur je eine Position der halbbesetzten C-Atome C62 und C63 dargestellt (C62A und C63A).

#### 2.1.2.5. 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit-2-benzoat **4**

In Lösung weist 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit-2-benzoat gemittelte  $C_s$ -Symmetrie auf, wie das Verhältnis der vier Protonensignale des Cyclohexanrings (1:2:2:1) zeigt. Nach Spaltung der Orthoesterschutzgruppe sind für dieses Molekül durch Sesselinversion zwei Konformationen des Cyclohexanringes mit unterschiedlichen Positionen des Benzoates möglich. Aufgrund der Isochronie einiger Signale im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum konnte die Lage des Konformerengleichgewichts in Lösung nicht ermittelt werden.

Die Kristallstruktur wurde in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  gelöst. Die Methoxygruppen nehmen die äquatorialen Positionen am Cyclohexanring ein während der Benzoylsubstituent und die Hydroxyfunktionen axial stehen. Diese Konformation wird durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen den Alkoholgruppen stabilisiert, wobei O5 als Wasserstoffdonor und O3 als -akzeptor dient.

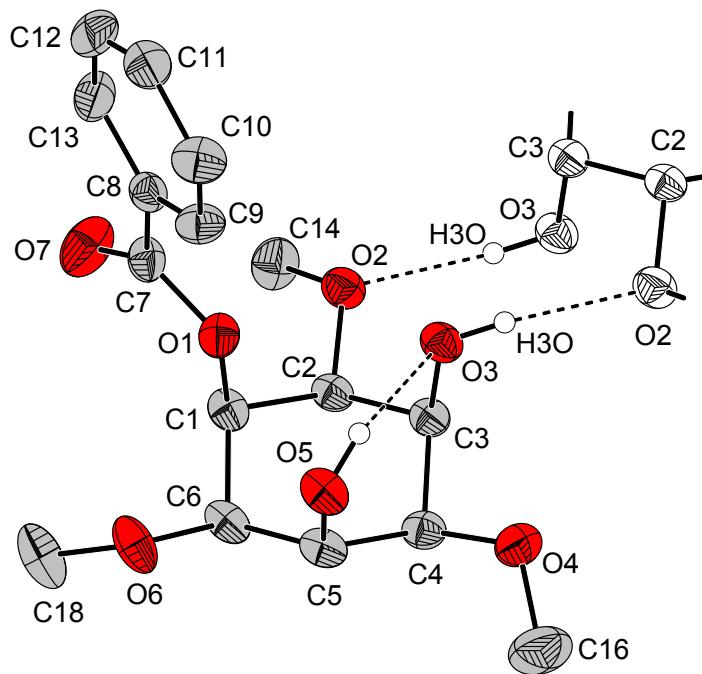


Abbildung 2.6: Molekülstruktur von **4** im Festkörper.

Das Moleköl selbst zeigt im Festkörper  $C_1$ -Symmetrie und ist über zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken mit seinem Spiegelbild zu einem Enantiomerenpaar verknüpft. Die Brücken verbinden die Alkoholfunktionen  $O_3-H_3O$  mit den äquatorial angeordneten Methoxysauerstoffatomen  $O_2$  (Akzeptor). Zwischen den Wasserstoffbrückenbindungen befindet sich das erzeugende Inversionszentrum. Jedes Enantiomerenpaar ist verzerrt kuboktaedrisch von zwölf weiteren, äquivalenten Paaren umgeben.

Tabelle 2.4: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen  $O_{D(\text{onor})}-H\cdots O_{A(\text{kzeptor})}$  im Festkörper von 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit-2-benzoat (**4**), gemessen in DIAMOND.

$O_D-H\cdots O_A$	$O_D-H$	$H\cdots O_A$	$O_D-O_A$	$O_D-H\cdots O_A$
$O(5)-H(5O)\cdots O(3)$	0.871	2.096	2.859	145.9
$O(3)-H(3O)\cdots O(2)$	0.842	2.041	2.852	161.5

### 2.1.2.6. 1,3,5-Tri-O-propyl-*cis*-inosit-2-benzoat **5**

Die Verbindung 1,3,5-Tri-O-propyl-*cis*-inosit-2-benzoat (**5**) wurde nach der Synthese nicht isoliert, sondern als Nebenfraktion bei der Aufreinigung der nächsten Stufe neben tpc*i* (**7**) in reiner Form erhalten. Die Anzahl der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist auf die gemittelte  $C_s$ -Symmetrie des Moleküls in Lösung hin. Es erscheint plausibel, dass das Molekül in der Konformation mit äquatorial angeordneten Propoxy-Gruppen und axial positionierter Benzoësäuregruppe vorliegt. Aufgrund der geringen Probemenge musste jedoch auf ein ausreichend aufgelöstes  $^{13}\text{C}$ -Spektrum verzichtet werden, sodass die Konformation nicht zweifelsfrei ermittelt werden konnte.

### 2.1.3. Der Ligand 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit, tmci (**6**)

#### 2.1.3.1. Eigenschaften von tmci in Lösung

Die Symmetrie und Lage des Konformerengleichgewichts von tmci wurden in Lösung durch ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Man beobachtet im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektrum zwei Signale für die beiden unterschiedlichen Ringprotonen und eines für die Methylgruppe, das Molekül besitzt in Lösung demnach gemittelte  $C_{3v}$ -Symmetrie. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Auswertung zweidimensionaler korrelierter Spektren.

Das Auftreten von zwei Resonanzen für die Ringprotonen im  $^1\text{H}$ -Spektrum von tmci deutet auf das Vorliegen eines einzigen Konformers hin. Die leichte Verbreiterung der Signale weist auf eine gewisse Dynamik im Molekül hin, die jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt ist als beim *cis*-Inositol (Abbildung 2.7 rechts). Die vollständige Sesselinversion des ino mit dem Wechsel der Protonenpositionen führt bereits bei Raumtemperatur zu einer signifikanten Verbreiterung der Signale der axial und äquatorial angeordneten Protonen. Die Messung getrennter Signale ist nur möglich, solange das Umklappen des Cyclohexanrings auf der NMR-Zeitskala langsam abläuft. Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt die kontinuierlich stattfindende Sesselinversion so weit, dass auf die Ringprotonen im Mittel die gleiche Umgebung einwirkt und schließlich bei Erreichen der Koaleszenztemperatur beide Signale

isochron werden. Die Aktivierungsenergie für die Sesselinversion von *cis*-Inosit wurde von Dill et al. NMR-spektroskopisch bestimmt<sup>[39]</sup>. Nach den bisherigen Untersuchungen liegt die Koaleszenztemperatur des unsubstituierten *cis*-Inosit bei etwa 50°C<sup>[26,39]</sup>.

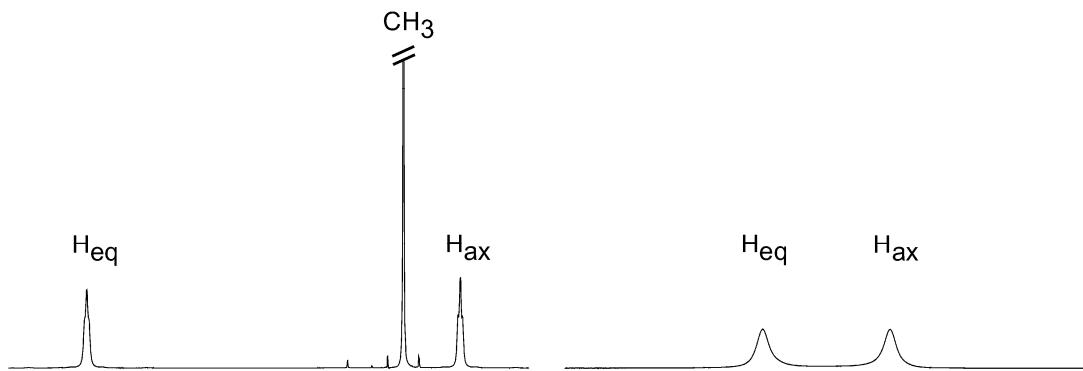


Abbildung 2.7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von tmci (links) und *cis*-Inosit (rechts) in  $\text{D}_2\text{O}$  bei 21°C.

In den Spektren von tmci konnte auch bei Erhöhung der Meßtemperatur auf 80°C keine signifikante Verbreiterung der Protonensignale im Vergleich zum Spektrum bei Raumtemperatur beobachtet werden. Es zeigten sich auch keine zusätzlichen Signale, die auf die Bildung eines weiteren Konformers hindeuten. Da tmci aufgrund der sperrigen Methylgruppen eine höhere Koaleszenztemperatur als *cis*-Inosit aufweisen sollte, handelt es sich bei den Resonanzen der Ringprotonen im bei 21°C aufgenommenen Spektrum nicht um die gemittelten Signale der beiden Konformere. Die Methoxygruppen sind demnach sperrig genug, um tmci in einer Konformation zu fixieren.

Das Vorliegen eines einzigen Konformers kann sowohl durch eine hohe Aktivierungsenergie für die Sesselinversion als auch durch einen großen relativen Unterschied in den Stabilitäten der beiden Sesselkonformere bedingt sein. Beide Faktoren werden durch die Einführung von Substituenten am Cyclohexanring beeinflusst.

Um das Umklappen des Ringes zu ermöglichen, muss zunächst die Aktivierungsenergie aufgebracht werden, die von der Stabilität der intermediär auftretenden Formen des Cyclohexanringes abhängt. Besonders die Ausbildung der Wannenform wird dabei durch sperrige Substituenten erschwert. Die Lage des Gleichgewichts hingegen hängt von der relativen thermodynamischen Stabilität der

Konformere ab. Die Aktivierungsenergie hat zwar keinen direkten Einfluß auf die Gleichgewichtskonstante, kann jedoch verhindern, dass sich ein Gleichgewicht überhaupt einstellt.

Da die Koaleszenztemperatur von tmci nicht ermittelt werden konnte, musste auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Sesselinversion verzichtet werden.

Die Konformation konnte für Lösungen in Deuteriumoxid und Acetonitril-d<sub>3</sub> durch CH-long range Spektren aufgeklärt werden. Demnach liegen die Methoxygruppen des tmci in Lösung in äquatorialer Position vor, wie man es für sterisch anspruchsvollere Substituenten erwartet. Laut Karplus-Beziehung<sup>[40]</sup> ist die Stärke von <sup>3</sup>J-Kopplungen winkelabhängig. Die Kopplungskonstante erreicht ihr Maximum bei einem Torsionswinkel von 180°, wohingegen Kerne mit einem Winkel um 90° schwach miteinander koppeln. Im Cyclohexanring liegen die Winkel von äquatorial stehenden Protonen zum C(O<sub>ax</sub>) (in Abbildung 2.8 H1↔C1, grün dargestellt) bei etwa 180° und von axialen Ringprotonen zu C(O<sub>eq</sub>) bei etwa 60° (in Abbildung 2.8 H2↔C2, rot dargestellt), was zu deutlich kleineren H<sub>ax</sub>–C(O<sub>eq</sub>) -Kopplungskonstanten führt.

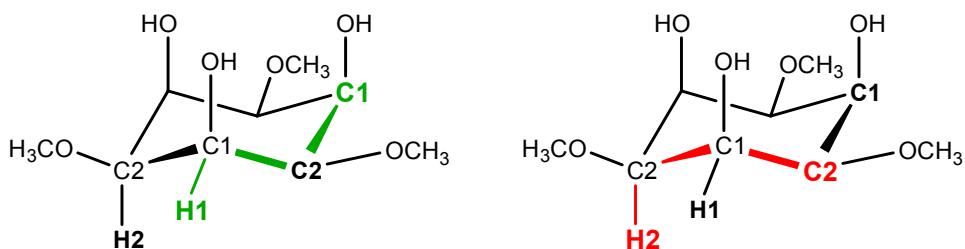


Abbildung 2.8: long range Kopplungswege im tmci. links in grün: starke Kopplung bei ca. 180°, rechts in rot: schwache Kopplung bei ca. 60°.

Aus dem in Abbildung 2.9 dargestellten CH-long range Spektrum lässt sich demnach die Konformation des tmci über die Intensität der Kreuzkopplungspeaks bestimmen. Die Kopplung zwischen C1 und H1 ist deutlich zu erkennen, was auf den Torsionswinkel von 180° hindeutet. Die Kopplung von C2 zu H2 ist dagegen nicht sichtbar, sodass man hier von einem Winkel um 60° ausgehen kann. Daraus folgt, dass H1 in äquatorialer Position steht, während H2 axial angeordnet ist.

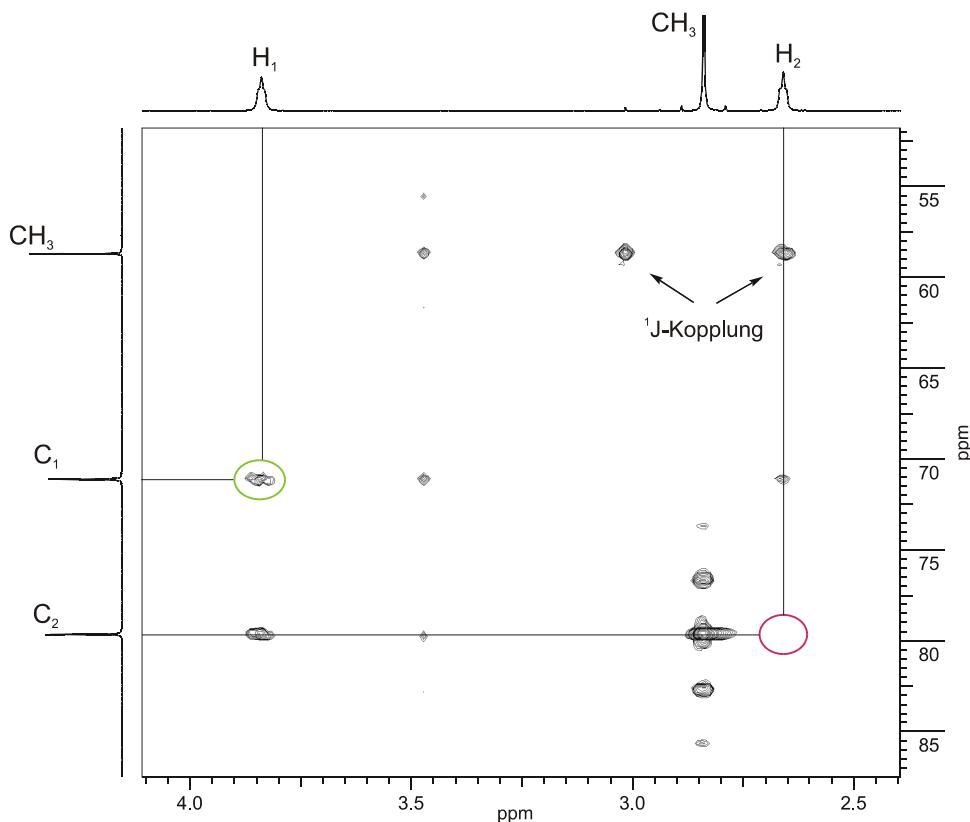


Abbildung 2.9: CH longrange NMR-Spektrum von tmci (**6**), gemessen in D<sub>2</sub>O. Im Experiment wurden Kreuzpeaks von <sup>1</sup>J-Kopplungen unterdrückt.

Der Ligand tmci nimmt in Lösung also die Konformation mit triaxialer Anordnung der Alkoholfunktionen ein und ist daher für eine dreizähnige Koordination über diesen Modus günstig vororientiert.

### 2.1.3.2. Der Ligand tmci im Festkörper

Die Struktur wurde in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  gelöst. Entsprechend der Konformation in Lösung nehmen die sterisch anspruchsvolleren Methoxygruppen die äquatorialen Positionen am Cyclohexanring ein. Zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den axialen Alkoholfunktionen stabilisieren diese Konformation zusätzlich. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle von tmci vor. Diese unterscheiden sich geringfügig durch die Ausrichtung der Methylgruppen und die Wasserstoffbrückenbindungen. Es bilden sich im in Abbildung 2.10 gezeigten Molekül zwei schwach wechselwirkende intramolekulare H-Brücken mit

$O_{\text{Donor}}-\text{H}\cdots O_{\text{Akzeptor}}$  Winkel unter  $140^\circ$  aus, während im nicht dargestellten tmci eine etwas stärkere Brücke zwischen den Donoren O10 und O12 vorliegt (Tabelle 2.5).

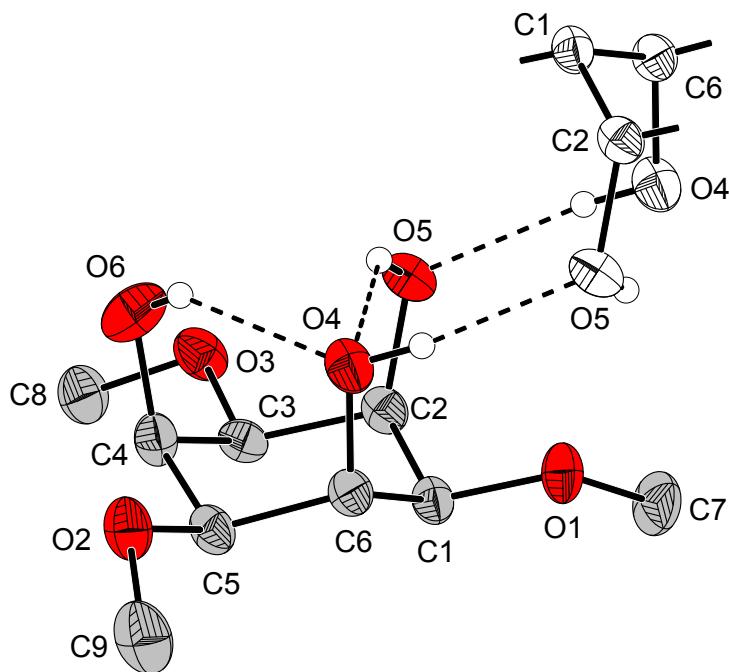


Abbildung 2.10: ORTEP-Darstellung eines der beiden Moleküle in der Struktur von 6.

Ähnlich der Kristallstruktur von 4 ist jedes Molekül durch zwei Wasserstoffbrücken axial stehender OH-Gruppen mit seinem Spiegelbild verknüpft und bildet so ein Enantiomerenpaar, das von vier äquivalenten sowie von acht nicht äquivalenten Paaren in Form eines verzerrten Kuboktaeders umgeben ist.

Tabelle 2.5: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen  $O_{\text{D(onor)}}-\text{H}\cdots O_{\text{A(kzeptor)}}$  im Festkörper von 1,3,5-Tri-O-methyl-cis-inosit, tmci (6), gemessen in DIAMOND.

$O_{\text{D}}-\text{H}\cdots O_{\text{A}}$	$O_{\text{D}}-\text{H}$	$\text{H}\cdots O_{\text{A}}$	$O_{\text{D}}-\text{O}_{\text{A}}$	$O_{\text{D}}-\text{H}\cdots O_{\text{A}}$
$O(4)-\text{H}(O4)\cdots O(5)$	0.817	1.996	2.806	170.6
$O(6)-\text{H}(O6)\cdots O(4)$	0.802	2.099	2.752	138.5
$O(5)-\text{H}(O5)\cdots O(4)$	0.816	2.238	2.881	136.0
$O(12)-\text{H}(O12)\cdots O(11)$	0.789	2.001	2.789	175.5
$O(10)-\text{H}(O10)\cdots O(12)$	0.832	1.962	2.964	146.3

### 2.1.3.3. Komplexbildung mit tmci

Die Methylierung beeinflusst die für eine Komplexbildung relevanten Eigenschaften des Liganden. Die Vororientierung in der Konformation mit axial angeordneten Hydroxygruppen sollte zu einer erhöhten Stabilität der gebildeten Komplexe führen, da keine zusätzliche Energie für eine Sesselinversion aufgebracht werden muss. Des Weiteren erhöht die Methylierung die Lipophilie des Moleküls, was sich auf die Löslichkeit des Liganden und seiner Komplexe auswirkt. Im Gegensatz zu ino löst sich tmci beispielsweise gut in Methanol und Acetonitril, sodass die Untersuchung der komplexchemischen Eigenschaften nicht auf wässrige Lösungen beschränkt bleibt.

Durch die Vergrößerung der lipophilen Molekülseite, gebildet durch Cyclohexanring und Methoxygruppen, kann im Komplex die positive Ladung des Zentralatoms gegen weniger polare Lösemittel besser abgeschirmt werden, sodass die Stabilität der Komplexe in diesen Lösungsmitteln erhöht wird. In polaren Medien wie Wasser oder Methanol verringern die hydrophoben Reste die strukturierende Wirkung auf das Lösemittel, was sich positiv auf die Entropie und damit auf die Stabilität der Komplexe auswirkt.

Ziel der Alkylierung ist unter anderem die Einschränkung der Koordination über die äquatorialen Donorgruppen. Es gibt jedoch Hinweise, dass eine sterische Blockierung durch Methylgruppen nicht ausreicht, um die Koordination der Ethersauerstoffatome zu unterbinden. So wurde von Angyal beschrieben, dass Ether- und Acetalgruppen von *epi*-Inosit Derivaten und Glykosiden durchaus als Donorgruppen reagieren können<sup>[11]</sup>. Dies wurde auch in der Festkörperstruktur des dimeren Kupferkomplexes von tbca (all-*cis*-2,4,6-Trimethoxy-N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>-tris((2-hydroxybenzyl)-1,3,5-cyclohexantriamin), eines an den Sauerstoffdonoren methylierten taci Derivats, beobachtet. Hier fand man, wie in Abbildung 2.10a) schematisch dargestellt, eine side-on Koordination des Kupfer(II)ions mit einer Wechselwirkung zum äquatorial angeordneten Methoxysauerstoffatom unter Ausbildung einer N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Koordinationssphäre<sup>[21]</sup>. Die Bindungsabstände des Metallzentrums zum Methoxysauerstoffdonor und dem gegenüberliegenden phenolischen Sauerstoffatom sind aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung signifikant verlängert.

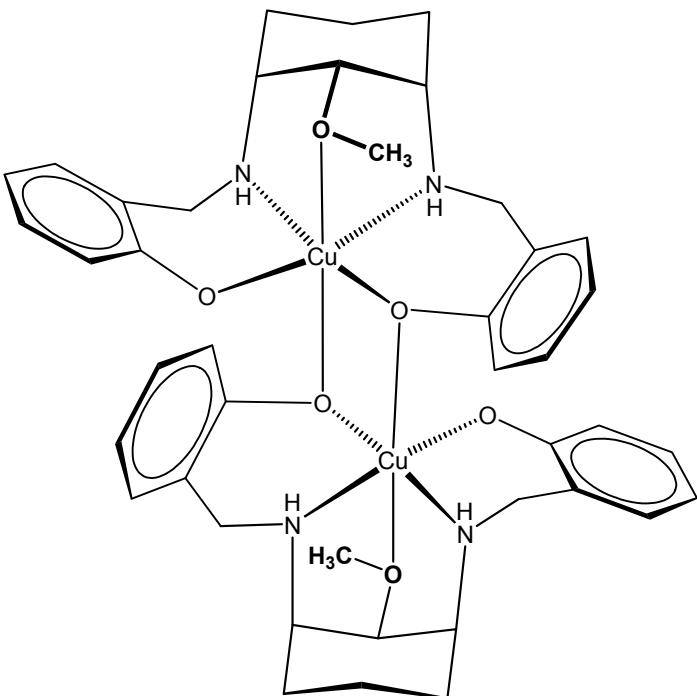


Abbildung 2.10a: Schematische Darstellung des dimeren Kupfer-thbca Komplexes<sup>[21]</sup>. Zur besseren Übersicht sind nur koordinierende Substituenten der Liganden dargestellt.

#### 2.1.4. Der Ligand 1,3,5-Tri-O-propyl-*cis*-inosit, tpci (7)

Das in Abbildung 2.11 dargestellte, dreifach propylierte *cis*-Inositol-Derivat tpci weist ähnliche Eigenschaften wie tmci auf. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt unter Zuhilfenahme der Karplus-Beziehung (siehe 2.1.3.1.), dass die alkylierten Substituenten in Lösung erwartungsgemäß triäquatorial am Cyclohexanring angeordnet sind.

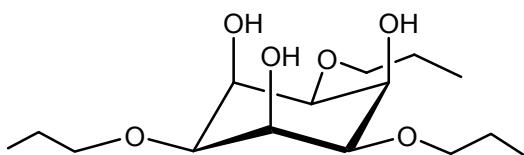


Abbildung 2.11: Der Ligand tpci, 1,3,5-Tri-O-propyl-*cis*-inosit (7).

Im Vergleich zu tmci erhöhen die längeren Alkylketten die Lipophilie nicht maßgeblich, sodass tpci in protischen und aprotisch/polaren Medien gut löslich ist.

Durch die Alkylierung sind die gleichen Auswirkung auf die Stabilität der gebildeten Komplexe in den verschiedenen Medien zu erwarten wie sie für den Ligand tmci beschrieben wurden.

### 2.1.5. Syntheseversuche zur Verknüpfung von *cis*-Inosit

Eine weitere Möglichkeit der selektiven Ligandmodifikation stellt das Verknüpfen von zwei oder mehreren Einheiten dar. Von einem 1:1 Komplex des sechszähnigen *cis*-Inosit Dimers kann man im Vergleich zur 1:2 Verbindung des Monomers bei entsprechender Koordinationsgeometrie aufgrund des günstigeren Entropieterms eine höhere Stabilität erwarten. In der vorliegenden Arbeit wurde der synthetische Zugang zum ethylenverbrückten Dimer, wie in Abbildung 2.12 gezeigt, über Reaktion zweier Ligandgrundkörper mit einem Glykolderivat gesucht. Dazu wurde *cis*-Inosit bzw. *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat (**1**) mit Glykoderivaten, die verschiedene Abgangsgruppen enthielten, umgesetzt.

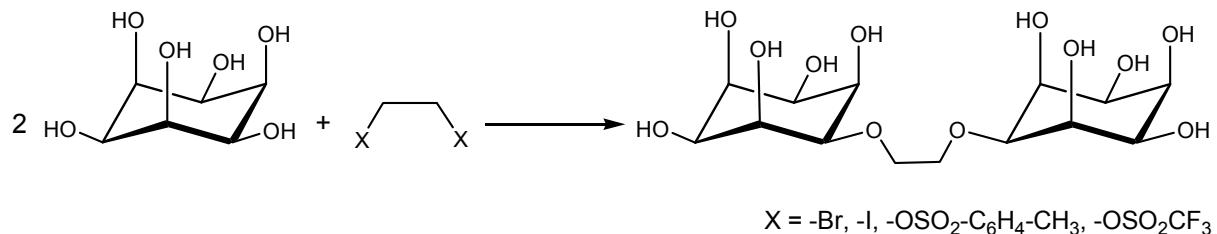


Abbildung 2.12: Allgemeine Syntheseroute zum ethylenverbrückten *cis*-Inositol-Dimer.

Tabelle 2.6 zeigt eine Übersicht der durchgeföhrten Synthesen. Ethyldibromid, –iodid und –*p*-Toluolsulfonat waren kommerziell erhältlich, das Ethylditriflat wurde nach literaturbekannter Synthese hergestellt<sup>[41]</sup>.

Tabelle 2.6: Übersicht der Reaktionsbedingungen zur Verbrückung von *cis*-Inosit.

<b>Edukt</b>	<b>Glykolderivat</b>	<b>Verhältnis</b>	<b>LM</b>	<b>Base</b>	<b>Zusatz</b>
1	Br-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Br	4:1	DMSO	KOH	
1		4:1	DMSO	KOH	KI
1		2:1	ACN	CsOH	Molsieb/TBAI
1	I-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -I	4:1	DMSO	KOH	
1	<i>p</i> ToSO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - <i>p</i> ToSO	4:1	DMSO	KOH	
1		3:1	THF	NaH	
1	TfO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -TfO	4:1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
ino		3:1	DMSO	NaH	
ino		3:1	DMSO	KOH	Molsieb

Es konnte nach Variation der Stöchiometrie, des Lösemittels und der eingesetzten Basen keine Reaktion von ino mit den Glykolderivaten beobachtet werden, was vermutlich auf die geringe Reaktivität des sterisch gehinderten Nucleophils ino zurückzuführen ist. Wie bereits bei den oben beschriebenen Ligandsynthesen beobachtet, führt die Alkylierung mit dem im Vergleich zu Methyliodid weniger reaktiven Propyliodid zu geringeren Ausbeuten. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur erschien aufgrund der konkurrierenden Eliminierungsreaktion des Glykolderivats als nicht sinnvoll.

#### 2.1.5.1. *cis*-Inosit-benzoat

Das einfach benzoylierte Derivat von ino wurde als Nebenprodukt einer Reaktion von *cis*-Inosit-1,3,5-Orthobenzoat (**1**) mit Dibromethan unter Anwesenheit von Cäsiumhydroxid und geringen Mengen des Phasentransferkatalysators Tetrabutylammoniumiodid in Acetonitril erhalten<sup>[42]</sup>. Der Mechanismus ist nicht bekannt und es wurden keine weiteren Versuche zur Aufklärung der Reaktion unternommen.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass *cis*-Inosit-benzoat einem Konformerengleichgewicht unterliegt. Für das in Lösung gemittelte *C<sub>s</sub>* symmetrische Molekül erwartet man jeweils vier Resonanzen für die Protonen im Cyclohexanring,

mit einem Verhältnis von 1:2:2:1. Abbildung 2.13a) zeigt das Protonenspektrum bei 21°C. Man erkennt sieben zum Teil unzureichend getrennte Signale der Ringprotonen im Bereich 3.5 bis 6.0 ppm, die deutlich verbreitert sind<sup>a</sup>. Die Integration zeigt ein Verhältnis von insgesamt sechs Ringprotonen zu fünf aromatischen Wasserstoffatomen. Die Vervielfachung, Integration und hohe Linienbreite der Signale weisen auf das Vorliegen von zwei Sesselkonformeren hin, die sich, ähnlich dem *cis*-Inosit, bei 21°C kontinuierlich ineinander umwandeln.

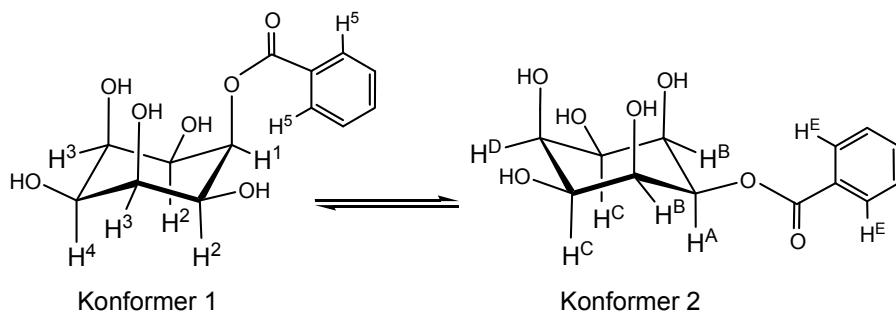
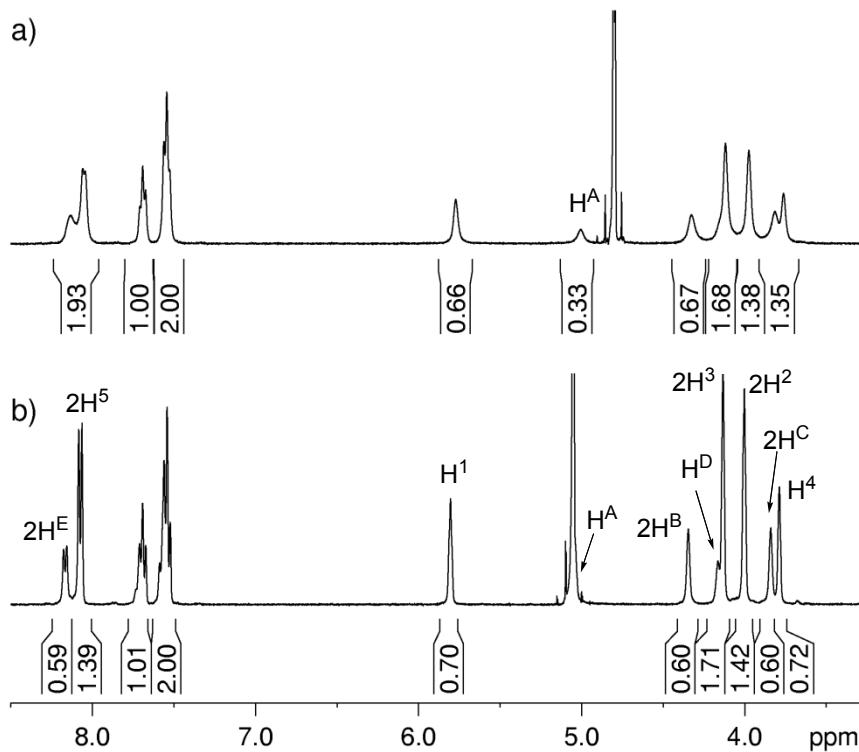


Abbildung 2.13: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von *cis*-Inositol-benzoat, gemessen in D<sub>2</sub>O, bei a) 21°C, b) 5°C mit Benennungsschema der Protonen. Im Spektrum b) wird das H<sup>A</sup> Signal vom Lösemittelpeak überdeckt.

<sup>a</sup> Auch im <sup>13</sup>C-Spektrum beobachtet man breite Signale der Kohlenstoffatome des Cyclohexanrings.

Wie in Abbildung 2.13b) gezeigt, konnten durch Senkung der Meßtemperatur auf 5°C schärfere Signale erhalten werden, die bis auf eine Resonanz ( $2H^3/H^D$ ) deutlich separiert sind. Man beobachtet zudem die Trennung von zwei Signalen aromatischer Protonen ( $H^5$  und  $H^E$ ), die bei 21°C isochron erscheinen. Offensichtlich reicht der Einfluß der Sesselinvolution auf die chemische Verschiebung bis hin zum Phenylsubstituenten.

Die Zuordnung der Resonanzen ist in Abbildung 2.13 angegeben und erfolgte, wie in Kapitel 2.1.3.1. beschrieben, durch Auswertung korrelierter Spektren, die auch eine Identifizierung der Konformeren erlaubten. Das Gleichgewicht liegt demzufolge auf der Seite des Konformers mit axial angeordnetem Benzoësäurerest. Diese Zuordnung steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass äquatorial am Cyclohexanring angeordnete Protonen im Vergleich zu axialen Protonen zu tieferem Feld verschoben sind<sup>[43]</sup>. Die Bevorzugung des axial substituierten Konformers von *cis*-Inosit kann möglicherweise durch Solvatationseffekte und die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zum Carbonylsauerstoffatom erklärt werden.

Die Integration der Signale lieferte für die Konformeren bei 5°C ein Verhältnis von Konformer 1 zu Konformer 2 von 70:30. Die Bevölkerung der Konformationen ändert sich mit der Temperatur, bei 21°C liegt das Verhältnis bei etwa 66:34. Diese Gleichgewichtsverschiebung in Richtung des energetisch ungünstigeren Konformers bei Erhöhung der Temperatur kann durch das Prinzip von Le Chatelier erklärt werden. Bis zu einer Meßtemperatur von 50°C wurde keine Koaleszenz der Protonensignale beobachtet.

Im Festkörper nimmt der Benzoylrest, wie für sterisch anspruchsvolle Substituenten zu erwarten ist, eine äquatoriale Position am Ring ein. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Struktur zeichnet sich durch eine starke intermolekulare Verknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen aus, die in Tabelle 2.7 angegeben sind. Es liegen eine intramolekulare H-Brücke zwischen zwei axial stehenden Alkoholfunktionen, ( $O_2-H_2O\cdots O_6$ ), sowie mehrere intermolekulare Wasserstoffbrücken vor, die jedes Molekül mit sieben Nachbarn verbinden. Mit Ausnahme von  $O_4-H_4O$  fungiert dabei jede Hydroxygruppe zugleich als Wasserstoffdonor und –akzeptor.

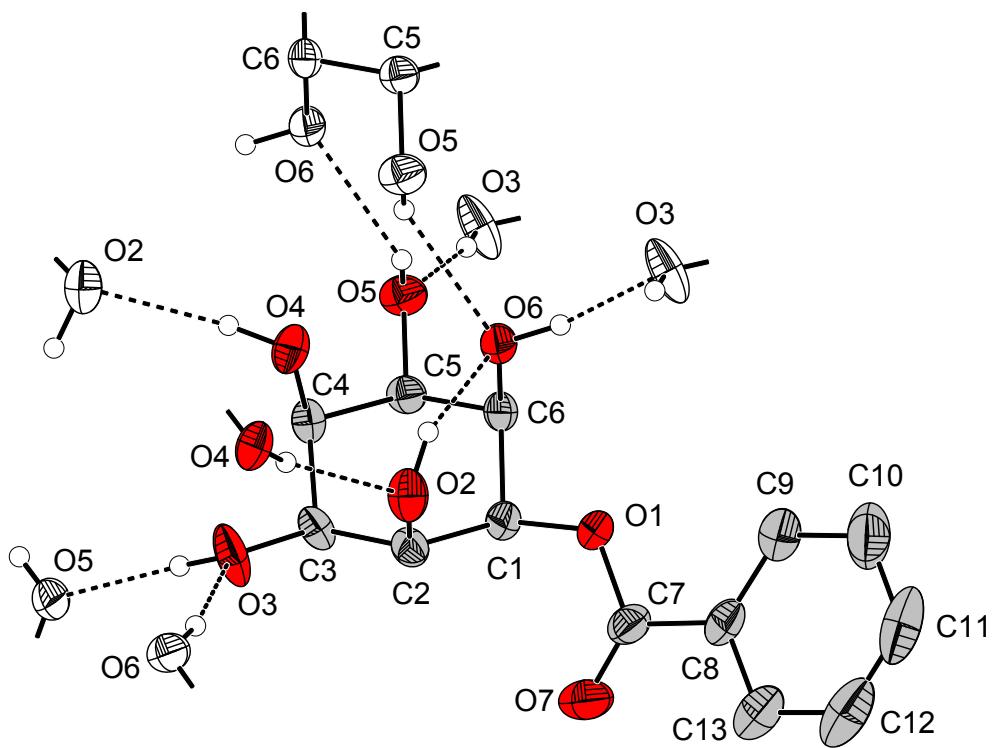


Abbildung 2.14: Molekülstruktur von *cis*-Inositol-benzoat im Festkörper.

Die Wasserstoffbrücken verbinden die Moleküle zu Doppelschichten, die sich parallel der *bc*-Ebene erstrecken. Sie sind aufgebaut aus sich gegenüberliegenden, über H-Brücken verknüpften *cis*-Inositol-Ringen und nach außen ragenden Benzoyl-substituenten. Wie in Abbildung 2.15 zu erkennen, bilden sich durch Stapelung dieser Schichten entlang der *a*-Achse getrennte hydrophile und hydrophobe Bereiche im Kristall aus.

Tabelle 2.7: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen  $O_{D(\text{onor})}-H\cdots O_{A(\text{zeptor})}$  im Festkörper von *cis*-Inositol-benzoat, gemessen in DIAMOND.

$O_D-H\cdots O_A$	$O_D-H$	$H\cdots O_A$	$O_D-O_A$	$O_D-H\cdots O_A$
$O(2)-H(2O)\cdots O(6)$	0.901	1.965	2.765	147.2
$O(3)-H(3O)\cdots O(5)$	0.867	1.850	2.674	163.7
$O(4)-H(4O)\cdots O(2)$	0.904	2.040	2.884	155.0
$O(5)-H(5O)\cdots O(6)$	0.773	2.253	2.847	134.5
$O(6)-H(6O)\cdots O(3)$	0.918	1.783	2.691	169.2

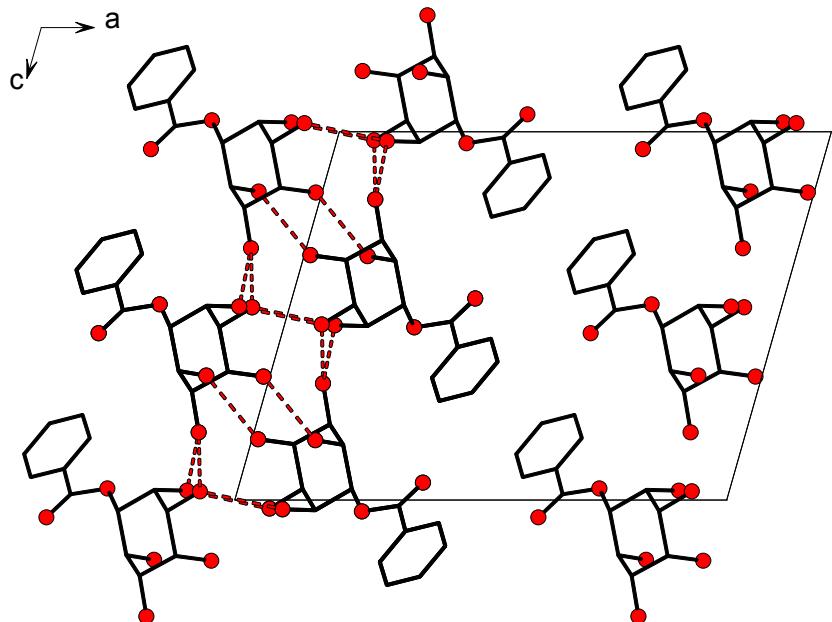


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Schichtstruktur im Festkörper von *cis*-Inosit-benzoat mit Elementarzelle. Blick entlang der *b*-Achse. Gestrichelte Bindungen stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar.

### 2.1.6. Aufweitungswinkel $\phi$ im *cis*-Inosit-Grundkörper

Aufgrund des rigid Cyclohexanrings besitzen die Koordinationsmodi von *cis*-Inositol und seiner Derivate eine vorgegebene Kavität, die sich nur innerhalb gewisser Grenzen an die Größe des Metallzentrums anpassen kann, indem sich die Abstände zwischen den Sauerstoffdonoren verändern. Eine große Aufweitung der Kavität führt zu energetisch ungünstigen Bindungsverhältnissen im Cyclohexangerüst und zu einer verminderten Stabilität des Komplexes.

Zur Beschreibung der Aufweitung zwischen den triaxial angeordneten Donorgruppen wird in den folgenden Kapiteln der Aufweitungswinkel  $\phi$  angegeben. Wie in Abbildung 2.16 dargestellt, ist dies der Winkel zwischen dem Schwerpunkt (SP) der drei Kohlenstoffatome mit axial angeordneten Substituenten im Cyclohexanring (hier C1, C2 und C3) und einem koordinierenden Donoratom, in der Abbildung O1. Den Scheitelpunkt bildet das Kohlenstoffatom C1. Auf diese Weise lassen sich für ein Molekül mit drei axial angeordneten Substituenten drei  $\phi$  Winkel angeben (für O1, O2 und O3), die eine Aufweitung quantifizieren. Im Gegensatz zur Beschreibung der Aufweitung der Kavität über die O–O Abstände zwischen den bindenden Donoren ermöglicht  $\phi$  die Betrachtung einzelner Donorgruppen.

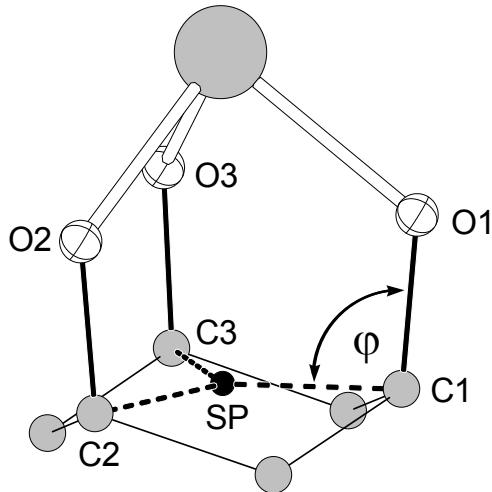


Abbildung 2.16: Darstellung des Aufweitungswinkels  $\varphi$  in einem Orthoester oder Metallkomplex von *cis*-Inosit. Die äquatorialen Substituenten am Ring sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Um die Werte für  $\varphi$  besser einordnen zu können, wäre der Vergleich mit dem freien Ligand sinnvoll. Während für das unsubstituierte Cyclohexan ein idealer Winkel  $\varphi(\text{SP}-\text{C}-\text{H})$  von  $90^\circ$  angenommen werden kann, führt die sterische und elektrische Repulsion zwischen den axial angeordneten Sauerstoffatomen im *cis*-Inosit bereits ohne Wechselwirkung mit einem Zentralatom zu einer leichten Aufweitung. In der von Freeman et al. publizierten Kristallstruktur von *cis*-Inosit<sup>[44]</sup> liegt der gemittelte Winkel  $\varphi$  bei  $97.8^\circ$ . Aufgrund der mäßigen Qualität des Datensatzes und den vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den axialen Donoren kann dieser Winkel nur einen groben Anhaltspunkt, aber keinen Vergleichswert für einen ungestörten Ligandgrundkörper geben.

Trotzdem sollte der relative Vergleich der  $\varphi$  Winkel in den verschiedenen Metallkomplexen Informationen über die durch eine Koordination forcierte Aufweitung der Kavität liefern.

Die Aufweitungen in den Festkörperstrukturen der synthetisierten, organischen *cis*-Inosit-Derivate sind in Tabelle 2.8 mit dem durchschnittlichen Winkel  $\varphi$ , sowie ihrem minimalen und maximalen Wert aufgeführt. Bei den adamantanartigen Strukturen der Orthoesterderivate zeigen sich fast identische Winkel, die unterhalb des für einen unsubstituierten Cyclohexanring erwarteten Wertes von  $90^\circ$  liegen. Anscheinend wird durch Knüpfung der kovalenten Bindungen zum Orthoesterkohlenstoff genügend Energie aufgebracht um die Abstände der axial am Ring angeordneten Sauerstoffatome trotz der sterischen und elektrischen Repulsion zu verringern.

Tabelle 2.8: Vergleich der Aufweitungswinkel  $\varphi$  in den Festkörperstrukturen von *cis*-Inosit und Derivaten.

Verbindung	$\varphi_{\text{gemittelt}}$	$\varphi_{\text{min}}$	$\varphi_{\text{max}}$
<i>cis</i> -Inosit-1,3,5-orthoacetat	86.8	-	-
<i>cis</i> -Inosit-1,3,5-orthobenzoat <b>1</b>	87.0	86.8(O6)	87.3(O4)
Tri-O-methyl- <i>cis</i> -Inosit-1,3,5-orthobenzoat <b>2</b>	87.2	86.8(O16)	87.2(O12)
Tri-O-propyl- <i>cis</i> -Inosit-1,3,5-orthobenzoat <b>3</b>	87.1	86.9(O3)	87.3(O1)
1,3,5-Tri-O-methyl- <i>cis</i> -inosit-2-benzoat <b>4</b>	96.8	94.5(O1)	99.8(O5)
<i>cis</i> -Inosit-benzoat	96.5	92.6(O6)	100.1(O2)
1,3,5-Tri-O-methyl- <i>cis</i> -inosit, tmci <b>6</b>	97.9	91.8(O4)	101.9(O5)
<i>cis</i> -Inosit <sup>[44]</sup>	97.8	96.9	98.9

Bei den unterschiedlich substituierten Derivaten ohne Orthoestergruppe liegen die Mittelwerte von  $\varphi$  zwischen  $96.5^\circ$  und  $97.9^\circ$ . Auffallend ist die große Differenz zwischen minimaler und maximaler Aufweitung bei 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit-2-benzoat (**4**), *cis*-Inosit-benzoat und tmci (**6**). Sie lässt sich durch den Einfluß der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den axialen Hydroxygruppen erklären. Die Alkoholfunktion, deren Sauerstoffatom als Akzeptor der H-Brücke agiert, weist einen geringen  $\varphi$  Winkel auf, während die als Donor wirkende Alkoholfunktion einen großen Winkel zum Cyclohexanring bildet. Der Substituent mit Akzeptorsauerstoffatom ist demnach in Richtung des Donoratoms, welches der erhöhten Repulsion durch stärkere Aufweitung ausweicht, verschoben.

Da in Metallkomplexen diese Art der Wasserstoffbrückenbindungen nicht auftritt, kann man davon ausgehen, dass neben intermolekularen H-Brücken und Packungseffekten im Kristall hauptsächlich die Koordination der axialen Hydroxygruppen an das Metallzentrum die Aufweitungswinkel im Ligandgerüst beeinflusst.

### 2.1.7. Stabilität von *cis*-Inosit im basischen Medium

Idealerweise sollten als Liganden verwendete Moleküle neben der erwünschten Komplexbildung keine weiteren Reaktionen wie Zerfalls- oder Redoxreaktionen eingehen. Von *cis*-Inosit als Polyol mit in *syn* Stellung angeordneten Alkoholgruppen kann jedoch eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber Oxidationsmitteln erwartet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei der Synthese von *cis*-Inosit Komplexen mit Blei(IV) (Kapitel 2.2.4.1.) und Mangan(III) (Kapitel 2.2.7.) eine Reduktion des eingesetzten Metallions beobachtet. Die Oxidation von vicinalen Diolen mit Blei(IV)salzen ist eine gängige Reaktion in der organischen Chemie und führt meist zur Spaltung der C–C Bindung<sup>[45,46]</sup>. Während bei der Reaktion von Bleitetraacetat mit ino keine Spaltprodukte des Liganden identifiziert werden konnten, wurde bei der Umsetzung von *cis*-Inosit mit Mangan(III), welches ebenfalls als Oxidationsmittel von 1,2-Diolen Verwendung findet<sup>[47]</sup>, die Bildung von Oxalat nachgewiesen.

Auch die elektrochemischen Untersuchungen des  $\text{VO}^{2+}$ -ino Systems<sup>[32]</sup> gaben Hinweise auf eine Redoxaktivität des *cis*-Inosit im basischen Medium. Mit der verwendeten Goldarbeitselektrode konnten interpretierbare Cyclovoltammogramme des  $[\text{V}^{(\text{V})/(\text{IV})}(\text{inoH}_3)_2]^{1/2^-}$  Paars bis zu einem pH-Wert von 11.5 erhalten werden. Im stärker alkalischen Milieu beobachtete man jedoch zunehmend unsymmetrischere Peaks des Elektronenübergangs.

In der vorliegenden Arbeit wurde der freie Ligand ino in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten mittels cyclischer Voltammetrie untersucht. Während bei Messungen an einer Platinelektrode sowie bei neutralem pH-Wert keine nennenswerte Redoxaktivität zu erkennen ist, lassen mit einer Goldelektrode aufgenommene Cyclovoltammogramme im basischen Milieu eine Oxidation von *cis*-Inosit erkennen.

Abbildung 2.17 zeigt ein Cyclovoltammogramm von ino bei pH 10. Man beobachtet zwei irreversible Oxidationspeaks bei den Potentialen 694 mV und 261 mV (gegen Ag/AgCl) sowie einen Reduktionspeak bei 382 mV (gegen Ag/AgCl), in der Abbildung 2.17 mit 1, 3 respektive 2 gekennzeichnet. Diese Signale sowie der Anstieg eines anodischen Peakstroms im negativen Rückscan bis zum Maximum bei 191 mV - im Bild mit 4 bezeichnet - werden nach Burke und Nugent auf das elektrokatalytische Verhalten der Goldelektrode zurückgeführt<sup>[48,49]</sup>. Ihren Untersuchungen zufolge zeigt der anodische Peakstrom 1 die Bildung einer

Goldoxid-Schicht auf der Elektrode an, während das Signal 2 aus der Reduktion des Goldoxids resultiert. Der anodische Peakstrom 3 signalisiert die Oxidation von *cis*-Inosit. Dies steht in Übereinstimmung mit den von Łuczak et al. veröffentlichten Untersuchungen zur elektrochemischen Oxidation verschiedener aliphatischer und cyclischer Diole und Aminoalkohole im basischen Milieu<sup>[50,51]</sup>. Der Anstieg des Stroms im negativen Halbscan (2 → 4) wird von Burke und Łuczak auf die Reduktion der Goldoxidschicht durch das Reduktionsmittel, in diesem Fall *cis*-Inosit, zurückgeführt. Das Signal 4 resultiert demzufolge aus der Oxidation von ino und liegt bei ähnlichem Potential wie der Peak 3 im positiven Halbscan.

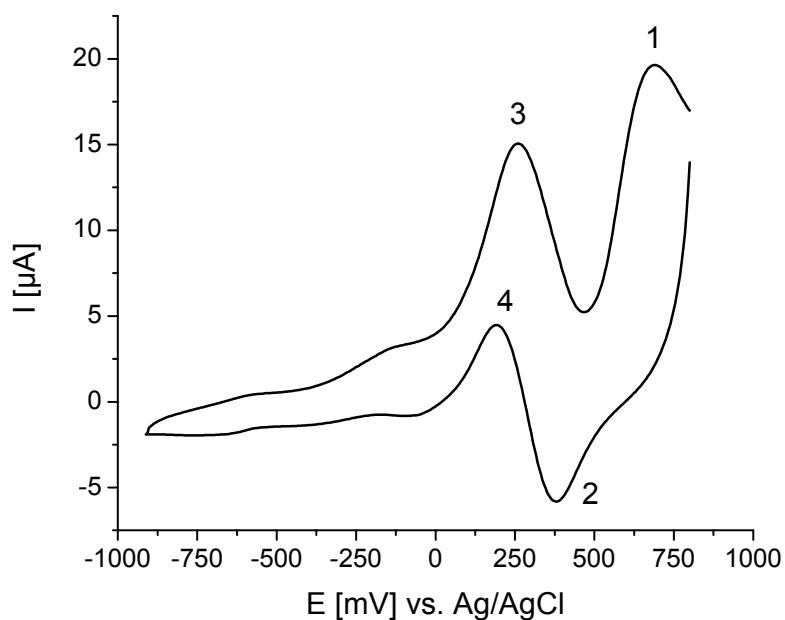


Abbildung 2.17: Cyclovoltammogramm des freien Liganden *cis*-Inositol bei pH = 10, ([ino] = 30 mM, [KCl] = 0.5 M, Au-Arbeitselektrode, Scangeschwindigkeit v = 300 mV/s).

Laut Łuczak wird der Reaktionsablauf durch Adsorption des Substrats an die Goldoberfläche bestimmt, welches dann unter Reaktion mit ebenfalls adsorbierten Hydroxidionen oxidiert wird. Als Reaktionsprodukte des 1,2-Cyclohexandiol werden cyclische Ketone, unter Ringspaltung auch Aldehyde und Dicarbonsäuren diskutiert<sup>[51]</sup>. Bei der Oxidation von *cis*-Inositol kann ein ähnlicher Reaktionsverlauf angenommen werden, für eine eindeutige Interpretation der komplexen Redoxprozesse von *cis*-Inositol an einer Goldelektrode sind die bisherigen Untersuchungen jedoch nicht ausreichend.

Die Oxidationsanfälligkeit von *ino* kann mehrere Auswirkungen auf die Untersuchung der komplexbildenden Eigenschaften haben. So wird möglicherweise die Koordination von Metallionen, die entweder als Oxidationskatalysatoren wirken oder dauerhaft reduziert werden können, verhindert. Auf der anderen Seite kann *cis*-Inosit durch Koordination des Metallion in der höheren Oxidationsstufe stabilisieren und die Stärke des Oxidationsmittels verringern. Welcher dieser beiden Effekte vorherrscht hängt von den Redox- und komplexbildenden Eigenschaften des jeweiligen Metalls ab.

## **2.2. Koordinationsverbindungen von *cis*-Inosit, *tmci* und *tpci***

### **2.2.1. Beschreibung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie**

Für viele Metallverbindungen des tridentaten *cis*-Inosit und seiner Derivate erwartet man eine oktaedrische Koordination des Zentralatoms durch Bildung von 1:2 Komplexen. Das Oktaeder ist als Koordinationspolyeder für Komplexe mit Koordinationszahl sechs am weitesten verbreitet, hier nehmen die Liganden Positionen ein, die den größtmöglichen Abstand zueinander bei möglichst kurzer Bindung zum Zentralatom erlauben. Mitunter weicht die Koordinationsgeometrie dieser Komplexe in Lösung aufgrund der Natur des Metalls und struktureller Anforderungen der Liganden stark vom idealen Oktaeder ab. Im Festkörper wird die Anordnung der Liganden zusätzlich von Wasserstoffbrückenbindungen und Packungseffekten beeinflusst.

Der Ligand *cis*-Inosit kann ausschließlich facial an ein Metallzentrum binden und erlaubt den drei koordinierenden Sauerstoffatomen aufgrund seines starren Gerüstes keine vom gleichseitigen Dreieck signifikant abweichende Anordnung. Daher wird das Koordinationspolyeder in einem 1:2 Komplex maßgeblich durch die Stellung der beiden Liganden zueinander bestimmt.

Die Abweichungen von der idealen Oktaedersymmetrie werden nach Stiefel et al. in zwei Kategorien eingeteilt<sup>[52]</sup>. Zum einen können sich die gegenüberliegenden Dreiecksflächen parallel zueinander verdrehen. Im Extremfall entsteht auf diese

Weise aus einem Oktaeder ein Prisma mit rechteckigen Seitenflächen. Diese Verzerrung wird durch den Twistwinkel  $\phi$  beschrieben: in Antiprismen wie dem Oktaeder ist  $\phi = 60^\circ$ , im Prisma selbst gilt  $\phi = 0^\circ$  (Abbildung 2.18a). Des Weiteren kann das Oktaeder in Richtung der dreizähligen Achse gestreckt oder gestaucht sein, sodass ein trigonales Antiprisma, das im Gegensatz zum Oktaeder keine vierzählige Drehachse mehr aufweist, entsteht. Diese Verzerrung wird durch das Verhältnis der Dreiecksseitenlängen  $s$  zum Abstand der Dreiecksflächen-Schwerpunkte  $h$  ausgedrückt (siehe Abbildung 2.18b). Im idealen Oktaeder ist dieses Verhältnis  $s/h = \sqrt{3/2} = 1.22$ . Ein Wert von unter 1.22 entspricht dabei einer Streckung, ein Verhältnis größer 1.22 einer Stauchung des Antiprismas.

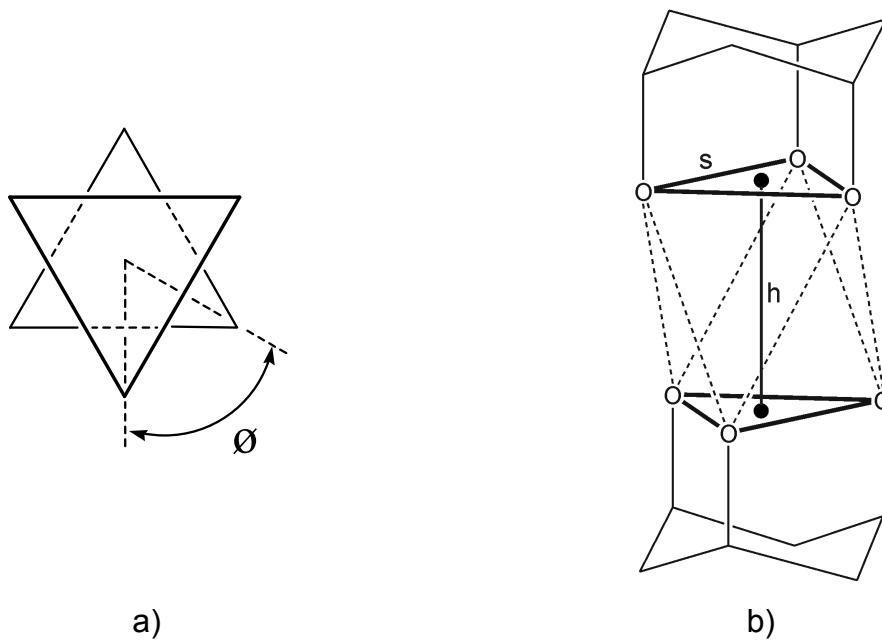


Abbildung 2.18: Beschreibung der Verzerrung in 1:2 Komplexen bei bis-triaxialer Koordination von *cis*-Inosit und Derivaten.  
 a) Der Twistwinkel  $\phi$  der Dreiecksflächen.  
 b) Verzerrung in trigonaler Richtung,  $s$ : O–O Abstände,  $h$ : Abstand der Donoratomschwerpunkte. Nichtbindendende Donorgruppen sind nicht dargestellt.

Durch die bis-tridentate Koordination des *cis*-Inosit sind beide Verzerrungstypen möglich, eine rein tetragonale Verzerrung in Richtung einer vierzähligen Achse hingegen ist aufgrund des facialen Koordinationmusters eingeschränkt. Des Weiteren können sich die Liganden in einer zueinander geneigten Stellung befinden. Diese Anordnung wäre bei Koordination weiterer Liganden zu erwarten, sodass Polyeder höherer Koordinationszahlen wie beispielsweise überkappte Prismen oder ein Würfel entstehen.

Zur Beschreibung der im Folgenden diskutierten Koordinationspolyeder von 1:2 Komplexen werden die Parameter  $\phi$  und s/h nach Stiefel et al. herangezogen um Abweichungen vom idealen Oktaeder zu quantifizieren. Zur Bestimmung des Twistwinkels wird ein Mittelwert aus den Torsionswinkel zwischen den Donoratomen und den Dreiecksflächenschwerpunkten berechnet und als  $\bar{\phi}$  angegeben.

## 2.2.2. Verbindungen der Struktur $[K_2(\text{ino})_2][M^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Durch Reaktion von Titan(IV)isopropoxid mit drei Äquivalenten ino und anschließender Deprotonierung mit KOH-Lösung konnte ein 1:2-Komplex erhalten werden, der mit dem Dikation  $[K_2\text{ino}_2]^{2+}$  als Gegenion auskristallisiert. Der Festkörper ist isostrukturell zum 2007 von Morgenstern et al. beschriebenen Vanadium(IV) Komplex mit *cis*-Inositol<sup>[32]</sup>. In den Verbindungen sind die Metallionen über den triaxialen Koordinationsmodus gebunden, wie es für Ionen mit einem Radius unter 0.8 Å erwartet wird<sup>[13]</sup>. Die Ausbildung desselben Strukturtyps für den Titan-Komplex lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass sie in der gleichen Oxidationsstufe vorliegen und ähnliche Ionenradien (siehe Tabelle 2.9.) aufweisen.

Höher geladene Ionen wie zum Beispiel Niob(V) oder Mo(V) können diese spezielle Struktur trotz vergleichbarer Radien nicht ausbilden, da für eine ausgeglichene Ladungsbilanz neben dem Dikation  $[K_2\text{ino}_2]^{2+}$  ein Dianion  $[M^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2]^{2-}$  gebildet werden muß. Dies ist mit einem fünffach geladenen Zentralatom M nicht möglich, da nur drei Donorfunktionen pro *cis*-Inositol an ein acidifizierendes Metallkation gebunden sind und die beiden Liganden daher insgesamt maximal sechs Protonen abgeben können.

Durch unvollständige Deprotonierung der koordinierenden Donorgruppen im Dianion kann die Struktur  $[K_2(\text{ino})_2][M^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2]$  auch von Komplexen dreifach geladener Kationen eingenommen werden.

Tabelle 2.9: Effektive Ionenradien<sup>[53]</sup> [Å] ausgewählter Metallionen bei KZ=6. Metalle, von denen in dieser Arbeit Kristalle der Form  $[K_2(\text{ino})_2][M^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erhalten wurden, sind hervorgehoben. (a): Ionenradius im high-spin Zustand. (b):  $[K_2(\text{ino})_2][V^{(\text{IV})}(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ist literaturbekannt<sup>[32]</sup>.

<b>Ti(IV)</b>	<b>0.605</b>	Mn(III)	0.785 <sup>a)</sup>	Sc(III)	0.745
Zr(IV)	0.72	<b>Mn(IV)</b>	<b>0.53</b>	<b>Al(III)</b>	<b>0.535</b>
Hf(IV)	0.71	Fe(III)	0.645 <sup>a)</sup>	<b>Ga(III)</b>	<b>0.62</b>
V(IV)	0.58 <sup>b)</sup>	Ru(III)	0.68	Si(IV)	0.400
W(IV)	0.66	<b>Ru(IV)</b>	<b>0.62</b>	<b>Ge(IV)</b>	<b>0.53</b>
		<b>Os(IV)</b>	<b>0.63</b>	<b>Sn(IV)</b>	<b>0.69</b>

Für die Synthese und Kristallisation von *cis*-Inosit Komplexen mit dreifach und vierfach geladenen Metallkationen ähnlicher Größe wurden in den weiteren Versuchen Reaktionsbedingungen gewählt, die die Bildung von Verbindungen dieser Zusammensetzung begünstigen sollten. Es konnten auf diese Weise acht Komplexe von ino mit Haupt- und Nebengruppenmetallen dargestellt und im Festkörper über Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Jede dieser Verbindungen erwies sich als isostrukturell zu dem von Morgenstern et al. beschriebenen  $[K_2(\text{ino})_2][V(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.2.2.1. Synthese von Komplexen der Struktur $[K_2(\text{ino})_2][M^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Die Synthesen der Verbindungen von Aluminium, Gallium, Zinn, Ruthenium und Osmium erfolgte in Wasser bei einem Metall/Ligand Verhältnis von 1:4. Zur Darstellung des Titan- und Germaniumkomplexes wurden die hydrolyseempfindlichen Substanzen Titantriisopropoxid und Germaniumtetrachlorid verwendet und die Reaktion in wasserfreiem Methanol durchgeführt. Die nach Entfernen des Methanols erhaltenen Rückstände sind gut wasserlöslich, was ein Indiz für die vollständige Bildung des stabilen Titan- bzw. Germaniumkomplexes ist, da eventuell nicht umgesetzte Metallalkoxide oder -chloride mit Wasser als unlösliche Oxide oder Hydroxide ausfallen würden. Zur Bildung des  $[K_2\text{ino}_2]^{2+}$  Ions und zur Deprotonierung der koordinierenden OH-Gruppen im  $[M^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2]^{2-}$  Dianion wurde bei jedem Syntheseansatz wässrige Kaliumhydroxidlösung zugegeben.

Die Darstellung des Mangan(IV)komplexes erfolgte ausgehend vom Mangan(III)-acetat, das im basischen Wasser-Methanol-Gemisch zunächst unlöslich ist. Nach Zugabe von drei Äquivalenten *ino* bildete sich an der Luft eine orange-rote Lösung, aus der Kristalle der Mangan(IV)-Verbindung erhalten wurden. Es ist anzunehmen, dass Mangan(III) durch Luftsauerstoff oxidiert wird. Eine ähnliche Reaktion wurde bei der Umsetzung von Mangan(III)acetat mit *myo*-Inositol beobachtet<sup>[54]</sup>.

Im Kristall wurde die Oxidationsstufe des Zentralatoms mithilfe des empirischen bond-valence Konzepts<sup>[55]</sup> über die Bindungslängen zu den koordinierenden Alkoxogruppen bestimmt. Die berechnete Summe beträgt 3.9, das Metallkation liegt demzufolge als vierwertiges Kation mit  $d^3$ -Elektronenkonfiguration vor.

Das UV/Vis-Spektrum der aufgelösten Kristalle des Mangankomplexes ist in Abbildung 2.19 dargestellt. Es zeigt eine Schulter bei 538 nm ( $\varepsilon = 367 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) sowie zwei CT-Banden bei 350 nm ( $\varepsilon = 9430 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und 273 nm ( $\varepsilon = 8863 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Richens et al. verglichen UV/Vis Spektren von Komplexen des Mangan in den Oxidationsstufen II bis IV und fanden bei Mn(IV)-Komplexen einen steilen Anstieg der Absorption ab etwa 600 nm, eine Schulter im Bereich von 500 bis 540 nm und einen CT-Übergang bei etwa 270 nm<sup>[56]</sup>.

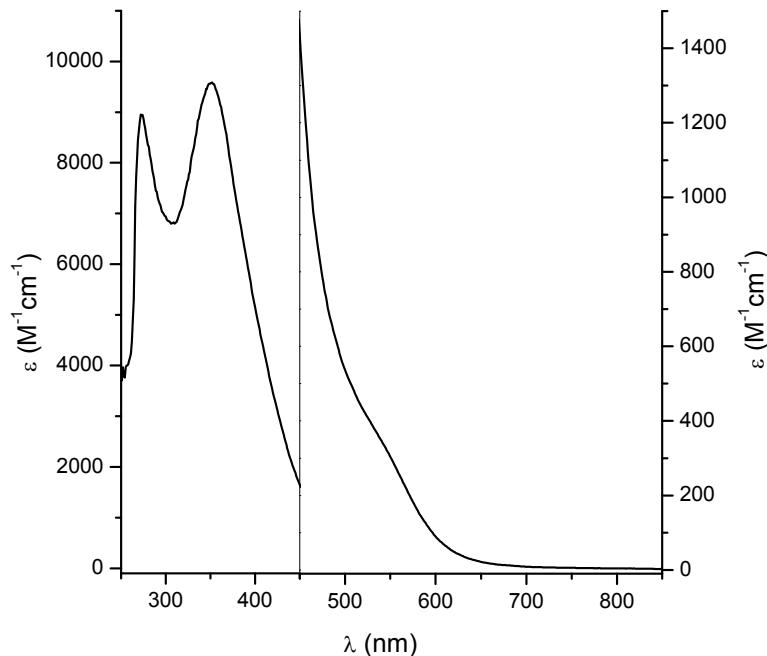


Abbildung 2.19: UV/Vis Spektrum einer wässrigen Lösung von  $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{Mn}(\text{IV})(\text{inoH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , aufgetragen gegen den Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon$ .

Wie aus dem Tanabe-Sugano-Diagramm<sup>[57]</sup> ersichtlich ist, sind für ein oktaedrisch koordiniertes  $d^3$ -Ion wie Mangan(IV) drei Elektronenübergänge spineraubt:  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  und  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ . Richens et al. ordnen die Schulterbande bei etwa 520 nm dem  $d-d$ -Übergang  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  zu. Da das Spektrum des ino-Mangan Komplexes die gleichen Absorptionen wie die in der Literatur beschriebenen Spektren verschiedener Mangan(IV) Komplexe aufweist, kann man davon ausgehen, dass in Lösung ebenfalls ein Komplex des vierwertigen Mangans vorliegt.

Eine weitere, unabhängige Methode zur Ermittlung der Oxidationsstufe des Mangan-*cis*-Inosit Komplexes in Lösung stellt die Bestimmung der ungepaarten Elektronen im Komplex nach der Methode von Evans<sup>[58-60]</sup> dar.

Bei dieser Methode wird ein  ${}^1H$ -NMR-Spektrum einer Referenzsubstanz, in diesem Fall *tert*-Butanol, mit und ohne die Einwirkung einer paramagnetischen Probe bekannter Konzentration aufgenommen. Der Paramagnetismus des gelösten Komplexes bewirkt eine Änderung der chemischen Verschiebung der Resonanz von *tert*-Butanol; die Differenz zum Signal der reinen *tert*-Butanol-Lösung erlaubt die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität des paramagnetischen Komplexes und damit die Bestimmung der Anzahl ungepaarter Elektronen des Metallkations in der Verbindung.

Da die Löslichkeit der Kristalle nicht ausreichte um für diese Methode genügend konzentrierte Lösungen von  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Mn(IV)}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  herzustellen, wurde ein entsprechender Komplex mit Natrium als Gegenion synthetisiert. Die Darstellung erfolgte mit zwei Äquivalenten Ligand und Natronlauge als Base. Wie bei der Synthese von  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Mn(IV)}(\text{inoH}_3)_2]$  beobachtete man während der Reaktion das Aufklaren der braunen Suspension zur orange-roten Lösung. Nach Fällung mit Aceton konnte  $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{inoH}_3)_2]$  als wasserlösliches Pulver isoliert werden.

Mit der Methode nach Evans wurde für diesen Komplex ein magnetisches Moment von 3.71 BM gemessen, dies entspricht 2.8 ungepaarten Elektronen. Im  $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{inoH}_3)_2]$  Komplex liegt das Zentralatom somit in der Oxidationsstufe +IV mit  $d^3$ -Elektronenkonfiguration vor.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der spektrophotometrischen Charakterisierung von  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Mn(IV)}(\text{inoH}_6)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in Lösung und untermauert die durch die bond-valence Summe berechnete Ladung des Mangan im Festkörper des Komplexes.

Der Rutheniumkomplex  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Ru(IV})(\text{inoH}_6)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurde ausgehend von Ruthenium(III)chlorid in Wasser bei einem Metall/Ligand Verhältnis von 1:4 hergestellt. Während der Synthese beobachtete man einen Farbumschlag von braun nach grün, der auf eine Redoxreaktion hindeutet. Die Oxidationsstufe des Ruthenium im Festkörper wurde nach dem bond-valence Konzept bestimmt<sup>[55]</sup>, die berechnete Summe ist 4.1, sodass man von einer Oxidation des eingesetzten Ru(III) zum vierwertigen Ruthenium ausgehen kann.

#### 2.2.2.2. Die Festkörperstruktur von $[K_2(\text{ino})_2][M^{(2x-2)}(\text{inoH}_x)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Es konnten kristalline Verbindungen mit den Zentralatomen  $M = \text{Al(III)}, \text{Ga(III)}, \text{Ge(IV)}, \text{Sn(IV)}, \text{Ti(IV)}, \text{Mn(IV)}, \text{Ru(IV)}$  und  $\text{Os(IV)}$  erhalten werden. Die Strukturen wurden in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  gelöst. Die acht Kristallstrukturen unterscheiden sich untereinander nur leicht in Bezug auf Bindungslängen und Orientierung der Wasserstoffbrückenbindungen. Im Folgenden wird die Koordinationsgeometrie und dreidimensionale Verknüpfung am Beispiel des Titankomplexes diskutiert.

Im Festkörper bildet sich das zentrosymmetrische Dikation  $[K_2(\text{ino})_2]^{2+}$ , in dem jedes Kalium die Koordinationszahl neun besitzt. Wie in Abbildung 2.20a) dargestellt, binden die Liganden über die triaxiale Koordinationsnische an ein und gleichzeitig über den side-on Modus an das zweite Kaliumion. Alle Sauerstoffdonoren der beiden Liganden bleiben protoniert. Die axial angeordneten Sauerstoffatome (im abgebildeten Titankomplex O9 und O11) wirken als  $\mu$ -Hydroxobrücke und jedes Kaliumion wird zusätzlich von zwei äquatorial positionierten OH-Gruppen des  $[M^{(2x-2)}(\text{inoH}_x)_2]^{2-}$  Anions (O4 und O6) sowie einem Wassermolekül (O2W) koordiniert. Wie in Abbildung 2.20b) gezeigt, umgeben die neun Bindungspartner das Kaliumion in Form eines verzerrten, einfach überkappten, quadratischen Antiprismas, bei dem das Sauerstoffatom des Wassermoleküls die Kappe bildet. Die verbrückenden Sauerstoffatome spannen die vierseitige Grundfläche auf, über die zwei Antiprismen miteinander verknüpft sind. Das Inversionszentrum befindet sich auf der Flächenmitte. Die beiden Kaliumatome kommen sich bei dieser Anordnung recht nahe, die K-K Abstände liegen im Bereich von 3.607 bis 3.714 Å und damit durchschnittlich 0.55 Å über dem doppelten Ionenradius des Kalium mit

Koordinationszahl neun. Die *cis*-Inosit Donorgruppen des  $[K_2(\text{ino})_2]^{2+}$  Ions zeigen in den acht Strukturen eine deutliche Aufweitung der triaxialen Kavität, die Aufweitungswinkel  $\varphi$  liegen zwischen  $99.0^\circ$  und  $100.0^\circ$ .

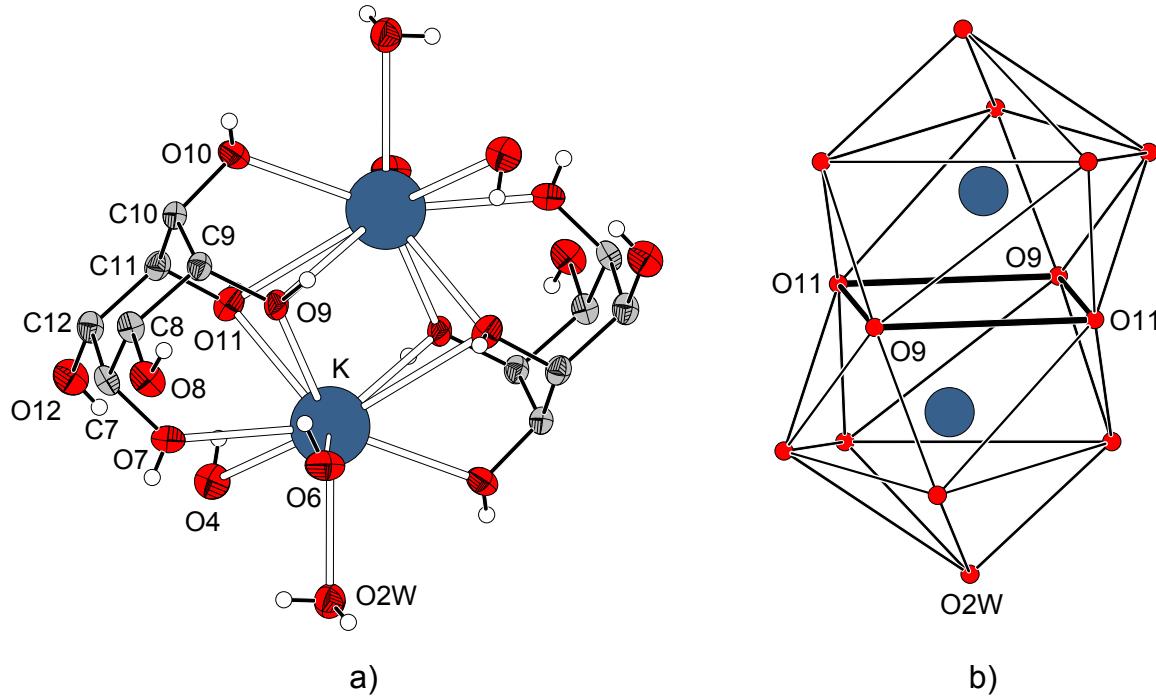


Abbildung 2.20: a) Darstellung des Kations  $[K_2(\text{ino})_2]^{2+}$  im Festkörper von  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Ti}(\text{inoH}_-3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .  
b) Schema der flächenverknüpften Koordinationspolyeder der Kaliumionen in  $[K_2(\text{ino})_2]^{2+}$ , Atome sind mit willkürlichen Radius gezeichnet.

Im Anion werden die Zentralatome M, wie in Abbildung 2.21 dargestellt, facial von zwei Ligandmolekülen über den triaxialen Koordinationsmodus gebunden. Die Metallionen M reagieren als Kationensäuren, sodass die koordinierenden Alkoholfunktionen unter Bildung des Dianions  $[M^{(2x-2)}(\text{inoH}_-x)_2]^{2-}$  vollständig oder teilweise deprotoniert vorliegen. Im Aluminium(III)- und Gallium(III)komplex sollte für eine ausgeglichenen Ladungsbilanz eine Alkoholfunktion protoniert bleiben. Dieses einzelne Proton kann aufgrund der Inversionssymmetrie des Komplexes keinem einzelnen Donorsauerstoffatom zugeordnet werden. Alle übrigen OH-Wasserstoffsäureatome in den acht Komplexstrukturen wurden lokalisiert und isotrop verfeinert.

Da sich das Metallion in den Kristallstrukturen auf einem Inversionszentrum befindet, weisen die durch die Sauerstoffdonoren der Liganden aufgespannten Dreiecksflächen einen mittleren Twistwinkel  $\bar{\vartheta}$  von genau  $60.0^\circ$  auf und bilden ein antiprismatisches Koordinationspolyeder.

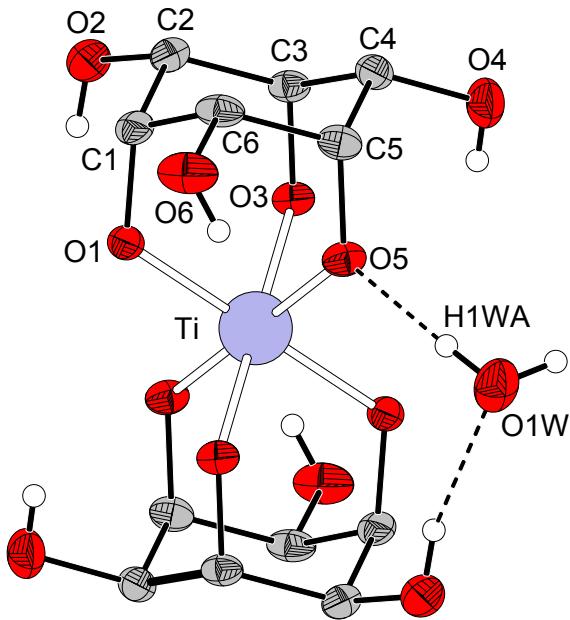


Abbildung 2.21: Darstellung des Anions im Festkörper von  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Ti}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Eine trigonale Verzerrung der oktaedrischen Geometrie, die durch den Abstand der beiden Liganden hervorgerufen wird, liegt nur in geringem Maße vor. Im Titankomplex beobachtet man die stärkste Verzerrung mit einem Verhältnis  $s/h$  von 1.16, welches einer Streckung in trigonaler Richtung entspricht. Im Germaniumkomplex hingegen nähern sich die Liganden einander an, mit einem Wert von  $s/h = 1.26$ . Wie in Tabelle 2.11 gezeigt, sind die Abweichungen vom Wert 1.22 des idealen Oktaeders so gering, dass man die Koordinationssphäre in allen Komplexen als fast ideale Oktaeder beschreiben kann. Die koordinierenden, axial am Cyclohexanring angeordneten Donorgruppen zeigen keine signifikante Winkelauflaufweitung  $\varphi$ .

Die Anionen und Kationen von  $[K_2(\text{ino})_2][M^{(2x-2)}(\text{inoH}_x)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sind abwechselnd entlang der kristallographischen  $c$ -Achse zu Ketten angeordnet. Die Verknüpfung erfolgt über die Koordination äquatorialer OH-Gruppen des Anions zum Kaliumion (in der Abbildung 2.22 die Sauerstoffatome O4 und O6) sowie über Wasserstoffbrückenbindungen, an denen das nicht koordinierende Wassermolekül O1W beteiligt ist (siehe Abbildungen 2.21 und 2.22).

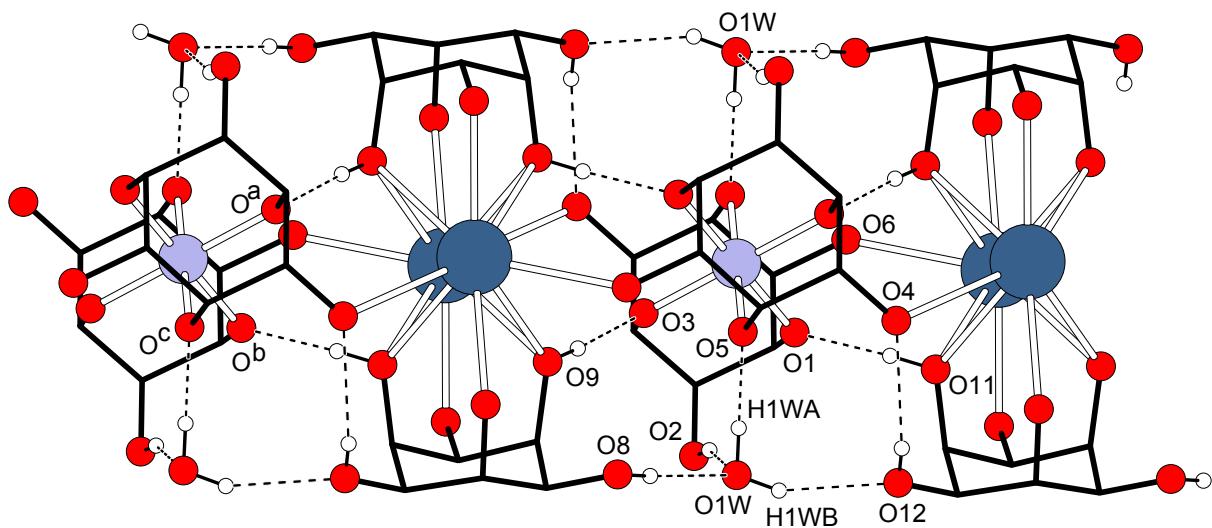


Abbildung 2.22: Schema der Verknüpfung von Kationen und Anionen in den Festkörperstrukturen  $[K_2(\text{ino})_2][M^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entlang der  $c$ -Achse am Beispiel von  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Ti}(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Es sind ausschließlich Protonen und Wasserstoffbrückenbindungen, die zur Verknüpfung in dieser Raumrichtung beitragen, dargestellt.

Die Ketten sind untereinander über weitere Wasserstoffbrücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden (nicht dargestellt). Dabei fungieren die OH-Gruppen von O<sub>2</sub> und O<sub>8</sub> als Protonendonoren und O<sub>10</sub> als Protonenakzeptor. Das ans Kaliumion koordinierte Wasser (O<sub>2W</sub>) bildet zwischen den Ketten zwei H-Brücken als Donor und eine als Akzeptor aus. In Tabelle 2.10 sind die Wasserstoffbrückenbindungen am Beispiel von  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Ti}(\text{IV})(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  angegeben.

Tabelle 2.10: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen O<sub>D(onor)</sub>–H···O<sub>A(akzeptor)</sub> für  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Ti}(\text{IV})(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , gemessen in DIAMOND.

O <sub>D</sub> –H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> –H	H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> –O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> –H···O <sub>A</sub>
O(1W)–H(1WB)···O(12)	0.804	2.132	2.886	156.4
O(1W)–H(1WA)···O(5)	0.844	1.744	2.587	177.1
O(8)–H(8O)···O(1W)	0.807	2.048	2.854	176.4
O(12)–H(12O)···O(4)	0.694	2.333	3.008	164.9
O(11)–H(11O)···O(1)	0.858	1.777	2.634	177.0
O(9)–H(9O)···O(3)	0.824	1.811	2.634	176.4
O(2W)–H(2WA)···O(2)	0.819	2.071	2.831	172.9
O(2W)–H(2WB)···O(8)	0.782	2.125	2.886	164.5
O(10)–H(10O)···O(2W)	0.789	2.125	2.898	166.4

Die Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper der restlichen  $[K_2(\text{ino})_2][M^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Komplexe sind im Kristallographischen Anhang aufgeführt.

Bei Vergleich der in Tabelle 2.11 aufgelisteten M–O Bindungslängen fällt auf, dass in allen sechs Komplexen der vierfach geladenen Zentralatome die Bindungslängen in der Reihenfolge  $M-\text{O}^{\text{a}} > M-\text{O}^{\text{b}} > M-\text{O}^{\text{c}}$  abnehmen (Benennung siehe Abbildung 2.22). Die Unterschiede sind zwar nur geringfügig, treten tendenziell jedoch in allen Komplexen von M(IV) auf und sind vermutlich auf die kettenförmige Anordnung des Komplexanions in der Kristallpackung zurückzuführen.

Im Gegensatz dazu sind die M–O<sup>c</sup> Bindungen im Gallium- und Aluminiumkomplex aufgrund der unvollständigen Deprotonierung der koordinierenden Liganden verlängert.

Die  $d^4$ -Kationen Ru(IV) und Os(IV) liegen aufgrund der hohen Ligandenfeldaufspaltung der Metalle der zweiten und dritten Übergangsreihe im low-spin Zustand vor. Die geringfügige Verzerrung der Koordinationsgeometrie, wie sie für diese Komplexe nach dem Jahn-Teller Theorem erwartet wird, kann in den vorliegenden Strukturen nicht beobachtet werden.

Tabelle 2.11: Ausgewählte Bindungslängen [Å], s/h Verhältnis, effektive Ionenradien der Metalle ( $I_{\text{eff}}$ ) [Å]<sup>[53]</sup> und gemittelte Aufweitungswinkel  $\phi$  [°] in den Kristallstrukturen  $[K_2(\text{ino})_2][M^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , M = Metallkation, Benennung der M–O Bindungen siehe Abbildung 2.22.

	M–O <sup>a</sup>	M–O <sup>b</sup>	M–O <sup>c</sup>	s/h	$I_{\text{eff}}$	$\Phi_{\text{gemittelt}\phi}$
<b>Al(III)</b>	1.9033(13)	1.9083(12)	1.9086(13)	1.22	0.535	93.6
<b>Ga(III)</b>	1.9469(14)	1.9362(14)	1.9839(15)	1.22	0.62	95.3
<b>Ge(IV)</b>	1.8932(17)	1.8863(16)	1.8708(17)	1.26	0.53	94.2
<b>Sn(IV)</b>	2.0456(6)	2.0365(6)	2.0288(6)	1.20	0.69	97.4
<b>Ti(IV)</b>	1.9642(15)	1.9575(14)	1.9456(14)	1.16	0.605	94.2
<b>Mn(IV)</b>	1.9245(17)	1.9092(17)	1.8967(17)	1.24	0.53	92.7
<b>Ru(IV)</b>	1.9847(19)	1.9810(19)	1.9663(19)	1.24	0.62	96.4
<b>Os(IV)</b>	2.0031(8)	1.9967(9)	1.9878(9)	1.22	0.63	96.6

### 2.2.2.3. Syntheseversuche mit Hafnium, Zirkonium, Scandium und Platin

Bei entsprechenden Reaktionen mit Hafnium(IV) und Scandium(III) wurden lediglich schwerlösliche Niederschläge erhalten. Zirkonium(IV) bildete mit *cis*-Inosit undefinierte, gelartige Suspensionen, die auf die Bildung mehrkerniger Verbindungen hindeuten. Möglicherweise sind die Metallionen Hafnium(IV), Zirkonium(IV) und Scandium(III) mit Ionenradien zwischen 0.71 und 0.725 Å zu groß, um diesen speziellen Strukturtyp aufzubauen. Versuche, einen Platin(IV)komplex ( $I_{eff} = 0.63 \text{ \AA}$ ) darzustellen, scheiterten vermutlich an der hohen Inertheit des  $d^6$  low-spin-Kations, die einen Ligandenaustausch hemmt. Auch die Fällung der Chloridionen aus einer ligandhaltigen Lösung von  $[\text{Pt(IV)}\text{Cl}_6]^{2-}$  mittels Silbernitrat führte nicht zur Bildung des gewünschten Platinkomplexes.

### 2.2.3. Kristallstruktur von $\text{Rb}[\text{Sb}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Durch Umsetzung von *cis*-Inosit mit Antimon(V)chlorid in absolutem Methanol konnte ein Feststoff erhalten werden, der gut in Wasser löslich ist. Es bildet sich bereits ohne Basenzugabe ein stabiler Komplex, der das Ausfallen des schwerlöslichen Antimonpentaoxids im wässrigen Medium verhindert. Nach Zugabe von Kaliumhydroxid konnte die Verbindung  $\text{K}[\text{Sb}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  kristallin erhalten und mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie identifiziert werden. Da es sich jedoch um Mehrlinge handelte, konnte die Struktur nach der Röntgenstrukturanalyse nicht zufriedenstellend verfeinert werden.

Der Komplex  $[\text{Sb}(\text{inoH}_3)_2]^-$  kristallisierte ebenfalls mit den Gegenionen Cäsium und Rubidium, mit letzteren konnten Einkristalle ausreichender Qualität für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Die Festkörperstruktur von  $\text{Rb}[\text{Sb}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurde in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  gelöst. Wie in Abbildung 2.23 gezeigt, ist Antimon(V) im Komplex von zwei Ligandeinheiten unter Deprotonierung der bindenden Donorgruppen oktaedrisch koordiniert. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 2.12 angegeben.

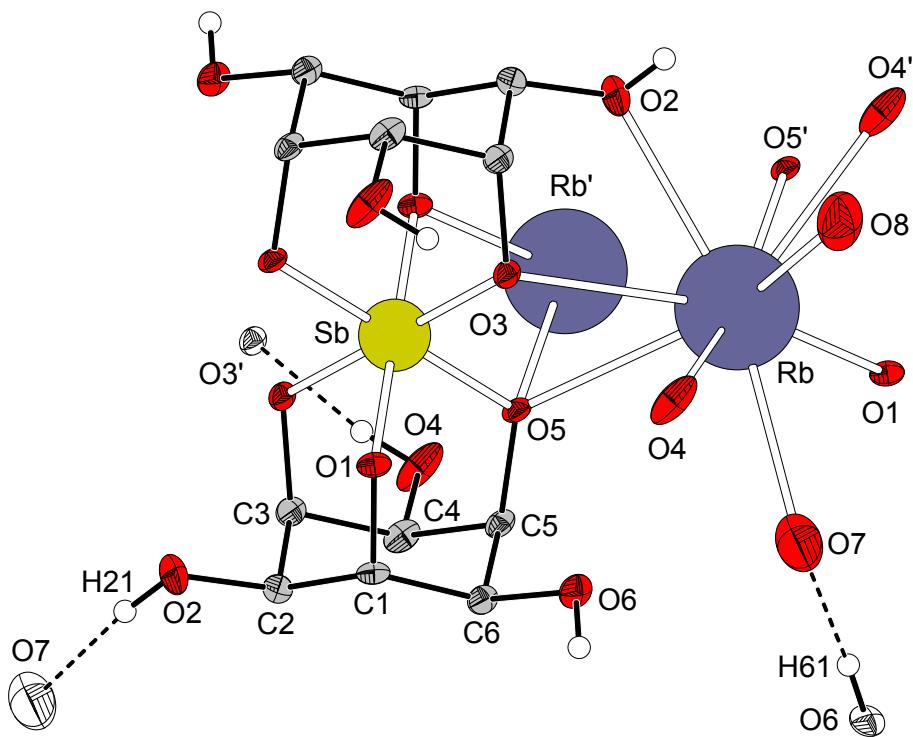


Abbildung 2.23: Molekülstruktur von  $\text{Rb}[\text{Sb}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  im Festkörper.

Da das Zentralatom auf einem Inversionszentrum liegt, stehen die Liganden in einem mittleren Twistwinkel  $\bar{\vartheta}$  von  $60.0^\circ$  zueinander. Das Verhältnis s/h beträgt 1.26, sodass sich als Koordinationspolyeder ein in trigonaler Richtung geringfügig gestauchtes Oktaeder ergibt. Der durchschnittliche Aufweitungswinkel zeigt mit  $96.0^\circ$  keine signifikante Verzerrung des Ligandgrundkörpers.

Tabelle 2.12: Ausgesuchte Bindungslängen [Å], Aufweitungswinkel und Parameter zur Oktaedergeometrie in der Festkörperstruktur von  $\text{Rb}[\text{Sb}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Sb-	O1	1.9690(18)	O5	1.9723(16)	O3	1.9825(19)
	s/h = 1.26		$\bar{\vartheta} = 60.0^\circ$		$\bar{\varphi} = 96.0^\circ$	
Rb-	O4'	2.930(3)	O2	2.950(3)	O5	2.952(2)
	O7	3.020(4)	O1	3.102(2)	O4	3.110(3)
	O5'	3.155(3)	O8	3.266(14)	O3	3.329(2)

Die Position des Rubidiumgegenions ist nur zu 50% besetzt, ein Wassermolekül (O8) konnte auf ähnlicher Lage mit ebenfalls 50% Besetzungsgrad verfeinert werden. Aufgrund dieser Fehlordnungen weisen die Koordinaten von Rb und O8 hohe

Standardabweichungen auf, desweiteren war es nicht möglich die Wasserstoffatome der Wassermoleküle O7 und O8 zu lokalisieren.

Abbildung 2.24 zeigt die Anordnung der Rubidiumionen und O8-Sauerstoffatome zu Ketten entlang der  $a$ -Achse. Aufgrund der Fehlordnung ist ihre Abfolge jedoch nicht festgelegt und kann rein statistisch sein. Die unterschiedlichen möglichen Rb–Rb-Abstände geben jedoch Hinweise auf eine plausible Reihenfolge. Die Abstände zwischen den fehlbesetzten Rubidium Positionen liegen bei 3.68 Å (Rb–Rb'), 3.10 Å (Rb'–Rb'') und 6.50 Å (Rb–Rb''). Da der Abstand von 3.10 Å die Summe der Ionenradien von  $\text{Rb}^+$  unterschreitet (bei KZ = 8: 3.22 Å, KZ = 10: 3.32 Å) können die Lagen Rb' und Rb'' nicht gleichzeitig besetzt sein. Die Belegung der Positionen Rb und Rb' ist hingegen möglich.

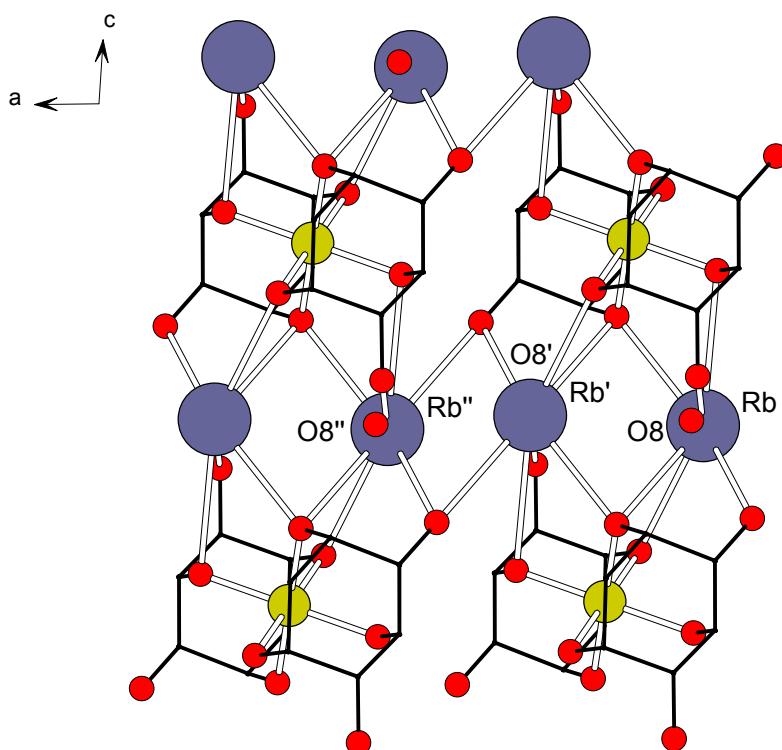


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung der Schichten parallel der  $ac$ -Ebene im Festkörper von  $\text{Rb}[\text{Sb}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit vollständig besetzten Positionen der fehlgeordneten Rubidiumionen und O8 Sauerstoffatome. Das Sauerstoffatom O8' befindet sich nicht sichtbar „hinter“ Rb'.

In diesem Fall hätten die Rubidiumionen die Koordinationszahl neun und es ergeben sich einfach überkappte, verzerrt quadratische Prismen als Koordinationspolyeder, die miteinander kantenverknüpft sind. Bei der Belegung der Positionen Rb und Rb'' würde sich die Koordinationssphäre des Rubidium um einen zweiten O8-Sauerstoffdonor erweitern, dessen Bindungsabstand mit 3.39 Å jedoch recht lang

wäre. Als Koordinationspolyeder mit KZ = 10 bilden sich um die Rubidiumionen in diesem Fall zweifach überkappte, verzerrt quadratische Prismen, die eckenverknüpft zu Ketten angeordnet sind. Die Fehlordnung verhindert jedoch eine definitive Aussage über die Anordnung und Koordination der Gegenionen.

Wie in Abbildung 2.23 und 2.24 gezeigt, sind die Anionen  $[\text{Sb}(\text{inoH}_3)_2]^-$  über die Rubidiumionen parallel der ac-Ebene zu Schichten verknüpft, die zusätzlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O<sub>4</sub> zu O<sub>3</sub> und von O<sub>2</sub> zu Wassersauerstoffatom O<sub>7</sub> stabilisiert werden. Die Schichten sind durch Wasserstoffbrücken zwischen O<sub>7</sub> und einer äquatorialen Alkoholfunktion eines Liganden (O<sub>6</sub>–H<sub>61</sub>) in Richtung der kristallographischen *b*-Achse zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden (siehe Tabelle 2.13).

Tabelle 2.13: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{O}_{\text{D(onor)}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A(zeptor)}}$  für  $\text{Rb}[\text{Sb}(\text{inoH}_3)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , gemessen in DIAMOND.

$\text{O}_{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}-\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}-\text{O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$
O(4)–H(41)…O(3)	0.838	1.886	2.704	165.0
O(2)–H(21)…O(7)	0.828	1.965	2.781	168.3
O(6)–H(61)…O(7)	0.831	1.896	2.726	176.8

## 2.2.4. Verbindungen des Blei(II) mit *cis*-Inosit und tmci

### 2.2.4.1. Synthese und Struktur von $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$

Die Synthese des Blei(II)-*cis*-Inosit Komplexes erfolgte ausgehend von Blei(IV)acetat, das in einer methanolischen Suspension mit 2.5 Äquivalenten Ligand umgesetzt wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte der Rückstand in Wasser aufgenommen werden. Bei Zugabe von Kaliumhydroxid fiel ab etwa pH 10 ein weißer Niederschlag aus. Aus dem Filtrat konnten Einkristalle der Zusammensetzung  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden.

Blei liegt im Komplex in der Oxidationsstufe zwei vor. Es ist anzunehmen, dass das starke Oxidationsmittel Blei(IV) die Alkoholfunktionen des *cis*-Inosit unter Spaltung

von C–C Bindungen oxidiert und selbst zum Blei(II) reduziert wird, welches dann von nicht oxidiertem ino koordiniert wird. Es konnten allerdings keine Spaltprodukte des Liganden isoliert werden, somit bleibt der genaue Mechanismus der Reaktion ungeklärt.

Versuche, diesen Komplex durch direkte Reaktion von *cis*-Inosit mit Blei(II)nitrat darzustellen gelangen trotz Zugabe einer Base nicht, sondern führen zur Bildung des unvollständig deprotonierten Komplexes  $[\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)(\text{inoH}_2)]^+$ , der mit Nitrat als Gegenion auskristallisiert. Diese Verbindung wurde mittels Elementaranalyse charakterisiert.

Der trinukleare Komplex  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2 \cdot 2.25 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisiert in der chiralen, kubischen Raumgruppe  $P4_32$ . Die drei kristallographisch äquivalenten Zentralatome sind von den beiden Ligandmolekülen zweifach über das side-on Koordinationsmuster gebunden, sodass sich pro Bleikation zwei sechsgliedrige und vier fünfgliedrige Chelatringe ausbilden.

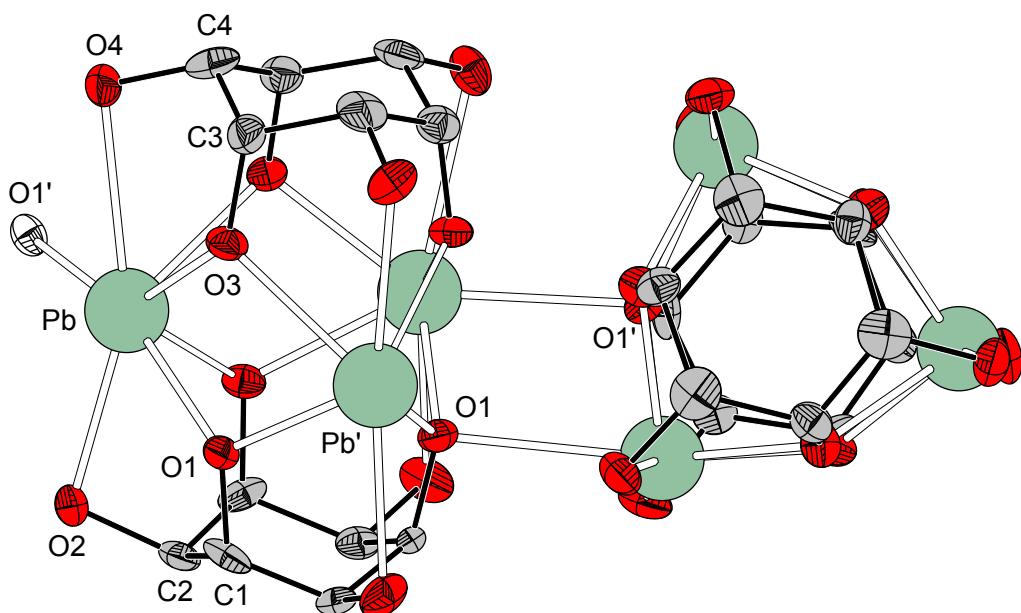


Abbildung 2.25: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ .

Dies steht in Übereinstimmung mit den Berechnungen von Hancock et al. wonach Blei(II) mit einem Ionenradius von 1.23 Å über die ax-eq-ax-Nische koordiniert werden sollte<sup>[13]</sup>. Wie in Abbildung 2.25 gezeigt, wirken die Sauerstoffatome O1 und O3 innerhalb einer  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2$  Einheit als intramolekulare Brücken zwischen zwei

Bleiionen, sodass sich  $(\text{PbO})_2$ -Vierringe ausbilden. Diese Vierringe sind nicht planar, sie weisen einen Torsionswinkel ( $\text{O}3-\text{Pb}-\text{Pb}'-\text{O}1$ ) von  $133^\circ$  auf.

Ein ähnliches Koordinationsmuster ist vom  $\text{Pb}_3(\text{tdciH}_3)_2$  Komplex bekannt<sup>[61]</sup>, in welchem das Blei eine  $\text{N}_2\text{O}_4$  Umgebung besitzt. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P6_3/m$  mit  $C_{3h}$ -symmetrischen Komplexmolekülen, in denen die Bleiionen auf einer Spiegelebene liegen.  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2$  hingegen weist im Festkörper  $C_3$ -Symmetrie auf, die in Abbildung 2.25 gezeigte, intermolekulare Verknüpfung der  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2$  Einheiten im Kristall verhindert das Auftreten einer Spiegelebene.

In der Struktur des Blei-ino Komplexes konnten weder an den Wassermolekülen noch an den Donorgruppen des Liganden OH-Protonen zugeordnet werden. Man kann davon ausgehen, dass die äquatorialen Donoren ( $\text{O}2$  und  $\text{O}4$ ) protoniert vorliegen, da die C–O Bindungen dieser Sauerstoffatome im Mittel um  $0.06 \text{ \AA}$  länger sind als die entsprechenden Bindungen der axial stehenden Sauerstoffatome und der mittlere Bindungsabstand zu den Zentralatomen um  $0.30 \text{ \AA}$  länger ist.

Der mittlere Aufweitungswinkel  $\bar{\varphi}$  von  $100.2^\circ$  zeigt eine signifikante Verzerrung der triaxialen Donorgruppen durch die side-on Koordination des recht großen Blei(II)kations.

Tabelle 2.14: Ausgesuchte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in der Festkörperstruktur von  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Pb}-\text{O}_{\text{ax}}$		$\text{Pb}-\text{O}_{\text{eq}}$	
$\text{Pb}-\text{O}1$	2.461(9)	$\text{Pb}-\text{O}2$	2.640(10)
$\text{Pb}-\text{O}3$	2.500(9)	$\text{Pb}-\text{O}4$	2.888(10)
$\text{Pb}'-\text{O}1$	2.332(8)	<b><math>\text{Pb}-\text{O}_{\text{intermolekular}}</math></b>	
$\text{Pb}'-\text{O}3$	2.573(9)	$\text{Pb}-\text{O}1'$	2.813(8)

Durch Koordination der axial angeordneten Alkoxogruppen ( $\text{O}1$ ) zu weiteren  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2$  Molekülen werden die einzelnen Komplexeinheiten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Wie in Tabelle 2.14 aufgeführt, ist die intermolekulare Bindung  $\text{Pb}-\text{O}1'$  mit  $2.81 \text{ \AA}$  etwas kürzer als der Abstand  $\text{Pb}-\text{O}4$  mit  $2.88 \text{ \AA}$ . Die Bleiionen besitzen im Komplex die Koordinationszahl sieben, unter Einbeziehung des nicht bindenden Elektronenpaares von Blei(II) ergibt sich als Polyeder ein verzerrtes quadratisches Antiprisma (siehe Abbildung 2.26).

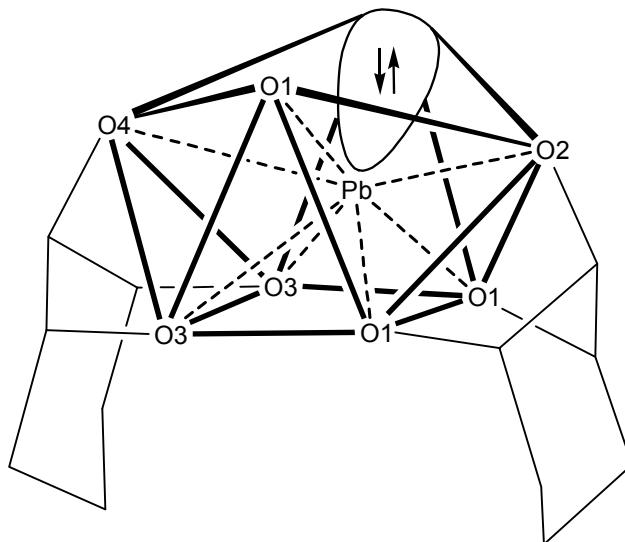


Abbildung 2.26: Schema des Koordinationspolyeders der Bleiionen von  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ .

Die axial am Ring stehenden Sauerstoffatome O1 und O3 spannen die schwach verzerrte, rechteckige Grundfläche auf. Nach dem VSEPR Modell nehmen freie Elektronenpaare mehr Raum ein als die Elektronenpaare von Bindungen. Für das freie Elektronenpaar des Blei(II) liegt die günstigste Position zwischen den Sauerstoffatomen O2 und O4, sodass sich mit O2, O4 und dem O1-Sauerstoffdonor des Nachbarmoleküls eine verzerrte Vierecksfläche in antiprismatischer Stellung zur Grundfläche ergibt. Die Koordinationspolyeder der drei Bleikationen sind über die axialen Sauerstoffdonoren O1 und O3 kantenverknüpft. Durch die intermolekulare Koordination der O1-Sauerstoffatome an die Bleiionen der Nachbareinheit bilden sich wie in Abbildung 2.27 gezeigt neben den  $(\text{PbO}1)_3$  Sechsringen der  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})_2$  Moleküle auch fast planare  $(\text{PbO}1\text{Pb}'\text{O}1')$  Vierringe aus. Jede  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})_2$  Einheit ist so mit drei weiteren verbunden, die intermolekularen Pb–Pb' Abstände liegen dabei im ähnlichen Bereich wie der Abstand innerhalb des  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})_2$  Moleküls.

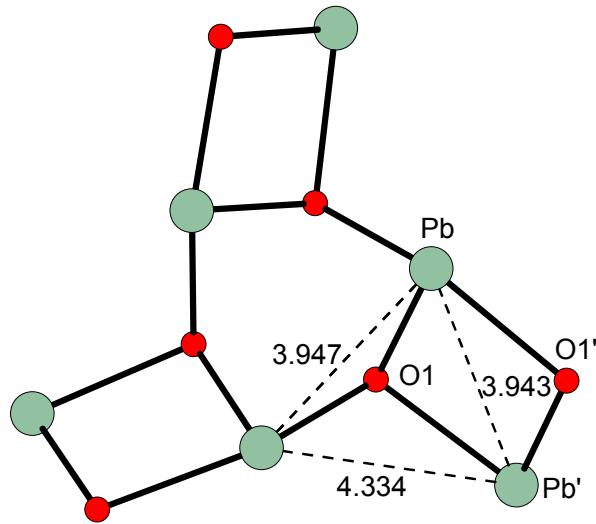


Abbildung 2.27: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Blei-Blei Abstände im Festkörper von  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ .

Das Molekül kristallisiert in der selten auftretenden, chiralen Raumgruppe  $P4_132$ . Die  $4_1$  Schraubenachsen werden dabei von den verknüpften Moleküleinheiten ausgebildet. Jede  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2$  Einheit formt mit den Nachbareinheiten einen Teil einer Schraube, in der die einzelnen Moleküle um  $70.5^\circ$  verkippt zueinander stehen. Abbildung 2.28a) zeigt einen schematischen Ausschnitt aus einer Schraubenachse mit Tiefenprojektion. Dargestellt sind nur die Bleiionen sowie die verknüpfenden O1-Sauerstoffatome. Einzelne  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2$  Fragmente sind farblich unterschiedlich gezeichnet in grau, weiß und schwarz. Man erkennt, dass nach vier Moleküleinheiten eine Schraubung komplett ist und das fünfte Moleköl unterhalb des ersten (beide grau) zur Deckung kommen würde. Am schwarz dargestellten  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2$  Fragment sind alle drei verknüpften Nachbareinheiten (weiß) beispielhaft eingezeichnet.

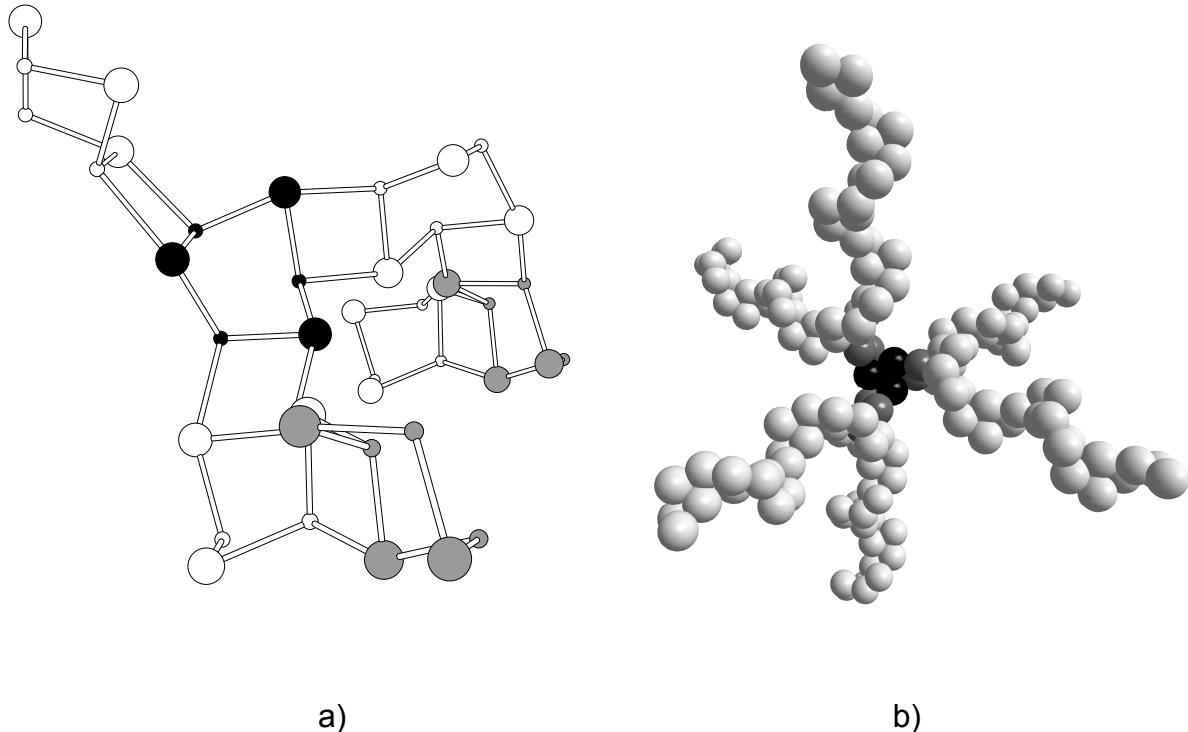


Abbildung 2.28: a) Projektion eines Schraubenausschnitts in der Kristallstruktur von  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ . Dargestellt sind nur die Bleiionen (große Kugeln) und O<sub>1</sub> Sauerstoffatome (kleine Kugeln), ( $\text{PbO}_1)_3$  Ringe innerhalb einer  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})_2$  Einheit sind gleichfarbig weiß, grau oder schwarz gezeichnet.  
 b) Schematische Darstellung von drei sich schneidenden Schraubenachsen in der Kristallstruktur von  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ , Kugeln stellen Bleiionen dar. Schwarze Pb sind Teil der drei gezeigten Schrauben, graue Pb sind Teil von zwei dargestellten Schrauben.

Aufgrund der  $C_3$ -Achsen der kubischen Raumgruppe erstrecken sich diese 4<sub>1</sub> Schraubenachsen in alle drei Raumrichtungen, wie in Abbildung 2.28.b) dargestellt ist. Dabei ist jede  $Pb_3(inoH_{-3})_2$  Einheit Teil von drei Rechtsschrauben, die senkrecht aufeinander stehen, in Abbildung 2.28b) durch die drei schwarzen Kugeln in der Mitte gezeigt, welche die Zentralatome eines  $Pb_3(inoH_{-3})_2$  Fragments darstellen. (Graue Bleiionen sind Teil von zwei im Bild gezeigten Schrauben). Durch diese engmaschige Verknüpfung der Moleküle bildet sich ein supramolekulares Netzwerk aus.

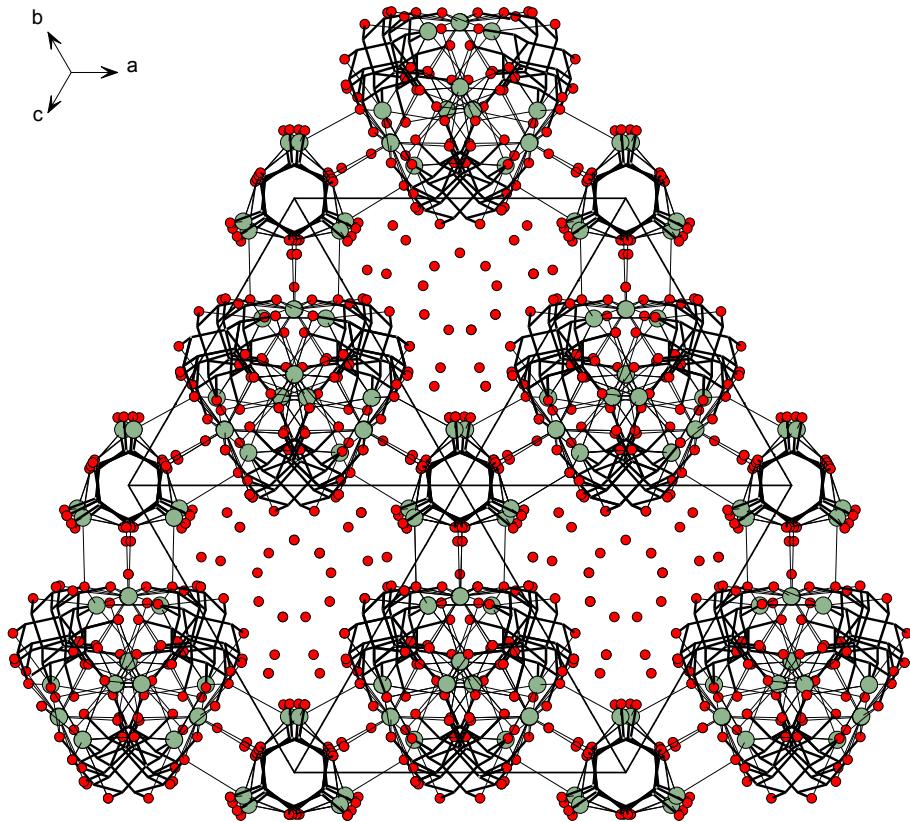


Abbildung 2.29: Schematischer Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$  mit Elementarzelle, Blick entlang [111]. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Abbildung 2.29 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur mit Blick auf die Raumdiagonale der Elementarzelle. Die Positionen der beiden in den Zwischenräumen eingelagerten Kristallwassermoleküle sind lediglich zu 50% bzw. 25% besetzt, insgesamt enthält der Festkörper 2.25 Wassermoleküle pro Formeleinheit. Die Abstände der Wasser-Sauerstoffatome zu den äquatorial angeordneten Alkoholfunktionen der Liganden liegen mit 2.803 Å (O1W–O4) und 2.687 Å (O2W–O2) im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen und weisen auf eine weitreichende Verknüpfung der Kristallwassermoleküle mit den  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})_2$  Einheiten hin.

#### 2.2.4.2. Synthese und Struktur von $[\text{Pb}_3(\text{tmciH}_{-3})(\text{tmciH}_{-2})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Der Ligand tmci wurde mit Blei(II)nitrat im Verhältnis 2:3 umgesetzt. Im Gegensatz zur Synthese von  $[\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})(\text{inoH}_{-2})]\text{NO}_3$  bildete sich auch bei Erhöhung des pH-

Wertes kein Niederschlag. Aus der Lösung konnten nach einigen Tagen für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung  $[Pb_3(tmciH_{-3})(tmciH_{-2})]NO_3 \cdot 3H_2O$  erhalten werden.

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Wie in Abbildung 2.30 zu erkennen, werden die drei Zentralatome ähnlich der Koordination in  $Pb_3(inoH_{-3})_2 \cdot 2.25H_2O$  von beiden Liganden über die ax-eq-ax Koordinationsnische gebunden, sodass sich pro Blei zwei sechsgliedrige und vier fünfgliedrige Chelatringe ausbilden. Während ein isolierter Komplex  $[Pb_3(tmciH_{-3})(tmciH_{-2})]^+$  angenäherte  $D_{3h}$ -Symmetrie aufweist, ist das Molekül im Festkörper aufgrund der Anordnung im Kristall  $C_1$ -symmetrisch.

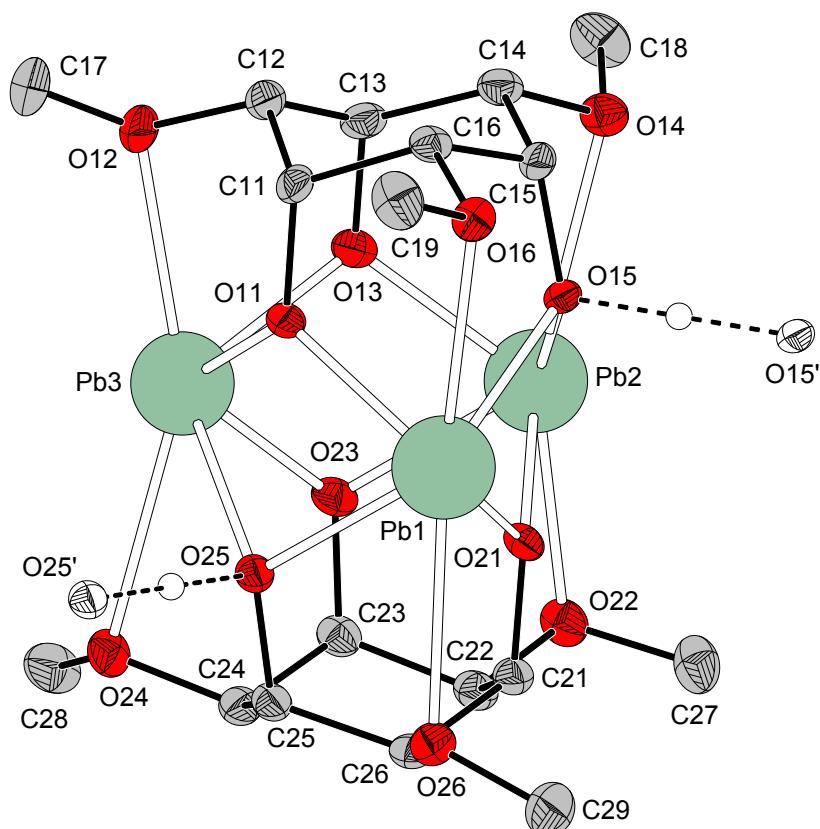


Abbildung 2.30: Darstellung der Molekülstruktur von  $[Pb_3(tmciH_{-3})(tmciH_{-2})]NO_3 \cdot 3H_2O$  im Festkörper. Das Gegenion und die Kristallwassermoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht eingezeichnet.

Wie in Abbildung 2.30 gezeigt sind die Sauerstoffatome O15 und O25 über Wasserstoffbrückenbindungen mit äquivalenten Komplexmolekülen verbunden, wobei die Sauerstoffatome auf Inversionszentren liegen. Für eine korrekte Ladungsbilanz kann man das Komplexmolekül als einfach protoniert betrachten, die resultierende Ladung wird durch das Gegenion Nitrat ausgeglichen. Wie aus Tabelle

2.15 ersichtlich, sind die Bindungen von O15 und O25 zu den Zentralatomen aufgrund der partiellen Protonierung im Vergleich zu den übrigen Pb–O<sub>ax</sub> Bindungen deutlich verlängert. Trotz der teilweisen Protonierung sind die Bindungen der axial angeordneten Sauerstoffdonoren zu den Bleikationen im tmci Komplex durchschnittlich etwas kürzer als die entsprechenden Bindungen im Blei-ino Komplex.

Die äquatorial stehenden Sauerstoffdonoren können offensichtlich trotz der Methylierung an die Zentralatome koordinieren. Die Pb–O<sub>eq</sub> Bindungen sind zwischen 2.667 und 2.930 Å lang und liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die vergleichbaren Bindungen in der Struktur von Pb<sub>3</sub>(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>·2.25H<sub>2</sub>O.

Tabelle 2.15: Ausgewählte Bindungslängen in der Festkörperstruktur von [Pb<sub>3</sub>(tmciH<sub>-3</sub>)(tmciH<sub>-2</sub>)]NO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.  
(\*): Sauerstoffatom einer partiell protonierten Donorgruppe.

	<b>O<sub>ax</sub>–Pb</b>			<b>O<sub>eq</sub>–Pb</b>	
O11–Pb1	2.303(3)	O11–Pb3	2.318(3)	O12–Pb3	2.667(3)
O13–Pb2	2.312(3)	O13–Pb3	2.320(3)	O14–Pb2	2.846(3)
O15*–Pb1	2.456(3)	O15*–Pb2	2.615(3)	O16–Pb1	2.810(3)
O21–Pb1	2.287(3)	O21–Pb2	2.363(3)	O22–Pb2	2.674(3)
O23–Pb2	2.386(3)	O23–Pb3	2.372(3)	O24–Pb3	2.930(3)
O25*–Pb1	2.519(3)	O25*–Pb3	2.526(3)	O26–Pb1	2.818(3)

Im Gegensatz zu Pb<sub>3</sub>(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub> wird die Koordinationssphäre der Bleiionen im Festkörper des tmci Komplexes nicht durch Bindungen zusätzlicher Donoren erweitert. Vermutlich verhindern die Methylgruppen der äquatorialen Donorfunktionen durch ihren sterischen Einfluß eine Wechselwirkung der Zentralatome mit Nitratgegenionen sowie eine direkte Koordination benachbarter [Pb<sub>3</sub>(tmciH<sub>-3</sub>)(tmciH<sub>-2</sub>)] Einheiten.

Unter Berücksichtigung des inerten Elektronenpaares besitzt Blei die Koordinationszahl sieben, das Koordinationspolyeder lässt sich als doppelt überkappte, quadratische Pyramide beschreiben. Dabei bildet das nicht bindende Elektronenpaar die Spitze, während die beiden Methoxysauerstoffdonoren die Kappen darstellen. Der gemittelte Aufweitungswinkel  $\bar{\varphi}$  zeigt eine gewisse

Verzerrung des Ligandgerüstes, ist mit  $98.6^\circ$  allerdings etwas kleiner als im Blei-ino Komplex.

Die Anordnung im Festkörper wird durch Wasserstoffbrücken stabilisiert, die in Tabelle 2.16 angegeben sind. Das O<sub>23</sub> Sauerstoffatom bildet dabei als Akzeptor eine Brücke zu einem Kristallwassermolekül (O<sub>1W</sub>), welches wiederum als Wasserstoffdonor mit dem Nitratgegenion verbunden ist. Die Protonen der Wassermoleküle von O<sub>2W</sub> und O<sub>3W</sub> konnten nicht lokalisiert werden, eine weitreichende Verknüpfung zwischen Komplexmolekülen, den Kristallwassern und dem Nitrat über H-Brückenbindungen erscheint aufgrund der geringen O–O-Abstände jedoch wahrscheinlich.

Tabelle 2.16: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen O<sub>D(onor)</sub>–H···O<sub>A(akzeptor)</sub> für [Pb<sub>3</sub>(tmciH<sub>-3</sub>)(tmciH<sub>-2</sub>)]NO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, gemessen in DIAMOND.

O <sub>D</sub> –H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> –H	H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> –O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> –H···O <sub>A</sub>
O(25)–H(25O)···O(25)	1.230	1.230	2.460	180.0
O(15)–H(15O)···O(15)	1.226	1.226	2.452	180.0
O(1W)–H(1WA)···O(23)	0.948	1.803	2.747	173.0
O(1W)–H(1WB)···O(2)	0.670	2.286	2.933	162.8

Die Methylierung der äquatorial angeordneten Sauerstoffdonoren zeigt kaum Einfluß auf die Koordination der Bleiionen, die Abstände der Bleiionen zu den Methoxydonoren des tmci sind im Mittel nicht signifikant länger als die Blei-O<sub>eq</sub> Bindungslängen in Pb<sub>3</sub>(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>. Die Größe der Methylgruppe ist demnach für die sterische Blockierung des side-on Koordinationsmodus' nicht ausreichend. Dies ist nicht unerwartet, im ähnlich aufgebauten Blei-tdci Komplex<sup>[61]</sup> binden die äquatorial angeordneten Aminfunktionen trotz zweifacher Methylierung an die Zentralatome.

## 2.2.5. Potentiometrische und elektrochemische Untersuchungen der Komplexbildung von tmci mit Vanadium(IV)

Eine umfassende Untersuchung zur Komplexbildung von Vanadium(IV) mit den *cis*-Inosit Derivaten taci und tdci wurde 2004 von Morgenstern et al. vorgestellt<sup>[62]</sup>. Mittels ESR-Spektroskopie, potentiometrischer und elektrochemischer Methoden in Lösung sowie durch Röntgenstrukturanalyse am Festkörper konnte gezeigt werden, dass diese Liganden die stabile V=O Doppelbindung des Vanadylions  $\text{VO}^{2+}$  im basischen Milieu spalten und Biskomplexe bilden können. Die Koordination erfolgt dabei über die triaxiale O<sub>3</sub> Koordinationsnische der Polyaminpolyalkoholliganden. Auch das  $\text{VO}^{2+}$ -*cis*-Inosit System wurde bereits mittels dieser Methoden charakterisiert<sup>[32]</sup>. Der Ligand ino ist ebenfalls in der Lage einen 1:2 Komplex zu bilden, welcher im Vergleich zum V-tdci System jedoch erst bei höheren pH-Werten auftritt. Ausserdem wird die Bildung von mehrkernigen Spezies beobachtet, deren Struktur bisher nur vermutet werden kann. Die cyclovoltammetrischen und ESR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass in Lösung mehrere, strukturell verschiedene Biskomplexe vorliegen. Diese Isomere entstehen bei unterschiedlicher Koordination des Metallzentrums über den bis-triaxialen, den bis-side-on und den gemischten triaxial-side-on Modus.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Komplexbildung von  $\text{VO}^{2+}$  mit dem Ligand tmci mittels Potentiometrie und Cyclovoltammetrie untersucht. Teile dieser Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht<sup>[32]</sup>.

Die potentiometrischen Titrationen wurden aufgrund der langsamen Gleichgewichtseinstellung diskontinuierlich im pH-Bereich zwischen 3.5 und 9.0 durchgeführt. Zur Vermeidung etwaiger Niederschläge wurde ein Metall-Ligand Verhältnis von 1:3 gewählt. Um die Equilibrierungszeit zu bestimmen, wurden die Absorptionsänderungen separater Probelösungen bei verschiedenen pH-Werten über mehrere Tage spektrophotometrisch verfolgt. Während innerhalb der ersten 48 Stunden Farbumschläge stattfanden, wurden nach acht Tagen keine signifikanten Änderungen in den UV/Vis-Spektren mehr beobachtet, sodass von einer Gleichgewichtseinstellung ausgegangen wurde. Nach dieser Zeitspanne wurden die pH-Werte der einzelnen Messlösungen bestimmt. Um den Einfluss zufälliger Fehler zu verringern wurden zur Bestimmung des Teilchenmodells drei unabhängige

Titrationen zu einem Datensatz kombiniert und gemeinsam mit dem Programm HYPERQUAD<sup>[63]</sup> ausgewertet.

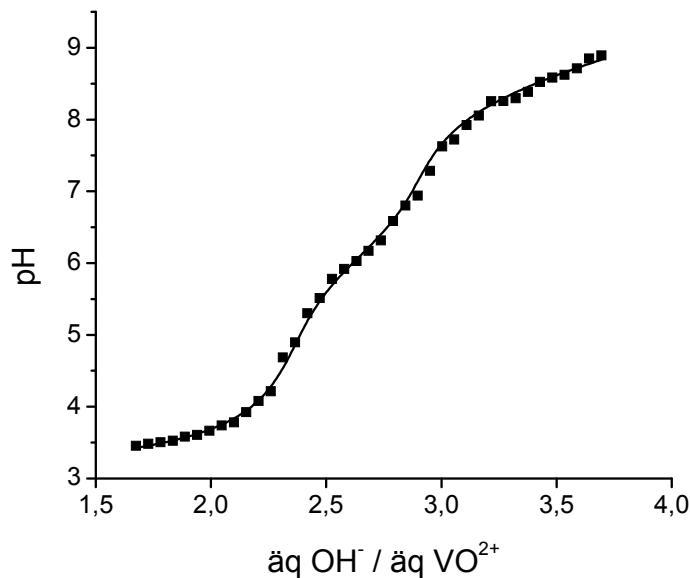


Abbildung 2.30: Experimentelle Titrationskurve (Datenpunkte) und aus den Bildungskonstanten errechnete Titrationskurve (Linie) im VO<sup>2+</sup>-tmci System. [VO<sup>2+</sup>]<sub>total</sub> = 1.5 mM, [tmci]<sub>total</sub> = 4.5 mM.

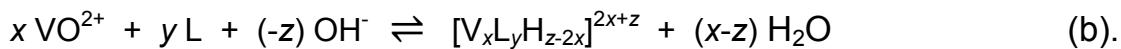
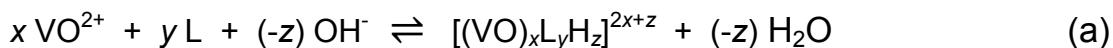
Da das Vanadylkation ab einem pH größer 3.5 nurmehr zu einem geringen Anteil vorliegt, wurde eine weitere Titration im Bereich von pH 3.2 bis 3.6 durchgeführt. Die unter Berücksichtigung dieses pH-Bereichs ermittelte Teilchenverteilung zeigte, dass die Konzentration von VO<sup>2+</sup> mit sinkendem pH-Wert kontinuierlich ansteigt und sich keine zusätzlichen Spezies im Gleichgewicht befinden. Da sich weiterhin nur minimale Auswirkungen auf die Bildungskonstanten und die Güte des Fits ergaben, wurden zur Bestimmung des Teilchenmodells lediglich drei Titrationen im pH-Bereich von 3.5 bis 9.0 herangezogen.

In Abbildung 2.30 ist eine experimentell ermittelte Titrationskurve des VO<sup>2+</sup>-tmci Systems zusammen mit dem vom Programm HYSS<sup>[63]</sup> errechneten Fit dargestellt. Die Konstanten der hydrolysierten Spezies [VO(OH)]<sup>+</sup>, [(VO)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, [VO(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und [(VO)<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> wurden der Literatur entnommen<sup>[64,65]</sup> und dem Programm als feste Werte vorgegeben.

Tabelle 2.17: Daten der potentiometrischen Titrationen im  $\text{VO}^{2+}$ -tmci System.  
 $\beta_{xyz} = [(\text{VO})_x \text{L}_y \text{H}_z] \cdot [\text{VO}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^{-z}$  bzw.  $\beta_{xyz} = [\text{V}_x \text{L}_y \text{H}_{z-2x}] \cdot [\text{VO}]^x \cdot [\text{L}]^y \cdot [\text{H}]^{-z}$ .  
<sup>a)</sup> Werte wurden als Konstanten vorgegeben <sup>[64,65]</sup>.

Ionenstärke	0.1 M (Inertelektrolyt KCl)
$[\text{VO}^{2+}]_{\text{total}}$	1.5 mM
$[\text{tmci}]_{\text{total}}$	4.5 mM
Titrant	0.1 M KOH
gemessener pH-Bereich	3.5 bis 9.0
Anzahl Meßpunkte	40 pro Titration
parallel ausgewertete Titrationen	3
Mischzeit	195 Stunden
<b>x y z</b>	<b><math>\log \beta_{xyz}</math></b>
1 1 -2	-3.6(3)
2 2 -5	-7.9(3)
2 2 -6	-14.0(3)
1 2 -4	-14.3(2)
1 1 -5	-26.8(2)
1 0 -1	-5.94 <sup>a</sup>
2 0 -2	-6.95 <sup>a</sup>
1 0 -3	-18.00 <sup>a</sup>
2 0 -5	-22.00 <sup>a</sup>

Die Titrationsdaten und die ermittelten Bildungskonstanten sind in Tabelle 2.17 angegeben. Die Kennzeichnung der Komplexe ( $x$   $y$   $z$ ) erfolgt nach der zur Bildung benötigten Anzahl von  $\text{VO}^{2+}$  ( $x$ ), tmci ( $y$ ), Hydroxidionen (- $z$ ) respektive Protonen ( $z$ ) entsprechend den Gleichungen:



Gleichung (b) ist anschaulich für die Bezeichnung des Biskomplexes 12-4, der keine  $\text{VO}^{2+}$  Einheit enthält und kann durch formalen Ersatz von  $\text{VO}^{2+}$  durch  $(\text{VH}_2)^{2+}$  aus Formel (a) erhalten werden, da zur Entfernung des Oxoliganden unter Wasserabspaltung zwei Protonen benötigt werden. Dies wird in der Protonenbilanz

berücksichtigt, sodass die Kennzeichnung 12-4 für den 1:2 Komplex steht, in dem die beiden Liganden insgesamt sechsfach deprotoniert sind.

Die in Abbildung 2.31 dargestellte Teilchenverteilung des  $\text{VO}^{2+}$ -tmci Systems zeigt, dass im unteren gemessenen pH-Bereich Vanadium nur noch zu unter 10% (bezogen auf  $[\text{VO}^{2+}]_{\text{total}}$ ) als freies Vanadylion (Teilchen 100) vorliegt. Bis zu einem pH-Wert von etwa 8 dominieren die oxo-Komplexe 11-2, 22-5 und 22-6. Der zunächst gebildete einkernige 1:1 Komplex (Teilchen 11-2) liegt bei pH 3.5 noch zu 49% vor, bei Erhöhung des pH-Wertes bildet sich vermehrt die dinukleare Spezies 22-5, deren Verteilungskurve bei pH 5 ihr Maximum von 40% erreicht. Erhöhung des pH-Wertes führt zur Deprotonierung dieses Komplexes zum Teilchen 22-6, welches bei pH 7.4 sein maximales Vorkommen erreicht. Ab pH 7 beginnt die Bildung des Biskomplexes 12-4, dessen höchste Konzentration erst knapp ausserhalb des gemessenen Bereiches erreicht wird. Bei pH 9 liegt bereits 70% des Vanadium(IV) als  $[\text{V(tmciH}_3]_2^{2-}$  vor. Ab einem pH von 8.2 setzt währenddessen die Bildung des einkernigen oxo-Komplexes 11-5 ein.

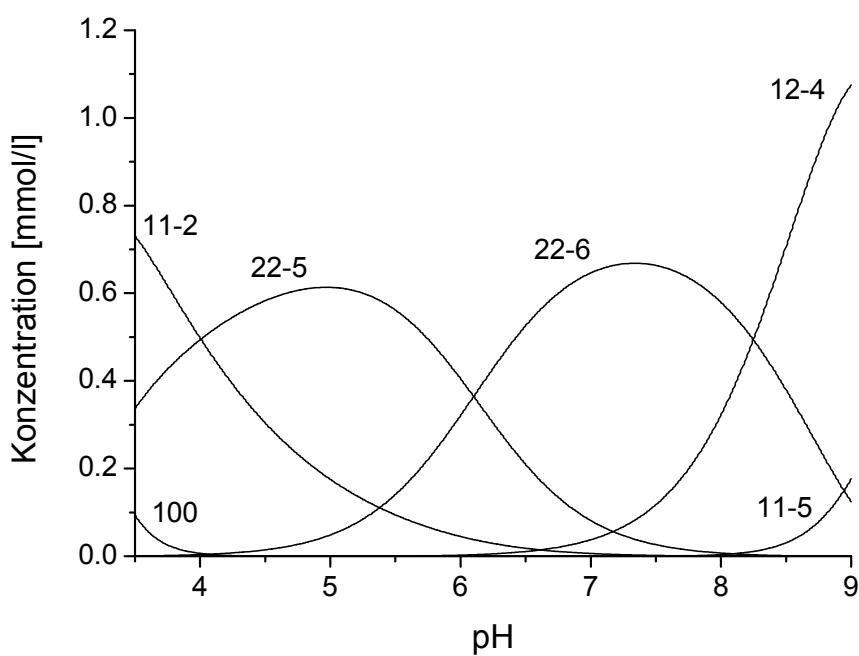


Abbildung 2.31: Von HYSS errechnete Teilchenverteilung des  $\text{VO}^{2+}$ -tmci Systems bei einem Metall-Ligand Verhältnis von 1:3 und  $[\text{VO}^{2+}]_{\text{total}} = 1.5 \text{ mM}$ . Zur Berechnung wurden die in Tabelle 2.17 angegebenen Konstanten verwendet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur metallhaltige Spezies aufgetragen. Die hydrolysierten Spezies 10-1, 20-2, 10-3 und 20-5 liegen nur zu minimalen Teilen vor und sind in der Verteilung nicht dargestellt.

Ein Vergleich mit dem  $\text{VO}^{2+}$ -ino System zeigt geringfügige Unterschiede. Statt des 22-6 Teilchens wurde mit ino ein 11-3 Komplex gefunden, zudem bildete sich um den pH-Wert 7 zusätzlich die Spezies 22-7. Die Komplexierung des Vanadylions beginnt im  $\text{VO}^{2+}$ -ino System bei einem etwas basischeren pH, so liegt bei gleichen Titrationsbedingungen bei einem pH-Wert von 3.5 noch zu 70% freies  $\text{VO}^{2+}$  vor. Des Weiteren bildet sich der Biskomplex  $[\text{V}(\text{inoH}_3)_2]^{2-}$  bereits ab einem pH-Wert von 6 und erreicht bei pH 8.5 mit 65% sein maximales Vorkommen.

Da die Potentiometrie keine strukturelle Interpretation der gefundenen Spezies erlaubt, stellen die in Abbildung 2.32 dargestellten Komplexe nur Vorschläge dar. Für die mehrkernigen Teilchen 22-6 und 22-5 erscheinen auch Strukturen mit  $\mu$ -oxo- oder  $\mu$ -hydroxoverbrückten Kernen plausibel. Die Spezies 22-5 ist nicht dargestellt, sie kann durch Protonierung einer koordinierenden Alkoxogruppe aus dem 22-6 Teilchen erhalten werden.

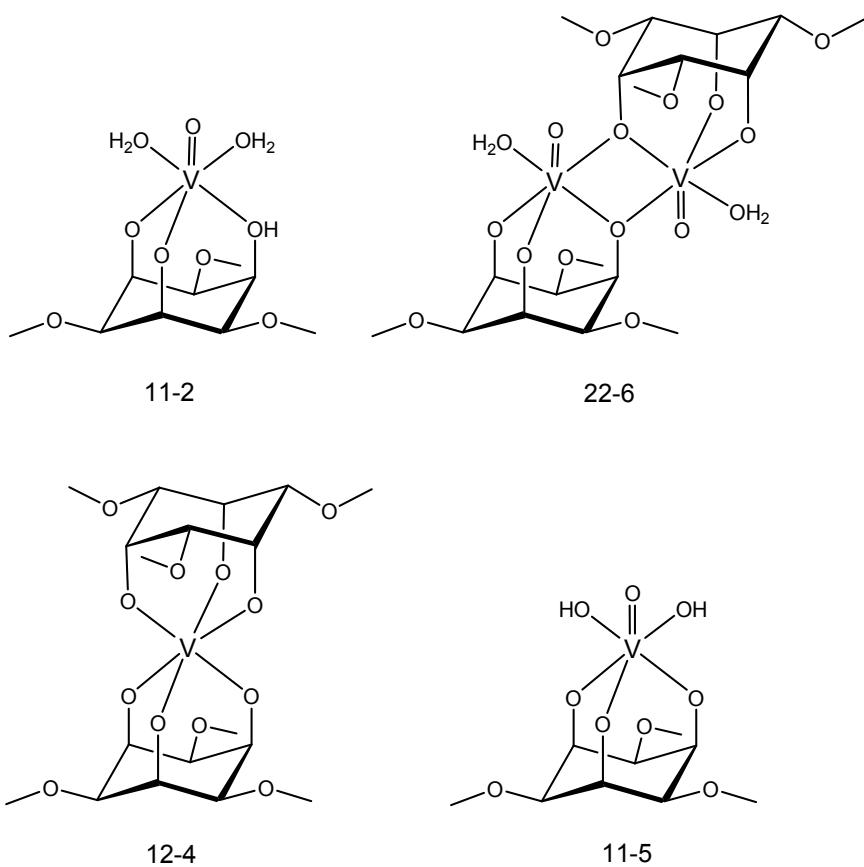


Abbildung 2.32: Strukturvorschläge für Spezies im  $\text{VO}^{2+}$ -tmci System.

Für das  $\text{VO}^{2+}$ -*cis*-Inositol System konnte durch spektrophotometrische Untersuchungen gezeigt werden<sup>[32]</sup>, dass bei hohen pH-Werten zunächst Biskomplexe gebildet werden, die im Verlauf der Gleichgewichtseinstellung zu deprotonierten oxo-Spezies reagieren. Nach einigen Stunden konnten mit den zunächst gelben, später farblosen Lösungen keine interpretierbaren Cyclovoltammogramme mehr aufgenommen werden. Das  $\text{VO}^{2+}$ -tmci System zeigt ein ähnliches Verhalten, sodass für die elektrochemische Untersuchung von  $[\text{V(tmciH}_3]_2]^{2-}$  nur frisch angesetzte Lösungen verwendet wurden. Unterhalb von pH 11 wurden aufgrund von Niederschlagsbildung keine auswertbaren Diagramme erhalten.

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen des Biskomplexes  $[\text{V(tmciH}_3]_2]^{2-}$  wurden an Lösungen von  $\text{VOSO}_4$  / tmci im Verhältnis 1:4 im pH-Bereich von 11.4 bis 13.0 durchgeführt.

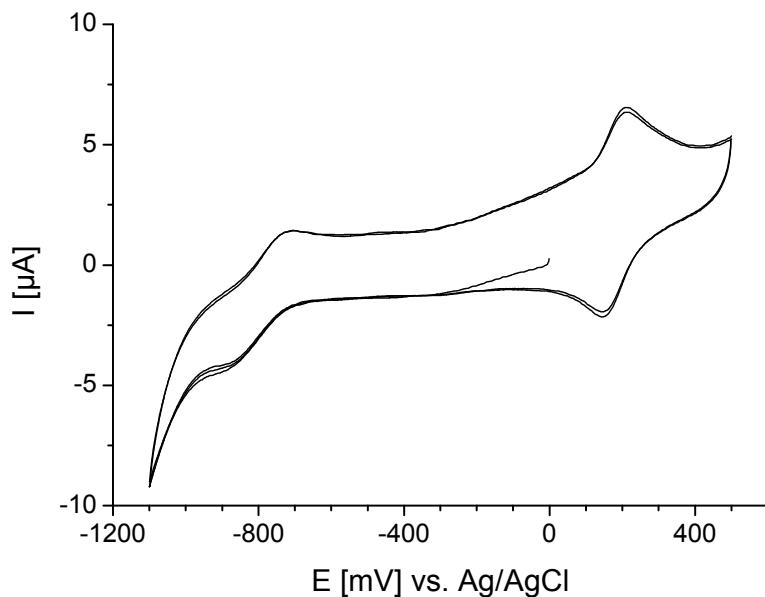


Abbildung 2.33: Cyclovoltammogramm des 1:2 Komplexes  $[\text{V(tmciH}_3]_2]^{2-}$  bei pH 11.2. ( $[\text{VO}^{2+}] = 4 \text{ mM}$ ,  $[\text{tmci}] = 16 \text{ mM}$ ,  $[\text{KCl}] = 0.5 \text{ M}$ , Au-Arbeitselektrode, Scangeschwindigkeit  $v = 300 \text{ mV/s}$ ).

In Abbildung 2.33 ist ein Cyclovoltammogramm von  $[\text{V(tmciH}_3]_2]^{2-}$  bei pH 11.2 dargestellt. Man erkennt zwei reversible Elektronenübergänge, die den Redoxpaaren  $[\text{V}^{(\text{IV})/(\text{III})}(\text{tmciH}_3)_2]^{2/-3-}$  im negativen und  $[\text{V}^{(\text{V})/(\text{IV})}(\text{tmciH}_3)_2]^{-/2-}$  im positiven Potentialbereich entsprechen. Die Oxidation zum Vanadium(V) wurde gegen eine Goldarbeitselektrode bei pH-Werten zwischen 11.2 und 12.5 gemessen. Im

negativen Potentialbereich wurde eine Quecksilbertropfelektrode (HMDE) verwendet, die auswertbare Cyclovoltammogramme des Paars V(IV)/V(III) im pH-Bereich 11.4 bis 13.0 lieferte (siehe Abbildung 2.34).

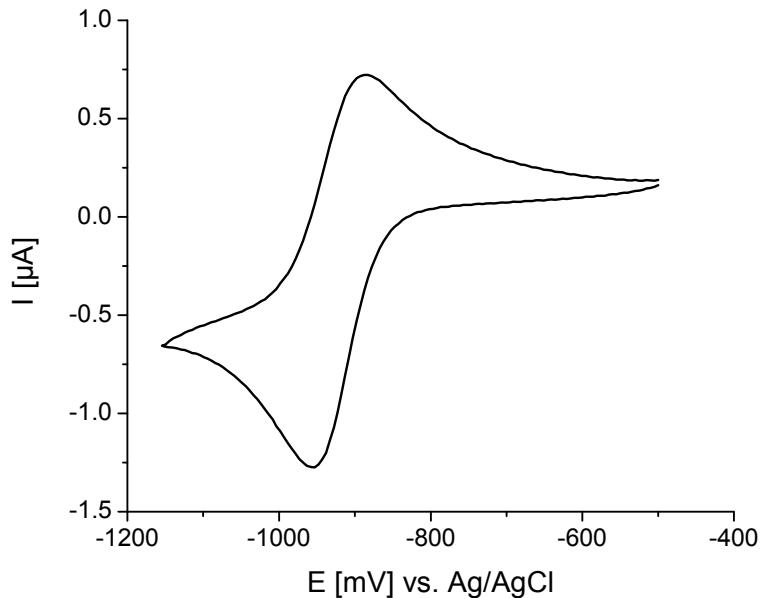


Abbildung 2.34: Cyclovoltammogramm des Redoxprozesses  $[\text{V}^{(\text{IV})}/(\text{III})(\text{tmciH}_3)_2]^{2-/3-}$  bei pH 13.0. ( $[\text{VO}^{2+}] = 4 \text{ mM}$ ,  $[\text{tmci}] = 16 \text{ mM}$ ,  $[\text{KCl}] = 0.5 \text{ M}$ , Hg-Arbeitselektrode, Scangeschwindigkeit  $v = 800 \text{ mV/s}$ ).

Wie in Abbildung 2.35 exemplarisch dargestellt, zeigt die Auftragung des kathodischen Peakstroms gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit ( $v$ ) für alle Messungen einen linearen Zusammenhang, sodass von diffusionskontrollierten Redoxprozessen ausgegangen werden kann. Es gibt keine Hinweise darauf, dass der Biskomplex im Zuge der Elektronenübertragung eine Änderung der Koordinationsgeometrie erfährt, da keine irreversiblen Oxidations- oder Reduktionspeaks beobachtet werden und die Peakseparation in allen Diagrammen zwischen 60 und 80 mV liegt.

Das Halbstufenpotential von  $[\text{V}^{(\text{V})}/(\text{IV})(\text{tmciH}_3)_2]^{2-/-}$  ist über den gemessenen Bereich pH unabhängig und liegt bei 0.38 V (gegen NHE).

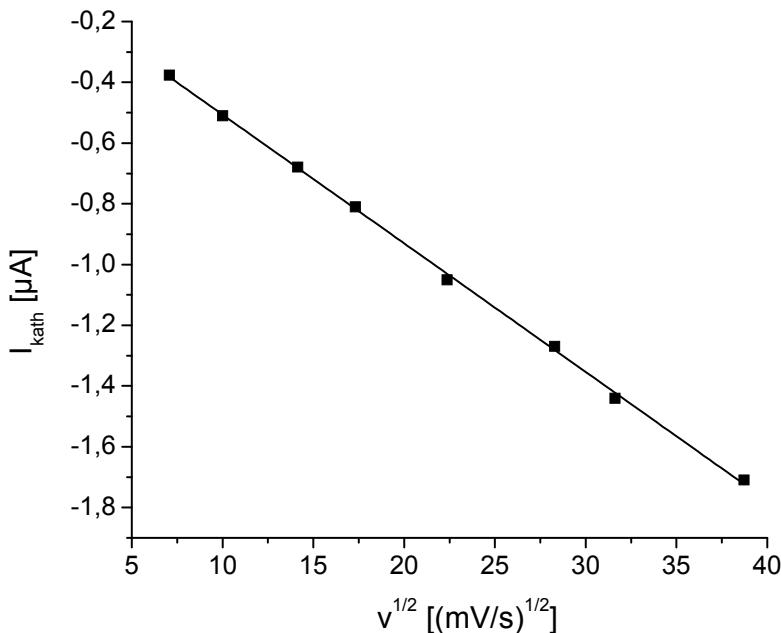
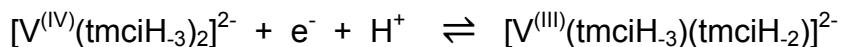


Abbildung 2.35: Auftragung des kathodischen Peakstroms gegen  $v^{1/2}$  für den Redoxprozess von  $[V^{(IV)/(III)}(\text{tmciH}_3)_2]^{2-/3-}$  bei pH 13.0 (Hg-Arbeitselektrode).

Der Redoxprozess des  $[V^{(IV)/(III)}(\text{tmciH}_3)_2]^{2-/3-}$  Paars zeigt eine pH-Abhängigkeit, die durch eine mit der Elektronenaufnahme kombinierten Protonierung der koordinierenden Alkoxogruppen erklärt werden kann:



Die Reduktion zum Vanadium(III) erhöht die Basizität der Alkoxoliganden, die daraufhin leichter Protonen aufnehmen. Abbildung 2.36 zeigt die gegen die Normalwasserstoffelektrode bestimmten Halbstufenpotentiale in Auftragung gegen den pH-Wert. Das Potential des  $[V^{(IV)/(III)}(\text{tmciH}_3)_2]^{2-/3-}$  Paars weist eine Steigung von 87 mV/H<sup>+</sup> auf. Dies entspricht einer Übertragung von 1.5 Protonen pro aufgenommenem Elektron. Die Kurve erreicht bis zu einem pH von 13.0 keinen konstanten Wert, demzufolge kann der tmci Komplex des Vanadium(III) im gemessenen pH-Bereich nicht vollständig deprotoniert werden. Das letzte gemessene Potential für  $[V^{(IV)/(III)}(\text{tmciH}_3)_2]^{2-/3-}$  liegt bei – 0.71 V, die Extrapolation auf pH 14 liefert einen Wert von  $E_{1/2} = -0.77(2)$  V.

Der Vergleich mit dem  $\text{VO}^{2+}$ -ino System zeigt mehrere Unterschiede im elektrochemischen Verhalten. Für das  $[\text{V}^{(\text{IV})/(\text{III})}(\text{inoH}_3)_2]^{2/-3-}$  Redoxpaar werden je nach Scangeschwindigkeit mehrere irreversible Oxidationspeaks oder zwei getrennte reversible Elektronenübertragungen beobachtet<sup>[32]</sup>. Dies kann durch das Vorliegen verschiedener Isomere des Biskomplexes erklärt werden. Für das  $[\text{V}^{(\text{IV})/(\text{III})}(\text{tmciH}_3)_2]^{2/-3-}$  Redoxpaar zeigen die Cyclovoltammogramme nur eine reversible Elektronenübertragung, was den Schluss zulässt, dass sich aufgrund der Methylierung des Liganden allein der bis-triaxiale 1:2 Komplex bildet.

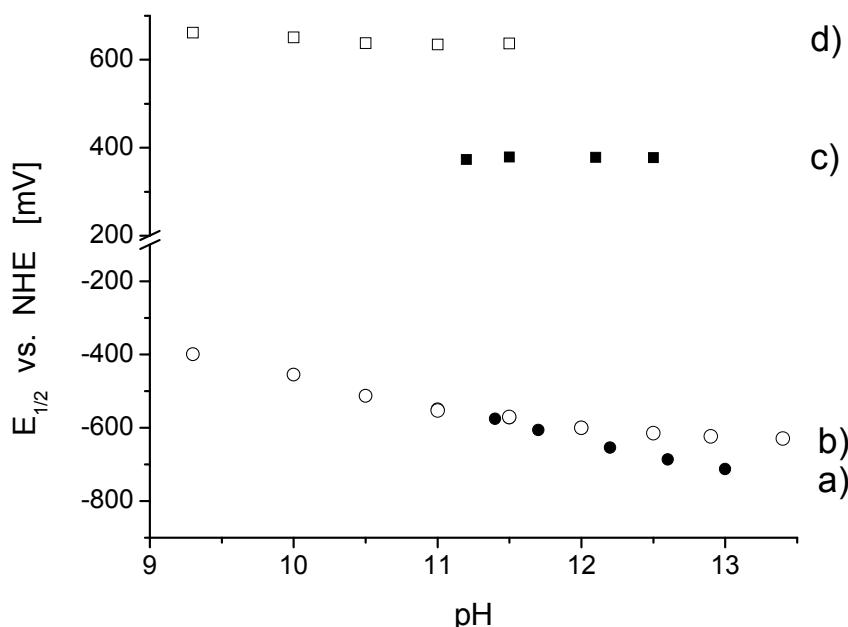


Abbildung 2.36: pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  (gegen NHE) von  
a)  $[\text{V}^{(\text{IV})/(\text{III})}(\text{tmciH}_3)_2]^{2/-3-}$ , b)  $[\text{V}^{(\text{IV})/(\text{III})}(\text{inoH}_3)_2]^{2/-3-}$ , c)  $[\text{V}^{(\text{V})/(\text{IV})}(\text{tmciH}_3)_2]^{-2-}$  und  
d)  $[\text{V}^{(\text{V})/(\text{IV})}(\text{inoH}_3)_2]^{-2-}$ . Daten für b) und d) sind literaturbekannt<sup>[32]</sup>.

Die Reduktion zum  $[\text{V}^{(\text{III})}(\text{tmciH}_x)_2]^{3-2x}$  erfolgt bei hohen pH-Werten bei etwas niedrigerem Potential als beim entsprechenden ino Komplex. Das Plateau, bei dem die Elektronenübertragung pH-unabhängig abläuft, ist zum basischeren Milieu verschoben, demzufolge stellt  $[\text{V}^{(\text{III})}(\text{tmciH}_x)_2]^{3-2x}$  eine schwächere Säure als  $[\text{V}^{(\text{III})}(\text{inoH}_x)_2]^{3-2x}$  dar.

Für die Redoxpaare  $[\text{V}^{(\text{V})/(\text{IV})}(\text{tmciH}_3)_2]^{-2-}$  und  $[\text{V}^{(\text{V})/(\text{IV})}(\text{inoH}_3)_2]^{-2-}$  wird das Plateau aufgrund der höheren Ladung der Metallionen bereits bei niedrigeren pH-Werten erreicht. Das Halbstufenpotential des vollständig deprotonierten Biskomplexes von tmci liegt mit 0.38 V um 0.26 V unter dem Potential von  $[\text{V}^{(\text{V})/(\text{IV})}(\text{inoH}_3)_2]^{-2-}$ .

Die Methylierung des Liganden führt also zu einer deutlichen Stabilisierung der fünften Oxidationsstufe des Vanadiums und zu einer erhöhten Anfälligkeit von  $[V^{(IV)}(\text{tmciH}_3)_2]^{2-}$  gegenüber einer Oxidation durch Luftsauerstoff. Dieser Trend wurde für taci und sein N-methyliertes Derivat tdci nicht gefunden<sup>[62]</sup>. Die Reduktion des V(IV)-taci Komplexes findet bei negativerem Potential statt als die des tdci Komplexes. Die Oxidation zum Vanadium(V) Komplex konnte nur mit taci beobachtet werden, das Potential des entsprechenden tdci Komplexes dagegen liegt für eine Bestimmung zu weit im positiven Potentialbereich.

## 2.2.6. Kristallstruktur von $[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tmciH}_3)_2]$

Bei der Umsetzung von Vanadylsulfat mit zwei Äquivalenten tmci in ACN wurde nach Zugabe von Triethylamin eine grüne Lösung erhalten, in der sich nach einigen Wochen orangefarbene Kristalle der Zusammensetzung  $[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tmciH}_3)_2]$  bildeten.

Die Kristallstruktur wurde in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  gelöst. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle des 2:2 Komplexes mit ähnlicher Koordinationsgeometrie. Die bond-valence Summen<sup>[55]</sup> wurden für jedes der vier Vanadiumzentren zu 5.0 berechnet. Die Ladungsbilanz spricht ebenfalls für ein Vorliegen eines Vanadium(V)-Komplexes. Man kann davon ausgehen, dass über den langen Zeitraum der Kristallisation das eingesetzte Vanadium(IV) durch Luftsauerstoff oxidiert wurde.

Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen des nicht dargestellten Komplexmoleküls zeigen recht hohe Auslenkungsparameter. Ein Methoxysauerstoffatom (O24) wurde auf zwei unterschiedlichen Positionen mit 55% und 45% Besetzung verfeinert.

Da sich die beiden Komplexmoleküle nur geringfügig in Bindungsabständen und -winkeln sowie in der Orientierung der Wasserstoffbrückenbindungen unterscheiden, beschränken sich die folgenden Abbildungen und die Diskussion auf eines der Moleküle.

Wie in Abbildung 2.37 gezeigt, sind im  $[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tmciH}_3)_2]$  je zwei Vandium(V) Zentren durch zwei tmci Liganden unter Ausbildung eines gewinkelten  $(\text{VO})_2$ -Vierrings gebunden, der Torsionswinkel O1–V1–V2–O10 beträgt 166°.

Das Zentralatom V2 ist über den triaxialen Modus eines tmci Liganden sowie vom endständigen oxo-Sauerstoffatom O8 koordiniert. Des Weiteren bindet der zweite Ligand unter Ausbildung einer  $\mu$ -Alkoxobrücke und über eine Methoxygruppe an V2. Das zweite Metallion V1 ist wie V2 über den triaxialen Modus des zweiten Liganden, einen endständigen oxo-Donor (O7) und durch eine Alkoxogruppe des ersten Liganden (O10) gebunden. Im Unterschied zu V2 wird die letzte Koordinationsstelle nicht durch eine äquatorial stehende Methoxygruppe, sondern durch ein Wassermoleköl besetzt. Dieses bildet eine Wasserstoffbrücke zum Methoxysauerstoffatom des gegenüberliegenden Liganden aus. Jedes Zentralatom ist von den sechs Bindungspartnern in Form eines stark verzerrten Oktaeders umgeben. Wie aus Tabelle 2.18 ersichtlich ist, weisen beide Vanadiumzentren zwei verhältnismäßig lange V–O Abstände auf. Zum einen werden die gegenüber den Oxoliganden angeordneten V–O<sub>alkoxo</sub> Bindungen (V1–O1 und V2–O10) aufgrund des *trans*-Einflusses der kurzen V=O<sub>oxo</sub> Bindungen geschwächt. Dieser Effekt und die entsprechenden V–O<sub>alkoxo</sub> Abstände wurden bereits bei oxo-Vanadium(V)komplexen beobachtet<sup>[66]</sup>.

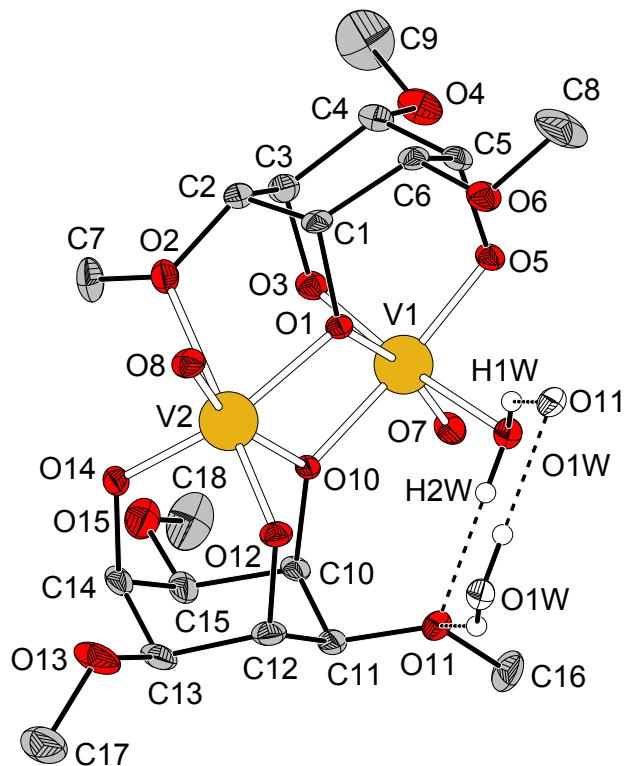


Abbildung 2.37: Struktur eines der beiden Komplexmoleküle im Festkörper von  $[(VO)_2(H_2O)(tmciH_{-3})_2]$ .

Zum anderen sind die Abstände zu den Methoxygruppen und Wassersauerstoffatomen verlängert, was im ersten Fall durch das unnachgiebige Cyclohexangerüst, im zweiten möglicherweise durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung bedingt ist.

Tabelle 2.18: Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Aufweitungswinkel [ $^\circ$ ] im Festkörper von  $[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tmciH}_{-3})_2]$ .

V1-		V2-	
O1	2.211(2)	O10	2.143(2)
O3	1.810(2)	O12	1.781(2)
O5	1.839(2)	O14	1.825(2)
O10	1.935(2)	O1	1.954(2)
O1W	2.137(2)	O2	2.385(2)
O7	1.606(2)	O8	1.611(2)
$\varphi(\text{O}1)$	96.3	$\varphi(\text{O}10)$	92.1
$\varphi(\text{O}3)$	96.1	$\varphi(\text{O}12)$	93.9
$\varphi(\text{O}5)$	93.7	$\varphi(\text{O}14)$	95.7

Die Verzerrung der Koordinationspolyeder lassen sich durch die Starrheit des Cyclohexanringes und den mit 0.54  $\text{\AA}$  relativ kleinen Ionenradius des Vanadium(V)-Ions erklären. Die beiden Liganden einer  $[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tmciH}_{-3})_2]$  Einheit sind gekippt zueinander angeordnet, wie man in den Abbildungen 2.37 und 2.38 erkennen kann. Dadurch verringert sich der Abstand der bindenden Methoxygruppe zum V2, was die Koordination des Ethersauerstoffatoms ermöglicht. Gleichzeitig erhöht sich der Abstand zwischen dem zweiten Metallzentrum V1 und dem entsprechenden Methoxysauerstoffdonor O11, sodass keine Wechselwirkung stattfindet und sich stattdessen ein Wassermolekül anlagern kann.

Die simultane Koordination beider Metallzentren über den triaxialen Modus eines Liganden und eines äquatorial am Ring angeordneten Sauerstoffdonors des zweiten Liganden, wie es für das Kaliumion in den  $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{M}^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Komplexen beobachtet wird (Kapitel 2.2.2.2.), ist für das kleinere Vanadium(V) nicht möglich. Da es kürzere Bindungen zu den axial stehenden Donoren des tmci ausbildet, liegt es zwischen diesen Sauerstoffatomen näher zum Cyclohexanring hin verschoben. Das starre Ligandgerüst kann sich nicht genügend anpassen und verhindert die

gleichzeitige Bindung beider Methoxygruppen an die Metallzentren (siehe Abbildung 2.38).

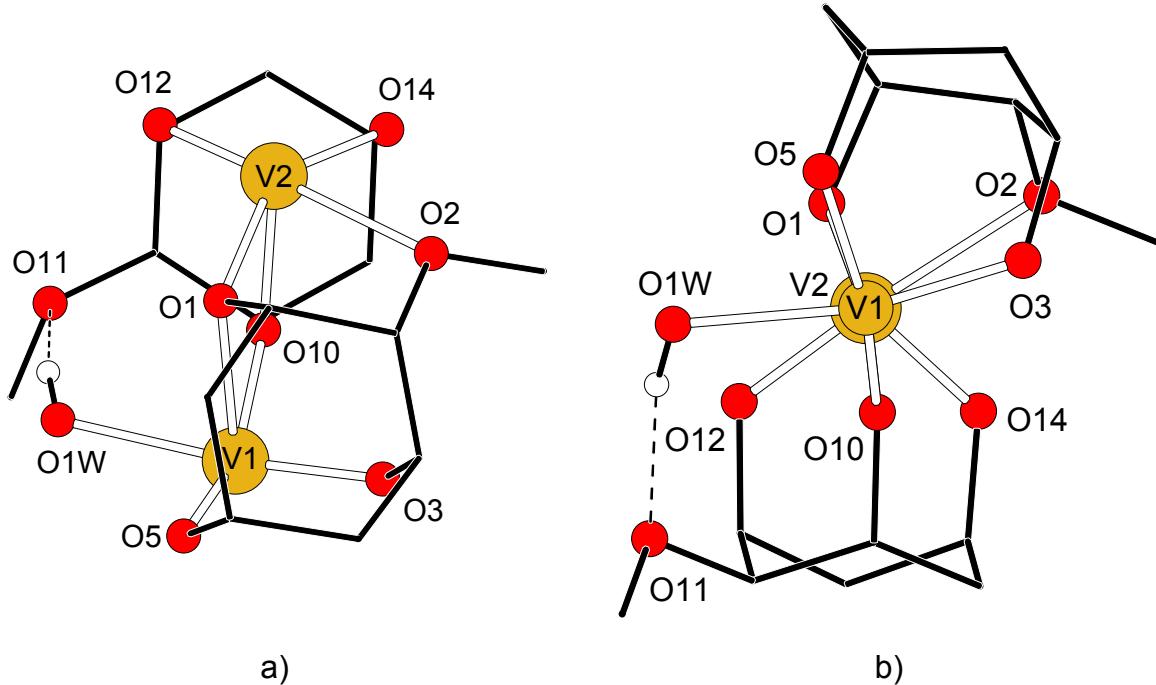


Abbildung 2.38: Schematische Darstellung eines Moleküls im Festkörper von  $[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tmciH}_3)_2]$ . Oxoliganden und nicht koordinierende Methoxygruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome sind mit willkürlichen Radius gezeichnet.  
 a) Aufsicht senkrecht zum Cyclohexanring eines Liganden.  
 b) Sicht entlang der V-V Verbindungslinie.

Die Anforderungen der Koordinationsgeometrie an die Flexibilität der Liganden zeigt sich auch an den unterschiedlich starken Verzerrungen der einzelnen Donorgruppen. Die entsprechenden Aufweitungswinkel der triaxial positionierten Alkoxofunktionen sind in Tabelle 2.18 angegeben.

In Tabelle 2.19 sind verschiedene O–V–O Bindungswinkel in den Molekülen aufgeführt, die zum Teil stark von den idealen Winkeln von  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  im Oktaeder abweichen. Die Ausbildung einer regelmäßig oktaedrischen Koordinationssphäre wäre zwar für das  $d^0$  Metallkation Vanadium(V) nicht mit einem Energiegewinn verbunden, würde aber nach dem VSEPR-Modell optimale Abstände zwischen den koordinierenden Donorgruppen ermöglichen. Der mit  $70.4^\circ$  recht kleine Winkel O2–V2–O1 zeigt die ungünstigen Bindungsverhältnisse bei der Koordination der Methoxygruppe, durch die Anlagerung des Wassermoleküls an V1 wird hingegen ein Winkel von  $86.7^\circ$  für O10–V1–O1W erreicht. Die vorliegende Koordinationsweise stellt also einen Kompromiss zwischen möglichst hoher Besetzung der

Koordinationsstellen mit tmci Donoren und der Anpassungsfähigkeit der Liganden an die Koordinationsgeometrie dar. Möglicherweise wird die Koordination der Methoxygruppe durch Packungseffekte im Kristall begünstigt, in Lösung könnte statt des Methoxysauerstoffdonors ein zusätzliches Lösemittelmolekül an V2 binden.

Tabelle 2.19: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ] im Festkörper von  $[(VO)_2(H_2O)(tmciH_{-3})_2]$ .

V1	O1W–V1–O10	86.71(2)	O5–V1–O10	155.89(2)
	O1–V1–O10	69.85(2)	O7–V1–O1	161.27(2)
V2	O1–V2–O2	70.41(1)	O1–V2–O14	144.90(2)
	O1–V2–O10	71.00(2)	O8–V2–O10	165.64(2)

Die  $C_1$ -symmetrischen Moleküle kristallisieren als Racemat aus, beide kristallographisch unabhängigen Komplexmoleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit ihrem Spiegelbild verknüpft. Im in Abbildung 2.37 dargestellten Komplexmolekül mit den Metallzentren V1 und V2 bildet das Wassermolekül eine intermolekulare Brücke zum Methoxysauerstoffdonor O11 des Enantiomers aus, sodass sich eine O11···O1W···O11···O1W Anordnung ergibt. Im zweiten, nicht dargestellten Molekül agiert der Wasserligand (O2W) ebenfalls als Donor, bildet jedoch eine H-Brücke zu dem axial positionierten alkoxo-Donor O19 des spiegelbildlichen Komplexes. Die intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.20 aufgeführt.

Tabelle 2.20: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^{\circ}$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen  $O_{D(\text{onor})}–H\cdots O_{A(\text{kzeptor})}$  für  $[(VO)_2(H_2O)(tmciH_{-3})_2]$ , gemessen in DIAMOND.

$O_D–H\cdots O_A$	$O_D–H$	$H\cdots O_A$	$O_D–O_A$	$O_D–H\cdots O_A$
O(1W)–H(1W)···O(11)	0.913	2.201	3.030	150.7
O(1W)–H(2W)···O(11)	0.870	1.872	2.717	163.2
O(2W)–H(3W)···O(23)	0.752	1.974	2.715	168.3
O(2W)–H(4W)···O(19)	0.906	1.967	2.868	172.4

Ein Vergleich mit den durch die Potentiometrie ermittelten Spezies des Vanadium(IV)-tmci Systems lässt vermuten, dass  $[(VO)_2(H_2O)(tmciH_{-3})_2]$  durch Oxidation des 22-5 oder 22-6 Teilchens unter Beibehaltung der

Koordinationsgeometrie entstanden ist. Dies stützt den auf die Ergebnisse der potentiometrischen Untersuchung basierenden Strukturvorschlag für die 22-5 und 22-6 Spezies in Abbildung 2.32.

## 2.2.7. Kristallstruktur von $K_2[Mn(\text{inoH}_3)_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Durch Reaktion von *cis*-Inosit mit Mangan(III)acetat konnten nach mehreren Monaten aus einer basischen, wässrigen Lösung, die Cäsium-, Kalium- und Natriumionen enthielt, dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung  $K_2[\text{Mn}(\text{IV})(\text{inoH}_3)_2\text{Mn}(\text{II})_2(\text{ox})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden. Es handelt sich um einen heteroleptischen, gemischvalenten Komplex mit den Liganden ino und Oxalat. Die Oxidationsstufen der Mangankationen wurden mithilfe der bond-valence Summen<sup>[55]</sup> bestimmt. Das ausschließlich durch ino koordinierte Zentralatom Mn1 besitzt demnach die Oxidationsstufe vier (berechnete Summe 4.0), während Mn2 zweifach geladen ist (Summe 1.9). Wie in Kapitel 2.2.2.1. erwähnt, wurde die Oxidation von Mangan(III) zu Mangan(IV) unter diesen Bedingungen bereits beobachtet<sup>[54]</sup>. Die Disproportionierung zu Mn(II) und Mn(IV) findet jedoch, wie aus dem Latimer-Diagramm in Abb. 2.39 erkennbar ist, nur im sauren Milieu statt, bei hohen pH-Werten stellt Mn(III) in Form des Oxids die stabilste Oxidationsstufe dar.

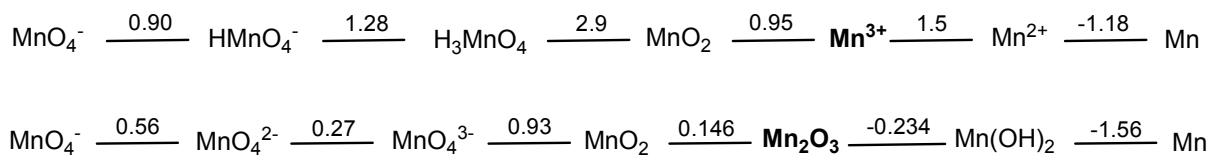


Abbildung 2.39: Latimer-Diagramm von Mangan unter sauren (oben) und alkalischen Bedingungen (unten).

Die Redoxdisproportionierung eines Mangan(III) Komplexes unter sauren, anaeroben Bedingungen wurde bereits in der Literatur beschrieben<sup>[67]</sup>. In basischer Lösung ist diese Reaktion ebenfalls möglich, wenn geeignete Liganden durch selektive Komplexbildung mit Mn(II) und Mn(IV) die Redoxpotentiale entsprechend beeinflussen. Die Koordination mit ino bewirkt, wie bei den  $\text{VO}^{2+}$ -ino- und  $\text{VO}^{2+}$ -tmci Systemen gezeigt, eine Stabilisierung der höheren Oxidationsstufen der

Metallkationen, sodass die Erniedrigung des Mn<sup>IV/III</sup> Potentials bis unter das Redoxpotential des Paars Mn<sup>III/II</sup> denkbar ist.

Für das vorliegende Mn(III)-ino System kann der Ablauf der Redoxprozesse, die zu den Reaktionsprodukten Mangan(II), Mangan(IV) und Oxalat führen, bisher nur vermutet werden, da eine einfache Redoxdisproportionierung des Mn(III) nicht die Bildung der Oxalatanionen erklären kann. Es erscheint plausibel, dass primär die Oxidation zu Mangan(IV) durch Luftsauerstoff stattfindet. *cis*-Inosit bildet dann mit diesem kleinen Zentralkation (Ionenradius 0.53 Å) den bereits erwähnten [Mn(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> Komplex (siehe Kapitel 2.2.2.). Über einen bisher nicht aufgeklärten Mechanismus erfolgt die oxidative Spaltung des *cis*-Inosit<sup>a</sup> zum Oxalat unter Bildung von Mangan(II), das von Oxalat koordiniert wird. Triebkraft wäre in diesem Fall die Komplexierung der unterschiedlich großen Metallzentren durch Liganden mit geeigneten Kavitäten. Unklar bleibt, ob koordiniertes oder freies ino gespalten wird und welches Teilchen als Oxidationsmittel dient.

Die Festkörperstruktur von K<sub>2</sub>[Mn(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mn(II)<sub>2</sub>(ox)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O wurde in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  gelöst. Abbildung 2.40 zeigt einen Ausschnitt aus der Festkörperstruktur. Das vierwertige Mn1 ist wie in [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Mn(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O fast ideal oktaedrisch von zwei Liganden koordiniert. Es bildet sich ein inversionssymmetrischer 1:2 Komplex, in dem die axial angeordneten Sauerstoffdonoren der beiden ino Liganden deprotoniert vorliegen. Wie der gemittelte Aufweitungswinkel  $\bar{\varphi}$  von 94.5° zeigt, erfolgt durch die Koordination des Metallzentrums keine nennenswerte Verzerrung des Ligandgerüstes.

Das zweiwertige Mn2 besitzt die Koordinationszahl sieben, es wird in Form eines verzerrten, einfach überkappten, trigonalen Antiprismas koordiniert, in dem das Sauerstoffatom O4 die Kappe bildet. Da Mn(II) vermutlich im high-spin Zustand als sphärisches  $d^5$ -Kation vorliegt und somit keine LFSE durch Ausbildung einer regelmäßigen Koordinationsumgebung gewinnen kann, wird die Koordinationszahl und die verzerrte Geometrie von den sterischen Anforderungen der Liganden und der Ionengröße des Zentralions bestimmt.

---

<sup>a</sup> Die in Kapitel 2.1.7. beschriebenen, elektrochemischen Untersuchungen belegen, dass *cis*-Inosit im alkalischen Milieu oxidiert werden kann.

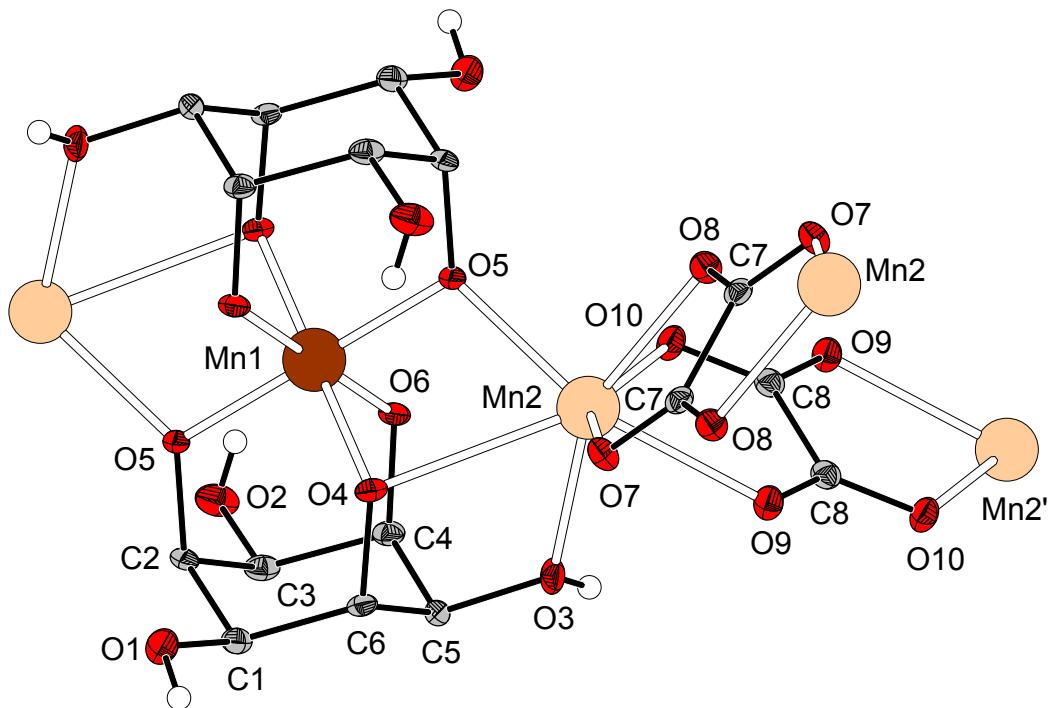


Abbildung 2.40: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $K_2[Mn(\text{inoH}_3)_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Mangan(IV)ionen sind dunkel, Mangan(II)ionen hell dargestellt. Kaliumionen und Wassermoleküle sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Mn2 wird von einem Ligand der  $[\text{Mn}(\text{IV})(\text{inoH}_3)_2]$  Einheit über einen eq-ax Modus gebunden, unter Ausbildung einer recht langen Mn2–O4 Bindung (siehe Tabelle 2.21). Der äquatorial am Ring angeordnete Sauerstoffdonor O3 bleibt bei der Komplexierung protoniert. Des Weiteren koordinieren ein alkoxo-Donor des zweiten ino (O5) als  $\mu_2$ -Brücke sowie die beiden zweizähnigen Oxalat anionen in *cis*-Stellung zueinander an Mn2. *cis*-Inosit verbindet so drei Zentralatome zu einer linearen Mn(II)-Mn(IV)-Mn(II) Anordnung, die Koordinationspolyeder sind untereinander kantenverknüpft. Die Atome des  $(\text{MnO})_2$  Vierrings liegen dabei nicht in einer Ebene, zwischen den Metallionen bildet sich ein Torsionswinkel ( $O4-\text{Mn1}-\text{Mn2}-O5$ ) von  $139^\circ$  aus.

Tabelle 2.21: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] im Festkörper von  $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{inoH}_{-3})_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Parameter zur Oktaedergeometrie und Aufweitungswinkel  $\phi$  von  $[\text{Mn}(\text{inoH}_{-3})_2]^{2-}$ .

Mn1–	Mn2–	K–	
O4 1.9080(17)	O3 2.221(2)	O1	2.675(2)
O5 1.8959(17)	O4 2.6781(18)	O2	2.758(2)
O6 1.8857(18)	O5 2.1484(18)	O1'	3.017(2)
s/h = 1.27	O9 2.3336(18)	O12	2.776(2)
$\phi = 60.0^\circ$	O8 2.2931(19)	O10	2.6259(19)
$\bar{\phi}(O4O5O6) = 94.5^\circ$	O10 2.2087(18)	O4	3.4379(19)
	O7 2.1807(19)	O6	2.5902(18)
		O5	3.4021(19)

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Oxalat Liganden verbinden je zwei Mangan(II)ionen miteinander. Dabei liegt ein Oxalat ( $\text{C}_8\text{-O}_9\text{-O}_10$ ) mit den verknüpften Zentren in einer Ebene (Torsionswinkel ( $\text{Mn}_2\text{-O}_9\text{-O}_10\text{-Mn}_2$ ) =  $1^\circ$ ), das zweite ist zwischen den Zentralionen leicht verkippt und bildet einen Torsionswinkel ( $\text{Mn}_2\text{-O}_7\text{-O}_8\text{-Mn}_2$ ) von  $29^\circ$  aus. Die Verknüpfung von zwei Metallzentren über diesen bis-bidentaten Koordinationsmodus des Oxalats wurde bereits in mehreren Festkörperstrukturen des Mangan(II) beobachtet. Darunter befinden sich auch gemischtvalente Verbindungen<sup>[67]</sup> und Komplexe siebenfach koordinierter Mangan(II) Zentren<sup>[68,69]</sup>.

Die Struktur wird durch Koordination der Kaliumionen an das Dianion  $[\text{Mn}(\text{inoH}_{-3})_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2]^{2-}$  stabilisiert. Wie in Abbildung 2.41 zu erkennen, wird Kalium von einem Ligand einer  $[\text{Mn}(\text{IV})(\text{inoH}_{-3})_2]$  Einheit über den ax-eq-ax Modus gebunden (O1, O4, O5), sowie vom gegenüberliegenden ino durch einen axial angeordneten alkoxo-Donor (O6). Des Weiteren koordinieren ein Wassermolekül (O12) und zwei äquatorial positionierte Alkoholfunktionen benachbarter  $[\text{Mn}(\text{IV})(\text{inoH}_{-3})_2]$  Fragmente (O1' und O2') an das Gegenion. Als achter Bindungspartner verknüpft ein Oxalat Ligand unter Ausbildung einer  $\mu_2$ -Brücke das Kaliumion mit einem Mangan(II)zentrum.

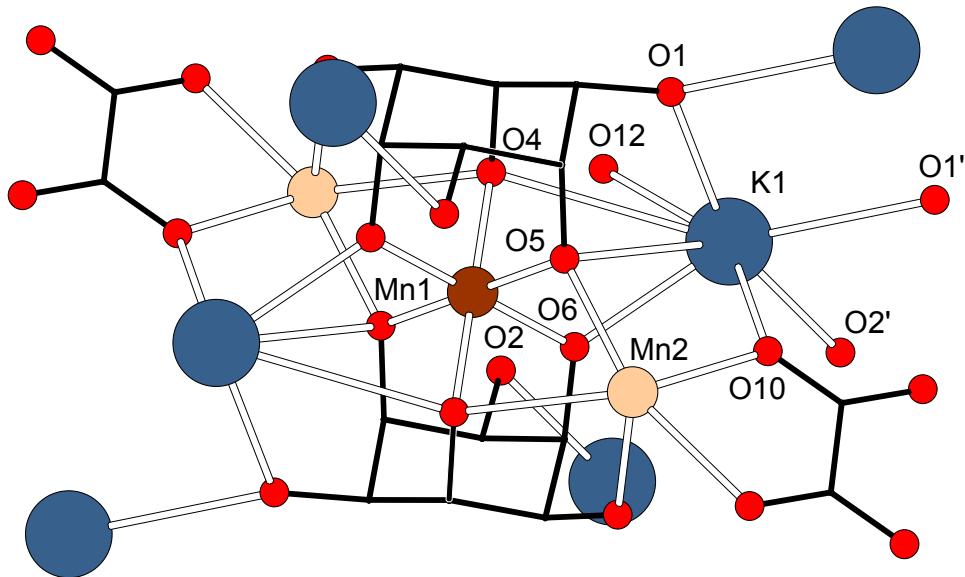


Abbildung 2.41: Schematische Darstellung der Koordinationsweise der Kaliumionen im Festkörper von  $K_2[Mn(\text{inoH}_3)_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Die Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt, ein Oxalat Ligand an Mn2 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Kalium–Sauerstoff Abstände sind in Tabelle 2.21 angegeben und zeigen, dass die beiden Sauerstoffdonoren O4 und O5 des side-on Koordinationsmusters vergleichsweise lange K–O Bindungen ausbilden. Das stark verzerrte 6+2 Koordinationspolyeder kann als annähernd trigonal antiprismatisch mit zweifacher Überkappung (O4, O5) beschrieben werden.

Wie aus Tabelle 2.22 ersichtlich, sind die intermetallischen Abstände in der Struktur trotz der starken Verknüpfung der Mangan und Kalium Zentren nicht auffallend kurz.

Tabelle 2.22: Ausgewählte intermetallische Abstände [ $\text{\AA}$ ] im Festkörper von  $K_2[Mn(\text{inoH}_3)_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Kennzeichnung der Metallionen entsprechend Abbildung 2.40 und 2.41.

Mn1–Mn2	Mn2–Mn2'	Mn2–Mn2'	Mn1–K1	Mn2–K1
3.2364(4)	5.7857(7)	5.8869(6)	3.8057(7)	3.9694(8)

Die Festkörperstruktur von  $K_2[Mn(\text{inoH}_3)_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ist aus Schichten aufgebaut (siehe Abbildung 2.42). Die zueinander in *cis*-Position angeordneten Oxalat Liganden verbinden die Mn2 Zentren zu Ketten entlang der kristallographischen *a*-Achse, im Bild durch schwarze Oxalat Liganden und dunkelgraue Koordinationspolyeder von Mn2 dargestellt. Die Ketten sind miteinander

über die  $\text{Mn(IV)ino}_2$  Einheiten verbunden, hier hellgrau dargestellt, sodass sich netzartige Schichten senkrecht zu [011] ausbilden. In den wabenförmigen Lücken, etwas versetzt vor und hinter der Schichtebene, befinden sich die Kaliumionen (weiße Kugeln), die die  $\text{Mn(IV)ino}_2$  Linker untereinander verbinden ( $\text{K-O}2$ ), sowie die koordinierenden Wassermoleküle ( $\text{O}12$ ). Die Besetzung der Lücken ist in der Abbildung 2.42 rechts unten beispielhaft dargestellt. Die Schichten sind durch Koordination von Kalium zu ino Liganden benachbarter Schichten über die  $\text{K-O}1'$  Bindungen entlang [011] zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden.

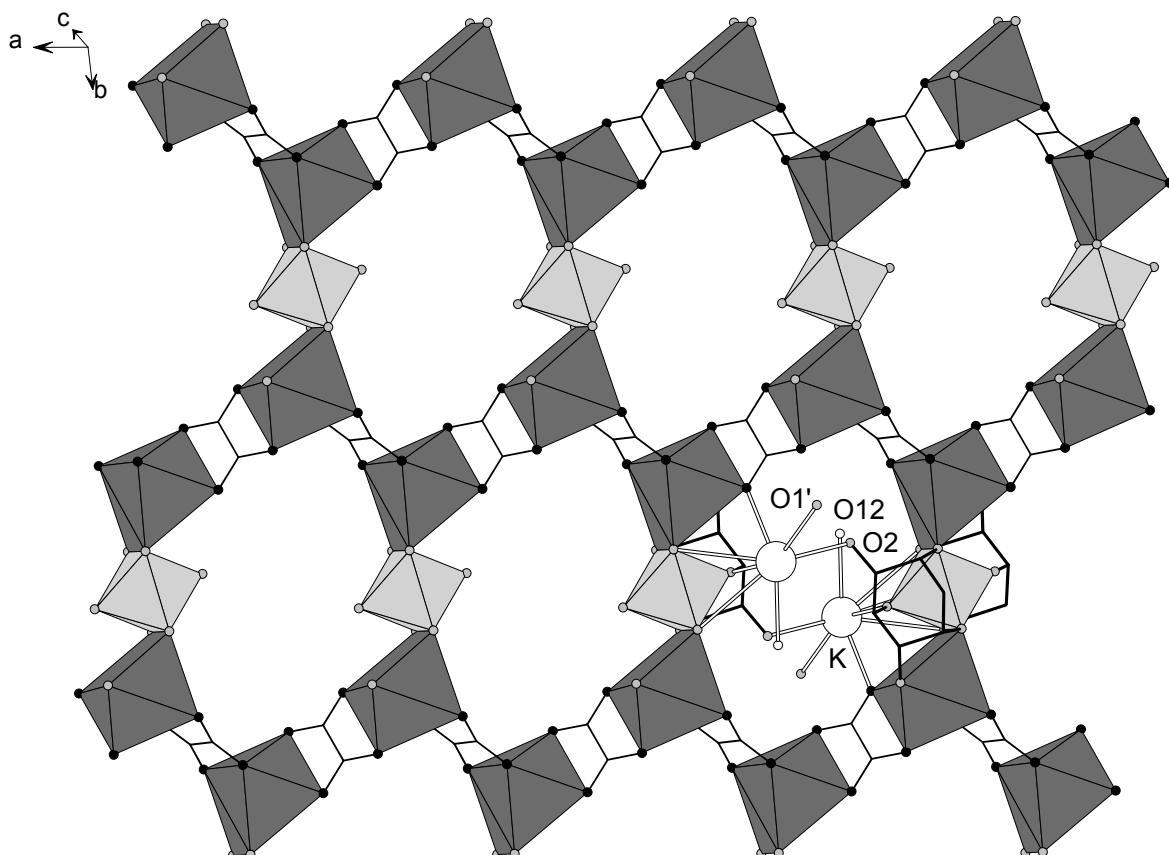


Abbildung 2.42: Schematische Darstellung der Schichtstruktur im Festkörper von  $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{inoH}_3)_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}1$ -Oktaeder sind hellgrau,  $\text{Mn}2$ -Polyeder dunkelgrau dargestellt. Weiße Kugeln stellen  $\text{K}^+$ -Ionen dar.

Zusätzlich wird die Struktur durch mehrere Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert, die in Tabelle 2.23 angegeben sind. Innerhalb der Schichten bildet das koordinierende Wasser ( $\text{O}12$ ) als Donor zwei H-Brücken zu  $\text{O}4$  und  $\text{O}11$  aus. Zwischen den Schichten fungiert das Kristallwasser ( $\text{O}11$ ) zweifach als Donor (zu  $\text{O}12$  und  $\text{O}8$ ) und einmal als Akzeptor (von  $\text{O}3$ ) einer Wasserstoffbrücke. Eine weitere H-Brücke geht vom äquatorial angeordneten Sauerstoffdonor  $\text{O}1$  zu  $\text{O}9$  aus.

Tabelle 2.23: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen  $O_{D(\text{onor})}-H\cdots O_{A(\text{kzeptor})}$  für  $K_2[Mn(\text{inoH}_3)_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , gemessen in DIAMOND.

$O_D-H\cdots O_A$	$O_D-H$	$H\cdots O_A$	$O_D-O_A$	$O_D-H\cdots O_A$
$O(11)-H(11A)\cdots O(8)$	0.858	1.873	2.724	171.3
$O(11)-H(11B)\cdots O(12)$	0.827	1.990	2.809	169.7
$O(12)-H(12A)\cdots O(4)$	0.811	1.888	2.686	167.4
$O(12)-H(12B)\cdots O(11)$	0.714	2.258	2.910	152.4
$O(1)-H(1O)\cdots O(9)$	0.745	2.049	2.769	162.5

## 2.2.8. Synthese mononuklearer Eisen(III) Komplexe mit ino und tmci

Die Komplexbildung von *cis*-Inosit mit Eisen(III) wurde bereits von Hausherr-Primo et al. untersucht<sup>[29,70]</sup>. Es konnte in wässriger Lösung ein hexanuklearer Eisenkomplex der Zusammensetzung  $K_5[Fe_6O(\text{ino}_6\text{H}_{-21})\cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$  synthetisiert und dessen Festkörperstruktur aufgeklärt werden. Man vermutet, dass der Cluster im Verlauf der Kristallisation als Hydrolyseprodukt aus einem einkernigen 1:2 Komplex entsteht, der bisher nicht isoliert werden konnte<sup>[29]</sup>. In der Struktur koordiniert *cis*-Inosit die Eisenzentren über fünf unterschiedliche Modi, ein Fragment des Clusters wird aus einem 1:2 Komplex gebildet, der über die äquatorialen Sauerstoffdonoren an weitere Metallzentren gebunden ist. Die Reaktionsbedingungen bei der Synthese des Fe<sub>6</sub>-Clusters zeigen, dass die Fe-ino Komplexe stabil genug sind, um die Bildung von Eisen(III)hydroxid im basischen Milieu zu verhindern.

Die bekannte Tendenz der Eisenpolyolatkomplexe Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen einzugehen, führt oftmals zur Bildung schlecht zu kristallisierender, amorpher Produkte. Unter geeigneten Synthesebedingungen sollte *cis*-Inosit in der Lage sein, diese Reaktionen durch vollständige Absättigung der Koordinationsstellen des Eisen(III) zu verhindern, sodass man wohldefinierte, einkernige 1:2 Komplexe isolieren und charakterisieren kann.

Es ist anzunehmen, dass der Ligand tmci aufgrund der Methylierung der äquatorialen Donorgruppen zur Bildung dieser Biskomplexe gut geeignet ist, da er die Folgereaktionen besser unterbindet und eine für die Synthese vorteilhafte, höhere Löslichkeit in aprotischen Lösemitteln aufweist als *cis*-Inosit.

Um die Bildung von einkernigen Komplexen zu begünstigen, wurden in der vorliegenden Arbeit die Syntheseversuche der Fe(III)-Komplexe mit ino und tmci meist im Lösemittel Acetonitril durchgeführt.

Die Umsetzung von tmci mit wasserfreiem Eisen(III)chlorid in ACN im Verhältnis 1:2 lieferte einen gelben, in ACN unlöslichen Komplex. Aus einer wässrigen Lösung dieser Verbindung erhielt man Kristalle der Zusammensetzung  $[Fe(tmci)Cl_3]$ , die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Bildung dieser Eisen-tmci Verbindung mit drei komplexgebundenen Chloroliganden zeigt, dass, wie in der Literatur bekannt<sup>[71]</sup>, beim Lösen von Eisen(III)chlorid in Acetonitril kein vollständiger Austausch der Chloridionen gegen Lösemittelmoleküle stattfindet. Des Weiteren werden auch nicht alle Chloridliganden durch tmci ersetzt, sodass auch bei zwei Äquivalenten tmci pro Metall der 1:1 Komplex erhalten wird. Neben der Stabilität der Fe–Cl Bindung erschwert wahrscheinlich die geringe Löslichkeit von  $[Fe(tmci)Cl_3]$  in ACN die Weiterreaktion zum 1:2 Komplex, da  $[Fe(tmci)Cl_3]$  durch die Niederschlagsbildung aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

In den weiteren Versuchen zur Synthese des Biskomplexes wurde deshalb Eisen(III)perchlorat eingesetzt, da  $ClO_4^-$  als schwach koordinierendes Anion die intermediäre Komplexierung durch Acetonitril begünstigen sollte.

Es gelang schließlich die Darstellung eines 1:2 Komplexes der Zusammensetzung  $[Fe(tmci)(tmciH_{-1})](ClO_4)_2 \cdot 2tmci$  durch Reaktion von  $Fe(ClO_4)_3$  mit etwa 3 Äquivalenten tmci in Acetonitril. Zur Kristallisation des Komplexes wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand in Ethanol aufgenommen.

Die Synthese einkerniger Komplexe mit dem Ligand ino wurde in entsprechender Weise durchgeführt. Durch Reaktion von wasserfreiem Eisen(III)chlorid mit *cis*-Inositol in ACN im Verhältnis 1:1 erhielt man einen gelben Niederschlag, der jedoch nicht eindeutig charakterisiert werden konnte.

Die Umsetzung mit Eisen(III)perchlorat im ungefähren Verhältnis 1:2 in ACN lieferte den einkernigen Biskomplex  $[Fe(ino)(inoH_{-2})]ClO_4$  als gelben Niederschlag, der mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert wurde. Die Kristallzüchtung war jedoch in beiden Fällen nicht erfolgreich.

### 2.2.8.1. Kristallstruktur von $[\text{Fe(tmci)}\text{Cl}_3]$

Der ungeladene Komplex  $[\text{Fe(tmci)}\text{Cl}_3]$  kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{3}c1$ . Das Eisenion wird, wie in Abbildung 2.43 dargestellt, über die triaxiale Anordnung der tmci Donoren sowie von drei Chloridionen unter Ausbildung eines verzerrten Oktaeders koordiniert. Das Zentralatom liegt dabei auf der kristallographischen Drehachse, das Molekül besitzt  $C_3$ -Symmetrie, da das Auftreten einer Spiegelebene durch die abgeknickten Methylsubstituenten verhindert wird. Die Verzerrung des Koordinationspolyeders resultiert aus den im Vergleich zu den Sauerstoffdonoren längeren Fe–Cl-Bindungen und den größeren Cl–Fe–Cl Winkeln, die in Tabelle 2.24 angegeben sind. Die drei Alkoholfunktionen des tmci bleiben trotz Koordination an das Eisenzentrum protoniert, die OH-Wasserstoffatome konnten lokalisiert und verfeinert werden.

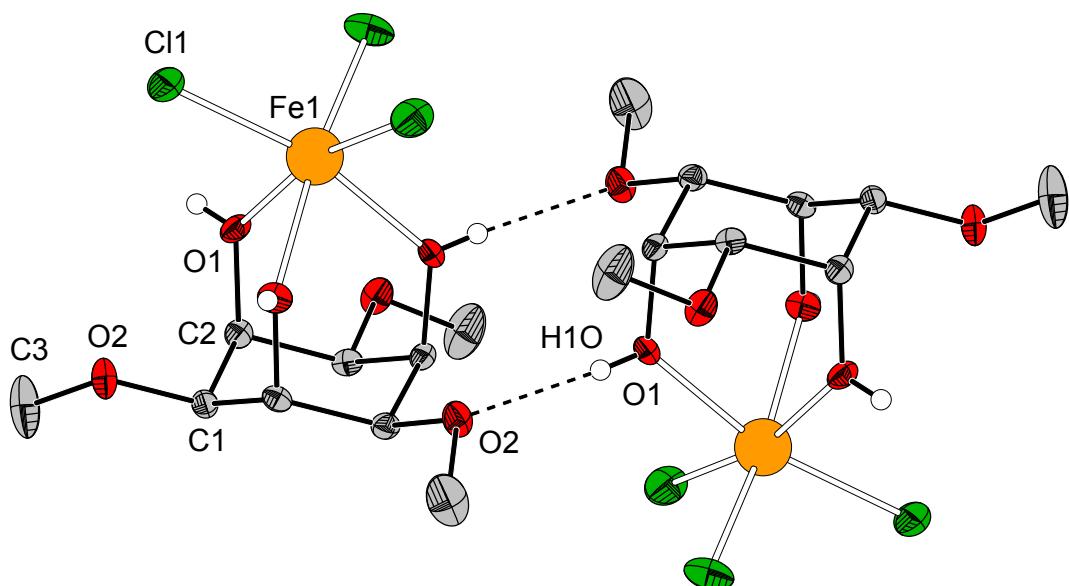


Abbildung 2.43: Molekülstruktur von  $[\text{Fe(tmci)}\text{Cl}_3]$  im Festkörper.

Die in Tabelle 2.24 angegebenen Bindungslängen und –winkel liegen in Bereichen von literaturbekannten Komplexen des Fe(III) mit Alkohol- und terminalen Chloridliganden, die in *trans*-Position zueinander angeordnet sind<sup>[72,73]</sup>. Die Aufweitungswinkel im tmci Liganden sind mit  $\varphi = 93.9^\circ$  vergleichsweise niedrig.

Tabelle 2.24: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ], -winkel [ $^\circ$ ] und Aufweitungswinkel  $\varphi$  [ $^\circ$ ] in der Festkörperstruktur von  $[\text{Fe(tmciCl}_3]$ , gemessen in DIAMOND.

Fe1–O1	2.1286(13)	O1–Fe1–O1	79.29(6)
Fe1–Cl1	2.2758(5)	Cl1–Fe1–Cl1	98.59(2)
$\varphi = 93.9^\circ$			

Wie in Abbildung 2.43 gezeigt, ist jedes Molekül über sechs Wasserstoffbrückenbindungen der Alkoholsauerstoffdonoren O1 zu Methoxy-Sauerstoffatomen O2 mit drei äquivalenten Nachbarn verknüpft, die um  $180^\circ$  gedreht sind. Dies führt zur Ausbildung von Schichten parallel zur *ab*-Ebene. Die Schichten sind untereinander nicht über koordinative Wechselwirkungen oder H-Brücken verbunden und derart in Richtung der c-Achse angeordnet, dass Moleküle gleicher Ausrichtung übereinander liegen.

Tabelle 2.25: Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindung  $\text{O}_{\text{D(onor)}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A(kzeptor)}}$  für  $[\text{Fe(tmciCl}_3]$ .

$\text{O}_{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}-\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}-\text{O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$
O(1)–H(1O)…O(2)	0.678	2.014	2.690	174.4

## 2.2.8.2. Kristallstruktur von $[\text{Fe(tmci)(tmciH}_{-1}]\text{(ClO}_4)_2\cdot 2\text{tmci}$

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . In der asymmetrischen Einheit befinden sich neben dem Komplexkation  $[\text{Fe(tmci)(tmciH}_{-1}]\text{^{2+}}$  zwei Perchloratgegenionen, zwei nicht koordinierende tmci Liganden sowie zwei Ethanolmoleküle. Die Gegenionen und Lösemittelmoleküle weisen starke Fehlordnungen auf, sodass die Atome der Gegenionen nur zum Teil anisotrop verfeinert werden konnten. Des Weiteren wurde die Elektronendichte der Lösemittelmoleküle mithilfe der SQUEEZE Funktion<sup>[74]</sup> des PLATON Programmpaketes<sup>[75,76]</sup> ermittelt und die Verfeinerung der Struktur mit einem korrigierten Datensatz abgeschlossen.

Wie in Abbildung 2.44 gezeigt, ist das Eisen(III) im Komplex von den Liganden über den bis-triaxialen Modus unter Ausbildung einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie gebunden. Mit einem s/h Verhältnis von 1.14 und einem Twistwinkel von

61.4° weist das Oktaeder nur eine geringfügige Verzerrung auf. Die Fe–O Bindungslängen sind in Tabelle 2.26 aufgeführt und im Vergleich zum [Fe(tmci)Cl<sub>3</sub>] Komplex leicht verkürzt, da sie keine Schwächung durch den *trans*-Effekt der Chlorid-Liganden erfahren.

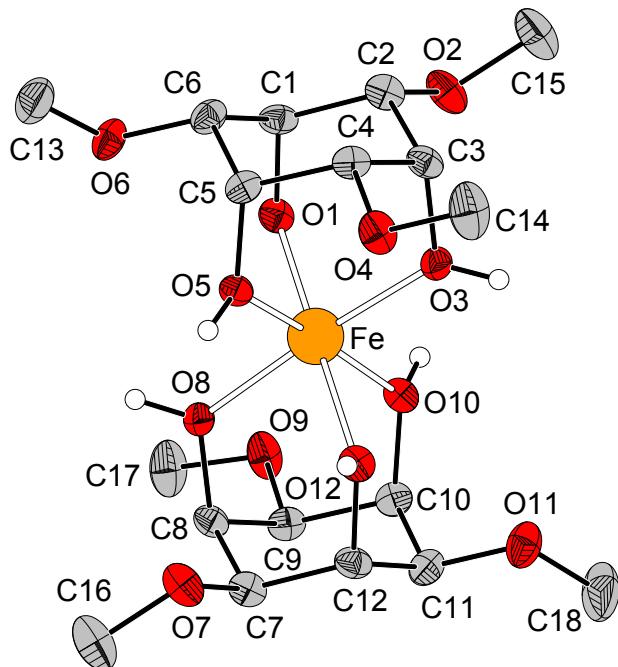


Abbildung 2.44: Molekülstruktur von [Fe(tmci)(tmciH<sub>.1</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2tmci im Festkörper. Die Gegenionen und nicht koordinierenden Liganden sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

In Übereinstimmung mit einer ausgeglichenen Ladungsbilanz ist das Donoratom O1 nicht protoniert, wie die verkürzte Fe–O1 Bindung zeigt. Die Wasserstoffatome der Alkoholfunktionen konnten lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Der gemittelte Aufweitungswinkel  $\varphi$  beträgt bei beiden Liganden 95.3° und zeigt keine signifikante Verzerrung der triaxialen Substituenten im Cyclohexanring.

Tabelle 2.26: Ausgewählte Bindungslängen [Å], Parameter zur Oktaedergeometrie und Aufweitungswinkel  $\varphi$  [°] im Festkörper von [Fe(tmci)(tmciH<sub>.1</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2tmci.

<b>Fe–</b>	O1	1.901(2)	O3	2.031(2)	O5	2.028(2)
	O8	2.031(2)	O10	2.024(2)	O12	2.046(2)
<b>s/h = 1.14</b>		<b><math>\overline{\varphi} = 61.4^\circ</math></b>			<b><math>\overline{\varphi} = 95.3^\circ</math></b>	

Wie in Tabelle 2.27 angegeben und in Abbildung 2.45 dargestellt, wird die Struktur durch zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Jede an das Eisenzentrum koordinierende Donorgruppe agiert dabei entweder als Protonendonator oder -akzeptor. Die nicht koordinierenden tmci Moleküle verbinden die Komplexeinheiten über H-Brücken miteinander, sodass sich entlang der  $a$ -Achse einzelne  $[\text{Fe(tmci)}(\text{tmciH}_{\cdot 1})]\cdot 2\text{tmci}$  Stränge ausbilden, die untereinander nicht verknüpft sind.

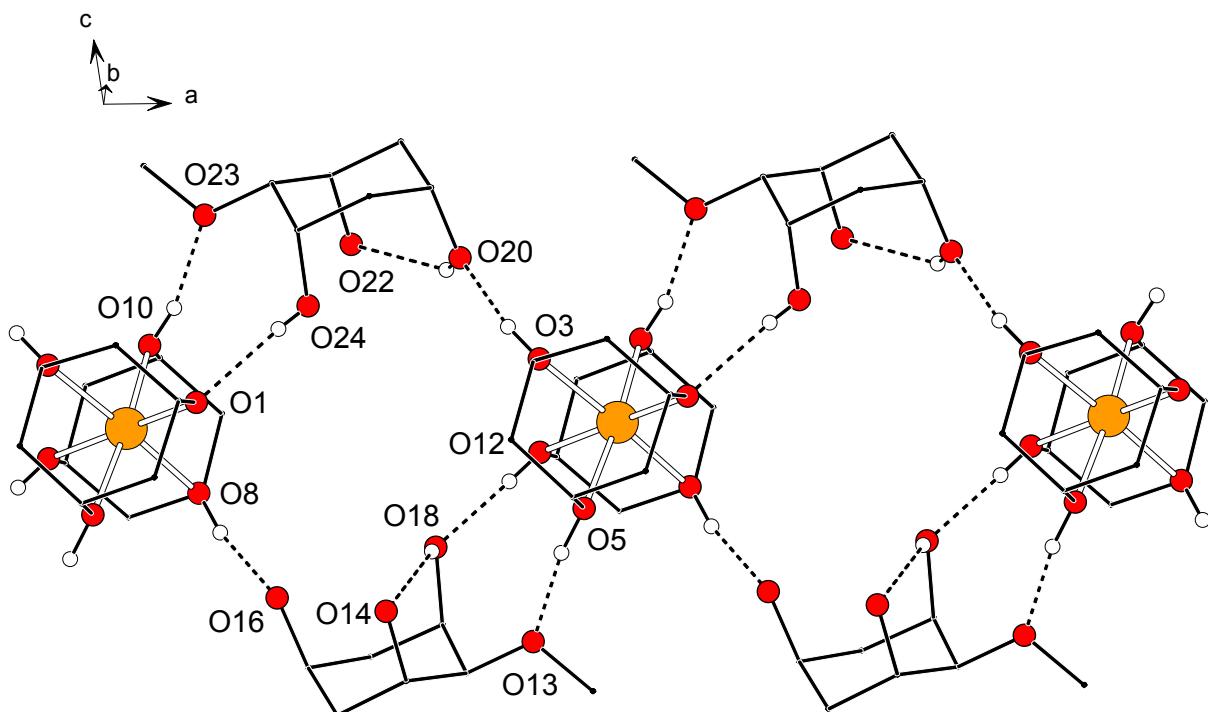


Abbildung 2.45: Schematische Darstellung der Verknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von  $[\text{Fe(tmci)}(\text{tmciH}_{\cdot 1})](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{tmci}$ . CH-Protonen, Alkohol- und Methoxygruppen von tmci, die keine H-Brücken eingehen, sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Der bereits in Kapitel 2.1.6. diskutierte Einfluss der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung auf die Aufweitungswinkel  $\varphi$  im nicht koordinierenden Ligand wird auch in dieser Struktur beobachtet. Die Hydroxyfunktionen, deren Sauerstoffatom als Akzeptor einer intramolekularen Wasserstoffbrücke reagiert, sind eher schwach aufgeweitet ( $92.6^\circ$  für O14), während die Funktionen der Donorsauerstoffatome verhältnismäßig große  $\varphi$  Winkel (bis  $100.6^\circ$  für O18) aufweisen.

Tabelle 2.27: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{O}_{\text{D}(\text{onor})}\text{—H}\cdots\text{O}_{\text{A}(\text{kzeptor})}$  für  $[\text{Fe(tmci)}(\text{tmciH}_{-1})](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{tmci}$ , gemessen in DIAMOND.

$\text{O}_{\text{D}}\text{—H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}\text{—H}$	$\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}\text{—O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}\text{—H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$
$\text{O}(3)\text{—H(3O)}\cdots\text{O}(20)$	0.855	1.776	2.613	165.5
$\text{O}(5)\text{—H(5O)}\cdots\text{O}(13)$	0.935	1.678	2.596	166.5
$\text{O}(8)\text{—H(8O)}\cdots\text{O}(16)$	0.902	1.753	2.644	168.7
$\text{O}(10)\text{—H(10O)}\cdots\text{O}(23)$	0.847	1.772	2.591	162.3
$\text{O}(12)\text{—H(12O)}\cdots\text{O}(18)$	0.779	1.841	2.619	178.1
$\text{O}(24)\text{—H(24O)}\cdots\text{O}(1)$	0.676	2.083	2.745	166.4
$\text{O}(18)\text{—H(18O)}\cdots\text{O}(14)$	0.664	2.225	2.826	151.5
$\text{O}(20)\text{—H(20O)}\cdots\text{O}(22)$	0.627	2.270	2.776	139.5

## 2.2.9. Kristallstrukturen von $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Co}(\text{tmci})_2](\text{NO}_3)_2$

Vom Metallkation Kobalt(III) ist bereits die Festkörperstruktur des heteroleptischen Komplexes  $[\text{Co}(\text{tach})(\text{inoH}_{-1})](\text{NO}_3)_2$  bekannt<sup>[28]</sup>, in dem das Zentralatom eine gemischte  $\text{N}_3\text{O}_3$  Umgebung besitzt und *cis*-Inosit über den triaxialen Modus koordiniert. In Lösung stellt sich durch Umlagerung des *cis*-Inosits ein Gleichgewicht mit dem side-on koordinierten Isomer ein. Während in diesem Komplex das dreiwertige Kobalt durch Koordination des in Abbildung 2.46 gezeigten Polyaminliganden tach stabilisiert wird, ist für einen Biskomplex des Co(II) mit sechs Sauerstoffdonoren aufgrund der schwächeren Ligandenfeldaufspaltung keine Oxidation zum Kobalt(III) mit  $d^6$  low-spin Elektronenkonfiguration zu erwarten.

Mit dem strukturverwandten Liganden taino wurden bereits 1:2 Komplexe des Co(II) mit  $\text{O}_6$  Umgebung im Festkörper charakterisiert<sup>[28]</sup>. Der in Abbildung 2.46 gezeigte Ligand taino ist ein Derivat von tac, bei dem durch Veresterung die Aminfunktionen blockiert und die Nucleophilie verringert wurde, sodass die Koordination ausschließlich über die Alkoholfunktionen erfolgt. Es ist daher anzunehmen, dass die mit ino gebildeten Kobaltverbindungen ähnliche strukturelle Eigenschaften wie die  $[\text{Co}(\text{taino})_2](\text{NO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  Verbindungen aufweisen.

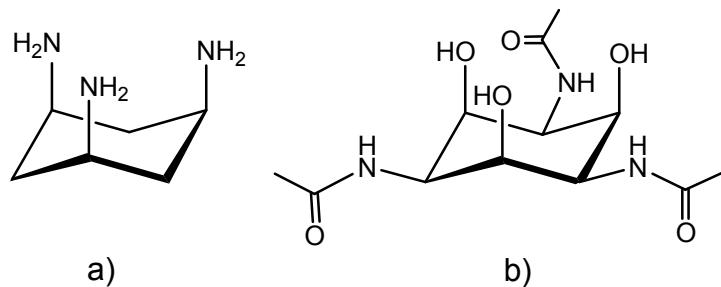


Abbildung 2.46: Die Liganden a) tach (*cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan), b) taino (1,3,5-Triacetoamido-1,3,5-Tridesoxy-*cis*-Inosit).

Nach Lösen von *cis*-Inosit und Kobalt(II)nitrat im Verhältnis 2:1 in einem Wasser-Ethanol Gemisch konnte durch langsames Eindiffundieren von Aceton der Komplex  $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Form blass rosa gefärbter Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pc*. Die absolute Struktur im Festkörper wurde nicht ermittelt. Wie in Abbildung 2.47 gezeigt, ist das Metallzentrum über den triaxialen Modus unter Ausbildung einer leicht verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie gebunden.

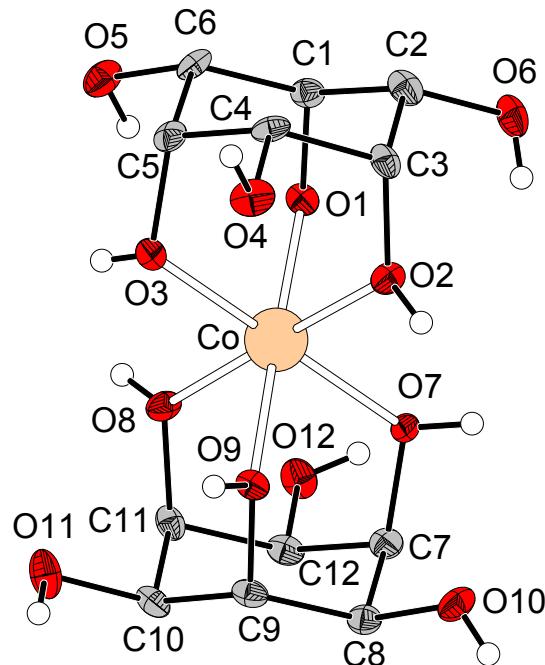


Abbildung 2.47: Molekülstruktur von  $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im Festkörper. Das Gegenion und die Wassermoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Ein Vergleich der Bindungslängen literaturbekannter Komplexe<sup>[77,78]</sup> bestätigt, dass Kobalt in der Oxidationsstufe +2 vorliegt. Da Hydroxo- und Alkoxoliganden eine eher schwache Ligandenfeldaufspaltung hervorrufen, kann man von der high-spin Elektronenkonfiguration des Kobaltzentrums ausgehen.

Während die Position des Protons H4A am Sauerstoffatom O4 unter Berücksichtigung möglicher Wasserstoffbrückenbindung durch ein ‚riding‘ Modell berechnet wurde, konnten die restlichen Wasserstoffatome der Alkoholfunktionen lokalisiert werden. Eine Donorgruppe (O1) liegt deprotoniert vor, die Länge der Co–O1<sub>alkoxo</sub> Bindung liegt 0.1 Å unter dem Durchschnitt der übrigen Co–O Abstände (siehe Tabelle 2.28). Die Bindungen des Kobalt zu den einander gegenüberliegenden Alkoholdonoren O3 und O7 weisen deutlich eine leichte Streckung auf, wie es nach dem Jahn-Teller Theorem für ein System mit  $d^7$  high-spin Elektronenkonfiguration erwartet werden kann.

Tabelle 2.28: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Parameter zur Oktaedergeometrie in der Festkörperstruktur von  $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Co1–</b>	O1	1.987(3)	O2	2.085(3)	O3	2.155(4)
	O9	2.030(3)	O8	2.083(3)	O7	2.156(4)
s/h = 1.14	$\bar{\phi} = 60.0(1)^\circ$		$\bar{\varphi}(\text{O1O2O3}) = 99.9^\circ$		$\bar{\varphi}(\text{O7O8O9}) = 96.8$	

Die Winkelauflösung  $\varphi$  des triaxialen Donorsets unterscheidet sich bei beiden Liganden deutlich. Aufgrund der einfachen Deprotonierung zeigt der in Abbildung 2.47 oben dargestellte Ligand eine durchschnittliche Aufweitung von  $\varphi = 99.9^\circ$ . Der alkoxo-Donor O1 weist dabei mit einem Winkel von  $102.5^\circ$  eine starke Verzerrung auf. Der gemittelte Wert von  $\bar{\varphi} = 96.8^\circ$  für das zweite, protonierte ino zeigt keine signifikante Aufweitung, woraus man schließen kann, dass ino eine für das recht große Kobalt(II)ion (Ionenradius 0.745 Å im high-spin Zustand<sup>[53]</sup>) passende Kavität besitzt.

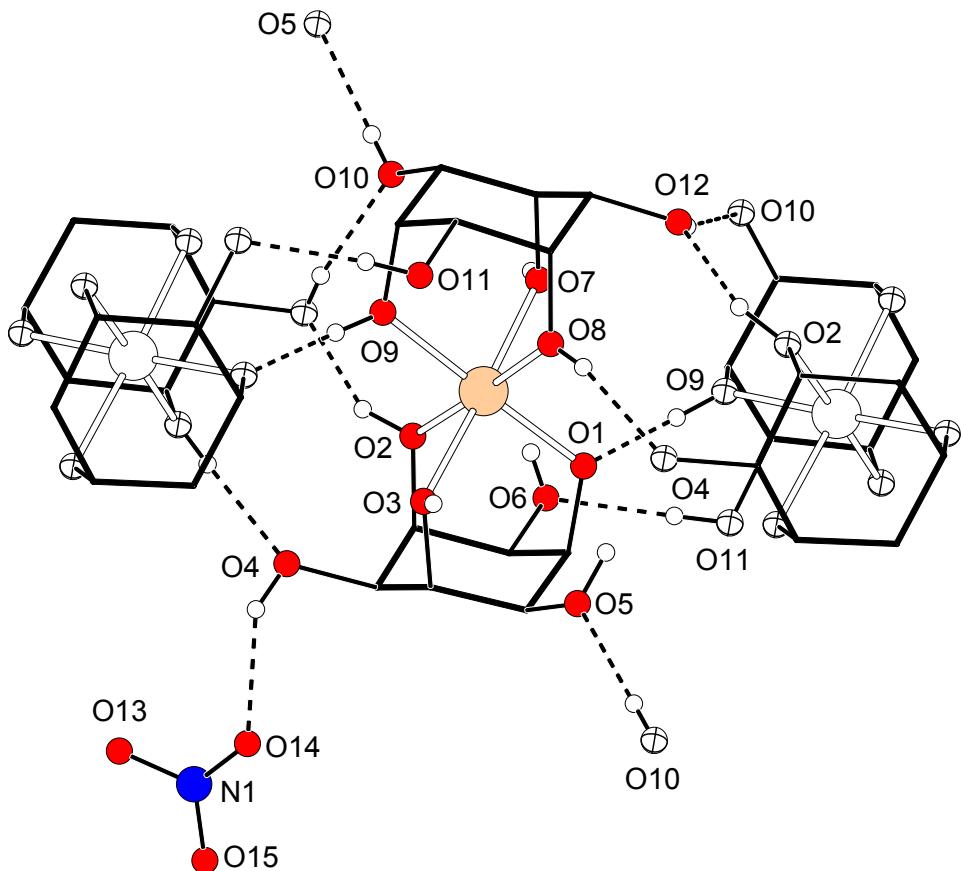


Abbildung 2.48: Darstellung der über Wasserstoffbrücken verknüpften Ketten im Festkörper von  $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Wassermoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Fragmente symmetriäquivalenter Moleküle sind farblos gezeichnet.

Der hohe Protonierungsgrad der Liganden führt im Festkörper zur Ausbildung zahlreicher Wasserstoffbrückenbindungen. Es liegen pro  $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]^+$  Einheit 13 H-Brücken vor, die das Komplexmolekül mit vier äquivalenten Molekülen, den beiden Kristallwassermolekülen und dem Gegenion Nitrat verknüpfen. In Richtung der *c*-Achse bilden sich Ketten von  $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]^+$  aus, die um den Winkel  $83^\circ$  gedreht hintereinander angeordnet sind. Abbildung 2.48 zeigt die Verknüpfung innerhalb dieser Ketten über jeweils fünf Wasserstoffbrücken. Weitere H-Brücken verbinden die Ketten untereinander ( $\text{O}10-\text{H}10\cdots\text{O}5$ ), mit den Kristallwassermolekülen ( $\text{OW}1$  und  $\text{OW}2$ ) und dem Nitratgegenion.

Tabelle 2.29: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen  $O_{D(\text{onor})}-H\cdots O_{A(\text{kzeptor})}$  für  $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gemessen in DIAMOND.

$O_D-H\cdots O_A$	$O_D-H$	$H\cdots O_A$	$O_D-O_A$	$O_D-H\cdots O_A$
$O(2)-H(2O)\cdots O(12)$	0.928	1.785	2.634	150.6
$O(3)-H(3O)\cdots O(W1)$	0.624	2.113	2.730	160.9
$O(9)-H(1O)\cdots O(1)$	0.856	1.655	2.510	177.1
$O(7)-H(7O)\cdots O(W2)$	0.812	2.037	2.800	155.4
$O(8)-H(8O)\cdots O(4)$	0.752	2.009	2.738	162.9
$O(4)-H(4A)\cdots O(14)$	0.840	2.058	2.809	148.5
$O(6)-H(6O)\cdots O(W2)$	0.734	2.388	3.095	162.2
$O(11)-H(11O)\cdots O(6)$	0.856	1.975	2.828	173.8
$O(10)-H(10O)\cdots O(5)$	0.716	1.973	2.689	179.4
$O(12)-H(12O)\cdots O(10)$	0.763	2.003	2.738	161.8
$O(W1)-H(W1)\cdots O(13)$	0.633	2.216	2.849	177.2

Die Komplexbildung von Kobalt(II) mit tmci konnte ebenfalls im Festkörper untersucht werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Co(tmci)}_2](\text{NO}_3)_2$  wurden aus einem Acetonitril-Wasser Gemisch von Kobalt(II)nitrat und tmci im Verhältnis 1:2 erhalten. Die Festkörperstruktur wurde in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  gelöst. Abbildung 2.49 zeigt den inversions-symmetrischen Komplex, in dem das Zentralkation von den Alkoholsauerstoffatomen der tmci Liganden über den bis-tridentaten Koordinationsmodus gebunden wird. Wie im Kobalt-ino Komplex kann aufgrund der Co–O Bindungsabstände<sup>[77,78]</sup>, die in Tabelle 2.30 angegeben sind, und der geringen Ligandenfeldaufspaltung durch die Alkoholdonoren davon ausgegangen werden, dass Kobalt in der Oxidationsstufe zwei mit high-spin Elektronenkonfiguration vorliegt.

Die Positionen der Wasserstoffatome konnten lokalisiert und isotrop verfeinert werden, die Liganden liegen demzufolge vollständig protoniert vor, wie es eine ausgeglichene Ladungsbilanz erfordert. Mit einem Ionenradius von 0.745 Å liegt Co(II) gerade noch unterhalb der Grenze ab der, den molecular modeling-Berechnungen zufolge<sup>[13]</sup>, die Komplexierung über den side-on Modus begünstigt wird. Die Koordinationsumgebung reagiert auf die Ionengröße des Metalls mit einer Streckung in Richtung der dreizähligen Achse. Die Liganden entfernen sich leicht

voneinander, das s/h Verhältnis im leicht unregelmässig oktaedrischen Polyeder liegt bei 1.11.

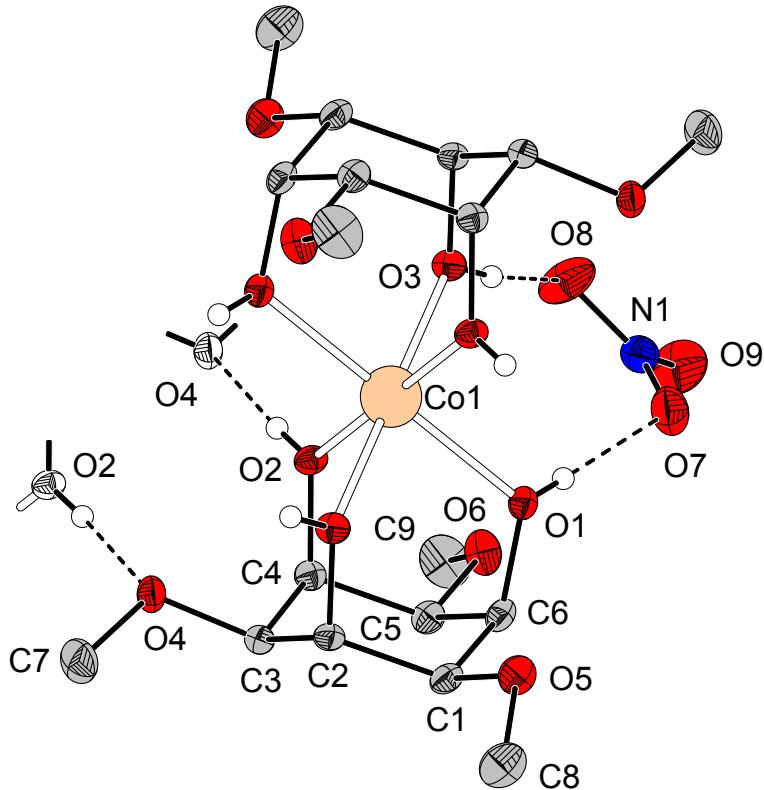


Abbildung 2.49: Molekülstruktur von  $[\text{Co}(\text{tmci})_2](\text{NO}_3)_2$  im Festkörper. Ein Nitratgegenion ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Des Weiteren tritt wie im Kobalt-ino Komplex eine schwache Verzerrung nach dem Jahn-Teller Theorem auf. Tabelle 2.30 zeigt die leichte Verlängerung der Co1–O1 Abstände im Vergleich zu den restlichen Kobalt-Sauerstoff Bindungen.

Der gemittelte Winkel  $\bar{\varphi} = 96.2^\circ$  zeigt keine signifikante Aufweitung des Ligandgerüsts aufgrund der Koordination.

Tabelle 2.30: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Parameter zur Oktaedergeometrie in der Festkörperstruktur von  $[\text{Co}(\text{tmci})_2](\text{NO}_3)_2$ .

<b>Co1–</b>	O1    2.1411(15)	O2    2.0644(15)	O3    2.0420(14)
	s/h = 1.11	$\emptyset = 60.0(0)^\circ$	$\bar{\varphi} = 96.2^\circ$

Jedes Wasserstoffatom der Alkoholgruppen fungiert im Festkörper als Donor einer Wasserstoffbrückenbindung (siehe Tabelle 2.31). Wie aus Abbildung 2.49 ersichtlich, verknüpfen insgesamt vier Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen O<sub>2</sub> und O<sub>4</sub> das Komplexmolekül mit zwei äquivalenten Nachbarn, sodass sich Ketten entlang der  $\alpha$ -Achse ausbilden.  $[\text{Co}(\text{tmci})_2]^{2+}$  ist zudem über je zwei H-Brückenbindungen mit zwei Nitrat Gegenionen verbunden, die allerdings keine Brücke zu weiteren Molekülen ausbilden, sodass keine koordinativen oder elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ketten vorliegen.

Tabelle 2.31: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{O}_{\text{D}(\text{onor})}\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}(\text{kzeptor})}$  für  $[\text{Co}(\text{tmci})_2](\text{NO}_3)_2$ , gemessen in DIAMOND.

$\text{O}_{\text{D}}\text{--H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}\text{--H}$	$\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}\text{--O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}\text{--H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$
O(1)–H(12)…O(7)	0.800	1.900	2.788	175.0
O(2)–H(10)…O(4)	0.786	1.885	2.669	174.8
O(3)–H(11)…O(8)	0.830	1.774	2.593	168.8

Ein Vergleich der Kobaltkomplexe von ino, tmci und taino zeigt nur geringe strukturelle Unterschiede. Wie in Tabelle 2.32 aufgeführt, weisen die beiden taino Komplexe im Mittel etwas kürzere Co–O Bindungen auf. Die geringen Differenzen der O–Co–O Winkel zwischen den Komplexen des taino und tmci verdeutlicht die Ähnlichkeit der beiden Liganden, die beide durch sperrige Gruppen an den äquatorial angeordneten Substituenten für eine axiale Koordination vororientiert sind. Im ino Komplex zeigen die Werte insgesamt eine größere Streuung und weichen leicht von denen der drei anderen Komplexe ab, was auf die einfache Deprotonierung von  $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]^+$  und die resultierende Verzerrung der Koordinationsgeometrie zurückzuführen ist.

Tabelle 2.32: Vergleich ausgesuchter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] der Komplexmoleküle in den Festkörperstrukturen von  $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{tmci})_2](\text{NO}_3)_2$  und  $[\text{Co}(\text{taino})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x=4$  bzw. 8<sup>[28]</sup>.  
(\*) Mittelwert von  $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ohne Co-O1 Abstand.

		$[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{tmci})_2](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Co}(\text{taino})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{taino})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
<b>Co–O</b>	mittel	2.102 *	2.083	2.058	2.056
<b>O–Co–O</b> intraligand	mittel	87.2	86.0	86.2	86.1
	min	83.5(2)	85.26(6)	85.6(1)	85.2(2)
	max	90.7(2)	86.97(6)	86.9(1)	86.8(2)
<b>O–Co–O</b> interligand	mittel	92.8	94.0	93.8	93.9
	min	90.7(2)	93.03(6)	93.1(1)	93.2(2)
	max	96.3(2)	94.74(6)	94.4(1)	94.8(2)

Um die Werte besser miteinander vergleichen zu können, wurden bei der Berechnung der mittleren Co–O Abstände nur Bindungen zu nicht deprotonierten Alkoholdonoren berücksichtigt.

## 2.2.10. Komplexbildung von Nickel(II) mit *cis*-Inosit, Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

In einer äquimolaren Mischung von  $\text{NiSO}_4$  und *cis*-Inosit bildete sich im pH-Bereich von 7 bis 11 ein Niederschlag, der isoliert, aber nicht eindeutig charakterisiert werden konnte. Die C,H-Analyse deutet auf einen zweikernigen Nickelkomplex hin (C: 18.01, H: 4.21). Durch Erhöhung des pH-Wertes löste sich der Niederschlag, vermutlich unter Bildung geladener Spezies durch Deprotonierung der Liganden, wieder auf.

Aus einer Lösung von Nickelsulfat und *cis*-Inosit im Verhältnis 1:2 fielen bei basischen pH-Werten gelartige Niederschläge aus, die auf die Entstehung stöchiometrisch undefinierter Kondensationsprodukte hindeuten. Weder aus alkalischen noch sauren, wässrigen Lösungen konnte ein 1:1 oder 1:2 Komplex isoliert werden. Da die dreidimensionale Vernetzung zu mehrkernigen Nickelinositolato oder –hydroxo Komplexen durch Einschränkung der

Koordinationsstellen erschwert werden sollte, wurde für weitere Synthese- und Kristallisationsversuche ein Nickelkomplex mit dem stickstoffhaltigen Ligand taci eingesetzt.

Der dreizähnige Polyaminpolyalkoholligand taci bildet mit Nickel den literaturbekannten 1:1 Komplex<sup>[79,80]</sup>  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ , in dem taci über die nach dem HSAB-Prinzip weniger harten Aminfunktionen an Nickel koordiniert. Dieser stabile Komplex bietet nur noch drei freie Bindungsstellen in facialer Anordnung, sodass Kondensationen zu mehrkernigen Nickelkomplexen zurückgedrängt werden und die Bildung der heteroleptischen Nickel-taci-ino Verbindung unterstützt wird.

Die Reaktion von *cis*-Inosit mit  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  und  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  in wässriger Lösung wurde spektrophotometrisch verfolgt. Die Absorptionen der verschiedenen Lösungen sind mit den zugeordneten Übergängen in Tabelle 2.32 aufgelistet.

Abbildung 2.50a) zeigt das Spektrum des in Wasser gelösten Nickelsulfats. Man erkennt im Bereich von 320 bis 1000 nm eine schmale Bande bei  $\lambda_{\max} = 395$  nm und eine breite, aufgespaltene Bande mit Maxima bei 656 und 721 nm. Bei Zugabe von festem ino zur Lösung des Nickelaquakomplexes im Verhältnis 1:1 beobachtet man eine Farbvertiefung, die auch im Spektrum b) an der stärkeren Absorptionen sichtbar wird. Es findet keine signifikante Verschiebung der Absorptionsmaxima statt, da  $\text{H}_2\text{O}$  und Alkoholliganden in der spektrochemischen Reihe nah beieinander stehen und ähnliche Ligandenfeldaufspaltungen hervorrufen. Daher kann trotz des partiellen Ligandenaustausches, der die oktaedrische Symmetrie des Komplexes verringert, aufgrund der Regel des Mittleren Ligandenfeldes eine genähert oktaedrische Koordinationsgeometrie angenommen werden. Obwohl offensichtlich eine Reaktion von *cis*-Inosit mit Nickel stattfindet, kann anhand des UV/Vis-Spektrums nicht unterschieden werden, ob die Bildung des 1:1 Komplexes  $[\text{Ni}(\text{ino})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  vollständig abläuft oder ein Gemisch von Aquakomplex, 1:1 und 1:2 Komplex vorliegt.

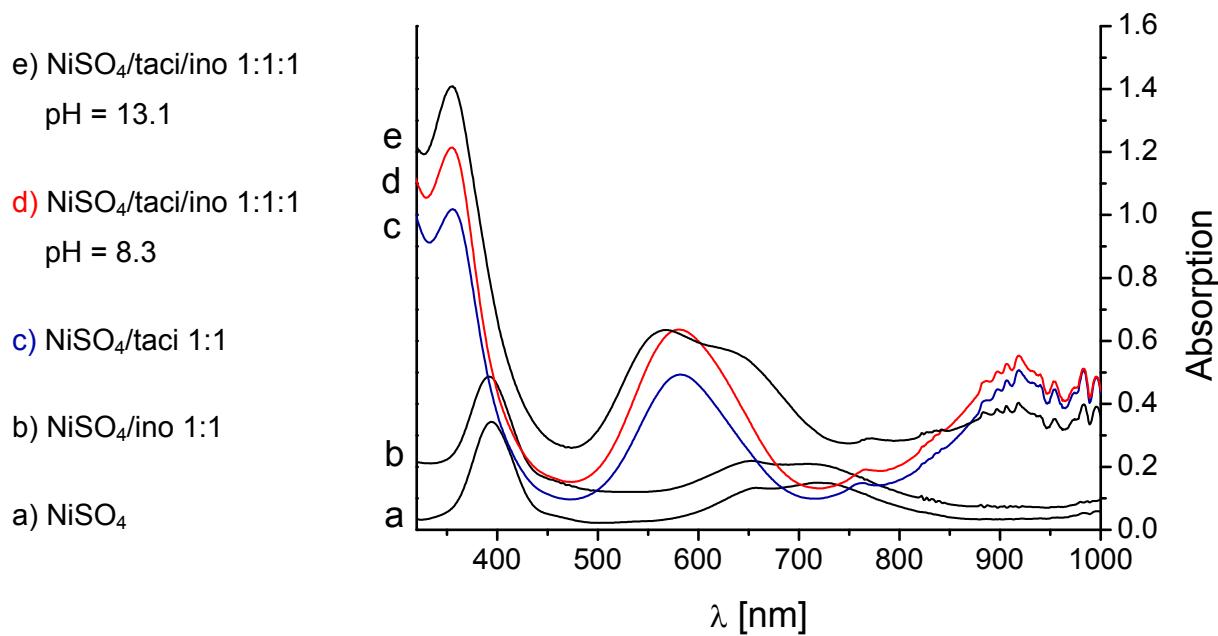


Abbildung 2.50: UV/Vis Spektren verschiedener wässriger Lösungen von Nickelsulfat mit den Liganden ino und tac.

In Abbildung 2.50c) ist das Spektrum der äquimolaren Mischung von Nickelsulfat und tac dargestellt, es entspricht dem Spektrum des  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$  Komplexes<sup>[80]</sup>. Wie die Verschiebung der Absorptionen zu kleineren Wellenlängen zeigt, wird das Metallzentrum über die Aminfunktionen komplexiert, die eine stärkere Ligandenfeldaufspaltung verursachen. Die Zuordnung der Übergänge in Tabelle 2.33 erfolgt unter Annahme des gemittelten, oktaedrischen Ligandenfeldes. Die Zugabe von festem *cis*-Inosit zur blauen Lösung des Nickel-taci Komplexes führt wiederum zu einer Farbintensivierung, die auch im Spektrum 2.50d) zu erkennen ist, sodass man zumindest vom partiellen Austausch der verbleibenden Wasserliganden gegen ino ausgehen kann. Die Erhöhung des pH-Wertes auf 13 durch Zugabe einer Base führt zum Spektrum 2.50e), in dem man eine weitere Intensitätssteigerung beobachtet. Zusätzlich wird die Bande bei 582 nm aufgespalten, was möglicherweise aus der Deprotonierung der koordinierenden Donoren des ino zu Alkoxogruppen resultiert. Da diese in der spektrochemischen Reihe weiter links stehen ergibt sich ein größerer Unterschied zu den Aminliganden des tac, sodass die Näherung des Mittleren Ligandenfeldes möglicherweise nicht mehr zutrifft und eine Symmetrierniedrigung zu anderen Übergängen führt. Ein anderer Grund für die Aufspaltung der Bande könnte in der Bildung eines Gemisches liegen, eventuell entstehen bei hohen pH-

Werten hydroxo- oder alkoxoverbrückte mehrkernige Verbindungen. Eine genaue Interpretation ist auf der alleinigen Grundlage der UV-Spektrophotometrie nicht möglich.

Tabelle 2.33: Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] der in Abb. 2.50 dargestellten Spektren. Zuordnung der Übergänge unter Annahme eines gemittelten oktaedrischen Ligandenfeldes.

		355	582	765	918
d)	NiSO <sub>4</sub> /taci/ino, pH 8.3	356	583	761	918
c)	[Ni(taci)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]SO <sub>4</sub> <sup>[80]</sup>	359	583	-	970
b)	NiSO <sub>4</sub> /ino	392		652 / 719	
a)	NiSO <sub>4</sub>	395		656 / 721	
Übergang	$^3A_{2g} \rightarrow$	$^3T_{1g}(P)$	$^3T_{1g}$	$^3T_{1g} / ^1E_g$	$^1E_g$
					$^3T_{2g}$

Mit dem Hilfsliganden taci konnten Kristalle eines heteroleptischen Nickel-*cis*-Inosit Komplexes erhalten werden. Zunächst wurde Nickel(II)sulfat mit einem Äquivalent taci zu  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  umgesetzt<sup>[79,80]</sup>. Die Bildung des  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]^{2+}$  Komplexes setzte unmittelbar nach Zugabe eines Äquivalents *cis*-Inosit ein, wie man an der Farbvertiefung der Lösung erkennen konnte. Nach Erhöhung des pH-Wertes mit 1M Kalilauge wurde die Lösung über einen Zeitraum von einigen Tagen stehengelassen. Hierbei wurde CO<sub>2</sub> aus der Luft aufgenommen und es bildeten sich violette Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Die Festkörperstruktur konnte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  gelöst werden. Das Zentralatom ist vom Ligand taci über die triaxial angeordneten Aminfunktionen gebunden, sodass sich mit den ebenfalls triaxial koordinierenden Alkoholfunktionen von *cis*-Inosit ein gemischter N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> Donorsatz für das Nickelkation ergibt. Das in Abbildung 2.51 gezeigte Komplexmolekül besitzt gemittelte C<sub>3v</sub>-Symmetrie, im Festkörper ist diese zu C<sub>1</sub> erniedrigt. Die schwache Verzerrung des oktaedrischen Koordinationspolyeders resultiert aus einer leichten Streckung in Richtung der hypothetischen dreizähligen Achse, den im Vergleich zu den O–Ni–O Winkeln größeren N–Ni–N Winkeln und den etwas längeren Ni–O Bindungslängen. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 2.34 aufgelistet.

Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül des Komplexes, ein Carbonatgegenion und fünf Positionen von Kristallwassermolekülen, von denen drei (O3W, O4W und O5W) nur zu 33% besetzt sind. Das Proton der äquatorial angeordneten Alkoholfunktion des taci Sauerstoffatoms O22 konnte nicht lokalisiert werden. Da O22 jedoch an kein Metallzentrum koordiniert und die C22–O22 Bindungslänge im Bereich der übrigen C–O Abstände liegt, kann man unter Berücksichtigung einer ausgeglichenen Ladungsbilanz von der vollständigen Protonierung der Alkoholfunktionen beider Liganden ausgehen. Die Aufweitungswinkel  $\varphi$  im ino Liganden liegen im Mittel bei  $96.9^\circ$  und zeigen keine signifikante Verzerrung der axialen Donorgruppen. Im taci Molekül beträgt die durchschnittliche Aufweitung  $98.3^\circ$ .

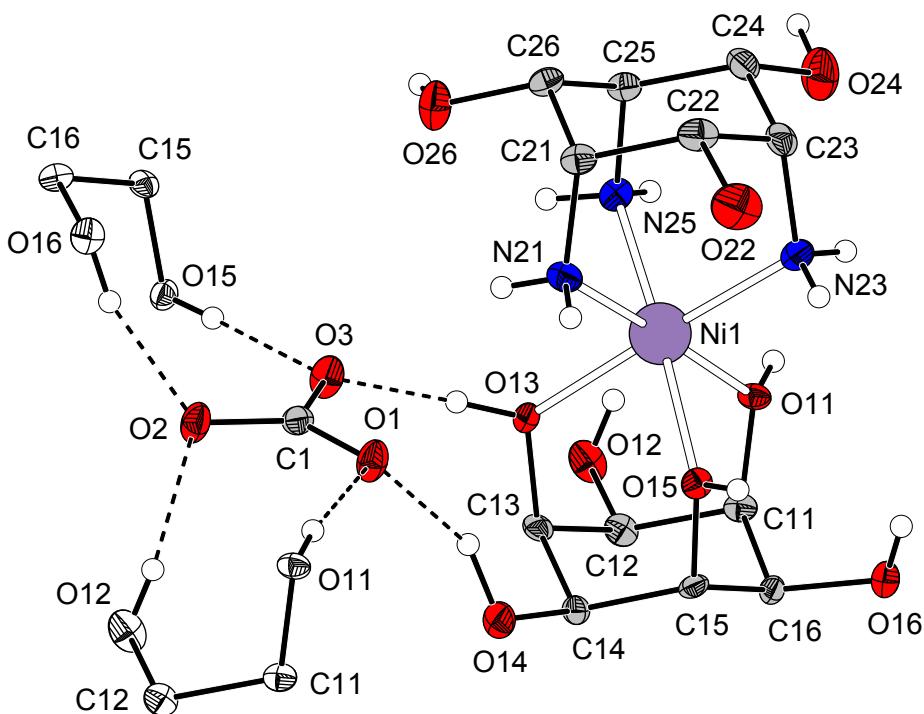


Abbildung 2.51: Struktur von  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  im Festkörper. Kristallwassermoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Bindungslängen und -winkel in  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind in Tabelle 2.34 gegenübergestellt. Die durch den Austausch von drei Wasserliganden gegen ino hervorgerufenen Veränderungen in der Koordinationssphäre von Nickel(II) sind nur geringfügig, was belegt, dass *cis*-Inosit eine für dieses Kation günstige Kavität besitzt.

Tabelle 2.34: Ausgesuchte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ], Bindungswinkel [ $^\circ$ ], mittlere Aufweitungswinkel und Parameter zur Oktaedergeometrie in der Festkörperstruktur von  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sowie Vergleichswerte aus der Molekülstruktur von  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$				$[\text{Ni}(\text{taci})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
s/h	1.17	Ni–N23	2.065(3)	Ni–N <sub>mittel</sub>	2.075
$\bar{\phi}$	$61.2(2)^\circ$	Ni–N25	2.076(3)		
$\bar{\varphi}(\text{ino})$	$96.9^\circ$	Ni–N21	2.086(3)		
$\bar{\varphi}(\text{taci})$	$98.3^\circ$	Ni–O13	2.090(2)	Ni–O <sub>mittel</sub>	2.107
		Ni–O15	2.099(2)		
		Ni–O11	2.109(3)		
N–Ni–N <sub>mittel</sub>					90.67
O–Ni–O <sub>mittel</sub>					87.29

Die Festkörperstruktur ist durch zahlreiche Wasserstoffbrücken stabilisiert, bis auf N23 reagieren alle Stickstoff- und Sauerstoffatome der Liganden als H-Donoren. In Tabelle 2.35 sind die Winkel und Abstände der beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen angegeben. Obwohl die Protonen der Wassermoleküle und des äquatorial angeordneten O22 nicht lokalisiert wurden, ist die Beteiligung dieser Sauerstoffatome an der dreidimensionalen Vernetzung über das H-Brückenbindungssystem aufgrund der kurzen O–O Abstände wahrscheinlich.

Wie in Abbildung 2.51 dargestellt, reagieren die Sauerstoffatome des Carbonat-Ions je zweifach als Akzeptoren, sodass jedes Komplexmolekül mit drei symmetriäquivalenten Gegenionen und jedes Carbonat mit drei  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]^{2+}$  Einheiten verbunden ist. Auf diese Weise bilden sich parallel zur kristallographischen ab-Ebene Schichten aus, die derart in Richtung der c-Achse angeordnet sind, dass sich die hydrophoben Cyclohexanringe der Liganden leicht versetzt gegenüberliegen. Die Schichten sind vermutlich untereinander durch Wechselwirkungen zwischen Kristallwassermolekülen und den äquatorial angeordneten OH-Gruppen der Liganden verknüpft.

Tabelle 2.35: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen  $O_{D(\text{onor})}-H \cdots O_{A(\text{kzeptor})}$  für  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , gemessen in DIAMOND.  
<sup>a</sup>: Position des Wasser-Sauerstoffatoms ist nur zu 33% besetzt.

$O_D-H \cdots O_A$	$O_D-H$	$H \cdots O_A$	$O_D-O_A$	$O_D-H \cdots O_A$
$O(11)-H(11O) \cdots O(1)$	0.829	1.736	2.559	171.7
$O(12)-H(12O) \cdots O(2)$	0.819	1.950	2.699	151.5
$O(16)-H(16O) \cdots O(2)$	0.847	1.812	2.618	158.5
$O(14)-H(14O) \cdots O(1)$	1.001	1.794	2.688	146.9
$N(25)-H(25B) \cdots O(2)$	0.913	2.270	3.080	147.5
$O(13)-H(13O) \cdots O(3)$	0.909	1.681	2.590	178.3
$O(15)-H(15O) \cdots O(3)$	0.765	1.841	2.606	178.3
$O(24)-H(24O) \cdots O(2W)$	1.130	1.575	2.683	165.5
$O(26)-H(26O) \cdots O(1W)$	0.756	1.949	2.699	171.6
$N(21)-H(21A) \cdots O(5W)a$	0.888	2.194	3.066	166.8
$N(21)-H(21A) \cdots O(3W)a$	0.888	2.218	2.980	143.5

## 2.2.11. Kristallstruktur von $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_3)_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$

Die Umsetzung von Niob(V)chlorid mit *cis*-Inosit im Verhältnis 1:1 und drei Äquivalenten Cäsiumhydroxid führte zur Bildung eines farblosen Komplexes, der mittels Elementaranalyse,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Im  $^1\text{H}$ -Spektrum einer Lösung des Komplexes können 14 teils isochrone Resonanzen für insgesamt 18 Protonen unterschieden werden. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine im Vergleich zum  $C_{3v}$  symmetrischen Ligand erniedrigte Symmetrie des Komplexes. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass es sich um die polynukleare Verbindung  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_3)_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$  handelt, die im Festkörper als inversionssymmetrischer Ring von acht Niob(V) Zentren und sechs *cis*-Inosit Liganden vorliegt (siehe Abbildung 2.52). Das  $[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_3)_3]^{3-}$  Fragment besitzt  $C_1$ -Symmetrie, sodass die drei nicht äquivalenten Liganden 18 Ringprotonen mit unterschiedlicher Umgebung aufweisen. Dies steht in Übereinstimmung mit dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, allerdings kann anhand dieses Spektrums nicht unterschieden werden, ob der im Festkörper vorliegende achtkernige Cluster in Lösung stabil ist oder möglicherweise in unterschiedliche,  $C_1$  symmetrische Teile zerfällt.

Die Festkörperstruktur wurde in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  gelöst. Wie in Abbildung 2.52 gezeigt, werden die Niob(V)ionen über Alkoxogruppen des *cis*-Inosit und anorganische Sauerstoffliganden miteinander verbunden. Die hydrophoben Cyclohexangerüste von ino schirmen die Zentralatome nach außen ab, während die anorganischen Sauerstoffdonoren ( $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_4$  und  $O_5$ ) die Niobkationen an der Innenseite des Rings verbinden. Die seitlich zur Ringmitte versetzt angeordneten Cäsiumionen  $Cs_3$  verbrücken die beiden  $[Nb_4O_7(inoH_{-3})_3]^{3-}$  Fragmente zusätzlich durch Bindung an die anorganischen Sauerstoffliganden.

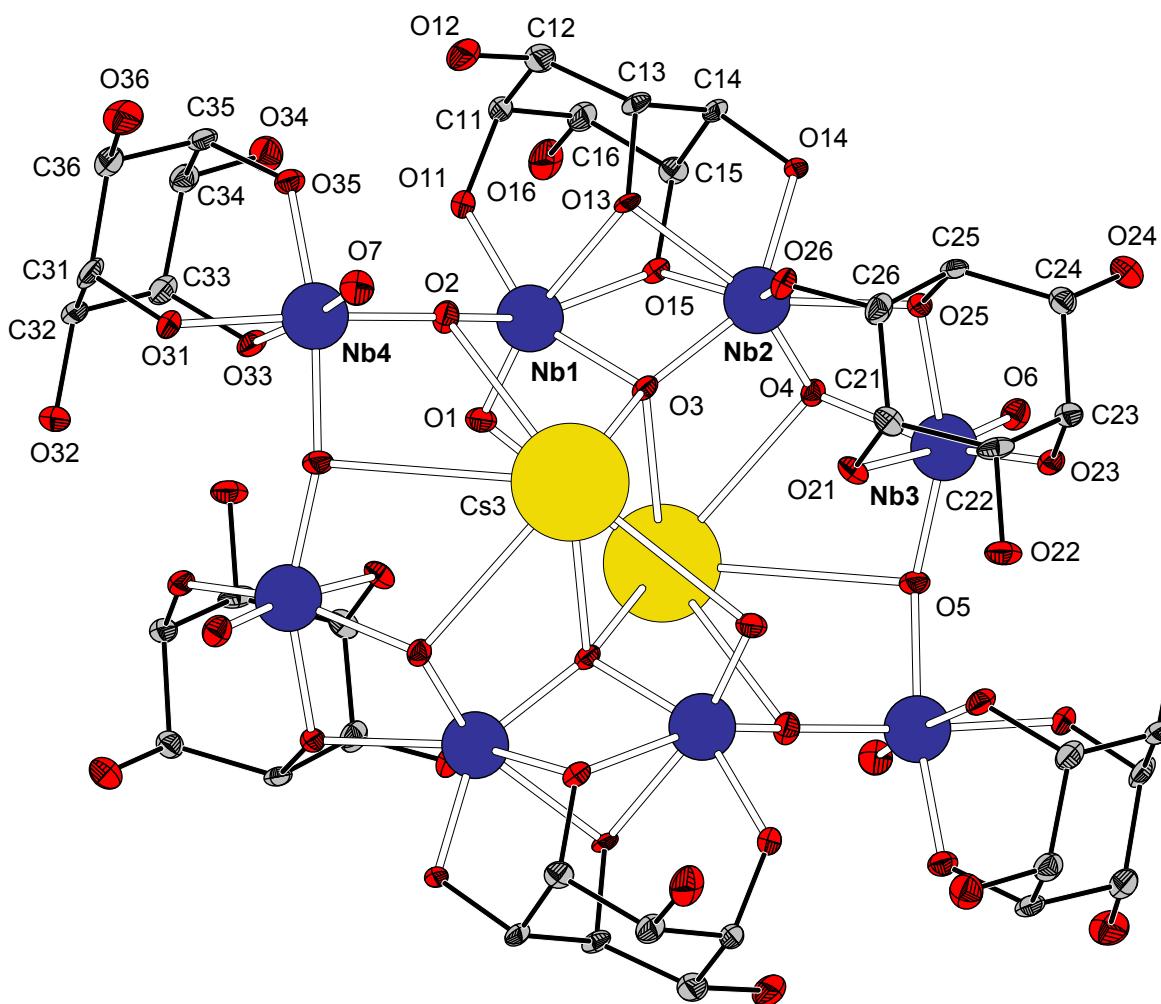


Abbildung 2.52: Struktur der dimeren Einheit von  $Cs_3[Nb_4O_7(inoH_{-3})_3] \cdot 9.5H_2O$  im Festkörper. Die  $Cs_1$  und  $Cs_2$  Cäsiumionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Drei der vier kristallographisch unterschiedlichen Niobkationen werden über die triaxiale Koordinationsnische des ino gebunden ( $Nb_1$ ,  $Nb_3$  und  $Nb_4$ ), während  $Nb_2$  von einem *cis*-Inosit über das side-on Koordinationsmuster und von einem weiteren

zweizähnig über eine eq-ax Anordnung koordiniert wird. Jedes Niob ist desweiteren über zwei  $\mu_3$ -Oxobrücken mit den zwei benachbarten Niobkationen verknüpft. Zusätzlich bilden die Oxoliganden O1, O6 und O7 Doppelbindungen zu Nb1, Nb3 respektive Nb4 aus. Somit ergibt sich für die Niobatome 1, 3 und 4 eine Koordinationszahl von sechs, während Nb2 sieben Bindungspartner besitzt. Die Koordinationsumgebung von Nb2 lässt sich wie in Abbildung 2.53 gezeigt, durch ein verzerrtes, einfach überkapptes, trigonales Prisma beschreiben. Der alkoxo-Sauerstoff O13 bildet dabei die Kappe, die beiden Dreiecksflächen des trigonalen Prismas werden durch die Sauerstoffatome O14, O25 und O26 respektive O3, O4 und O15 aufgespannt.

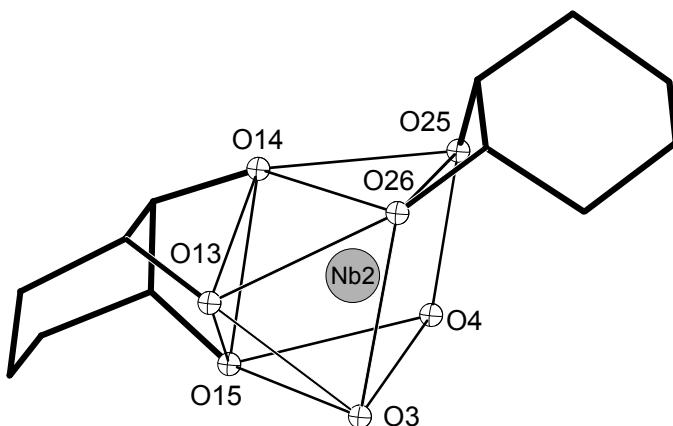


Abbildung 2.53: Schematische Darstellung der Koordinationsumgebung von Nb2 in der Festkörperstruktur von  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_3)_3]\cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ . Atome sind mit willkürlichen Radius dargestellt.

Die Niobatome 1, 3 und 4 sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, die Polyeder um Nb1 und Nb3 weisen deutliche Abweichungen von der idealen Geometrie auf. Die in *trans*-Stellung zu den kurzen Nb=O Doppelbindungen liegenden Nb–O<sub>alkoxo</sub> Bindungen sind im Vergleich zu den übrigen Nb–O<sub>alkoxo</sub> Abständen verlängert. Dieser *trans*-Einfluß der Oxoliganden ist von Komplexen des Niob(V)<sup>[81]</sup>, Vanadium(IV) oder Molybdän(VI) bekannt. Als Folge der kurzen Nb=O Bindungen sind die Niobkationen im Festkörper  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_3)_3]$  nicht zentral über den *cis*-Inosit Liganden positioniert, sondern aus der Mitte herausgerückt. Die drei Ligandgrundgerüste weisen signifikante Verzerrungen auf, so steht beispielsweise der C13–O13 Substituent seitlich in Richtung des C14 Kohlenstoffs verkippt, wie die Winkel O13–C13–C14 von 104.8(5)° und O13–C13–C12 von 115.0(5)° verdeutlichen. Die Werte

von  $\varphi$  liegen zwischen  $92.4^\circ$  und  $97.0^\circ$  und zeigen die stark unterschiedliche Aufweitung einzelner, axial angeordneter Donorgruppen.

Die Ausbildung von unregelmässigen Koordinationspolyedern und die Erhöhung der Koordinationszahl auf sieben ist für die Komplexe eines  $d^0$  Metallkations nicht ungewöhnlich, da keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie durch bestimmte Koordinationsgeometrien gewonnen werden kann. Die Struktur ist daher maßgeblich durch sterische und elektrische Repulsion geprägt.

Die Polyeder der Niobkationen sind untereinander ecken-, kanten- oder flächenverknüpft, die Nb–Nb Abstände sind in Tabelle 2.22 angegeben und zeigen die erwartete Tendenz: Mit steigender Anzahl der verbrückenden Donorgruppen verringert sich der Abstand zwischen den Metallzentren.

Tabelle 2.22: Abstände [ $\text{\AA}$ ] der Niobionen im Festkörper von  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_3)_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$  und Verknüpfung ihrer Koordinationspolyeder.

Nb1–Nb2	Nb2–Nb3	Nb3–Nb4	Nb4–Nb1
3.1361(9)	3.2971(11)	3.8254(10)	3.7611(10)
flächenverknüpft	kantenverknüpft	eckenverknüpft	eckenverknüpft

Die Anordnung der Zentralatome ist nur annähernd ringförmig. Wie aus Abbildung 2.54 ersichtlich liegen die Niobatome 2, 3 und 4 in einer Ebene, aus der die beiden Nb1 nach oben bzw. unten herausragen. Der Torsionswinkel Nb4'–Nb4–Nb2–Nb1 beträgt  $80.8^\circ$ .

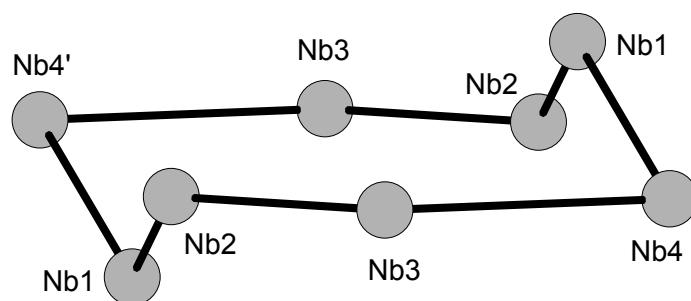


Abbildung 2.54: Anordnung der Niob-Atome im Festkörper von  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_3)_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ .

Die Nb–O Bindungslängen sind in Tabelle 2.36 aufgelistet. Die markierten Sauerstoffliganden stehen in *trans*-Position zu einer Nb=O Bindung und sind

aufgrund des *trans*-Einflusses geschwächt und deutlich verlängert. Wie der Vergleich zwischen den verschiedenen Verbrückungsmodi zeigt, wirkt sich eine zusätzliche Koordination der Alkoxo- und Oxoliganden an die Cäsiumionen nicht signifikant auf die Nb–O Bindungslängen aus.

Tabelle 2.36: Ausgesuchte Bindungslängen [Å] in der Festkörperstruktur von  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_{-3})_3]\cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ . Mit \* gekennzeichnete Bindungen stehen in *trans*-Position zu Oxoliganden, die nur an ein Niob(V) binden.

Bindungsart	Nb1–		Nb2–		Nb3–		Nb4–	
CO-Nb			O26	1.980(5)	O21*	2.517(5)	O31	1.989(5)
CO-NbCs	O11	1.980(5)	O14	1.954(4)	O23	1.981(5)	O33*	2.499(5)
							O35	1.985(5)
CO-Nb <sub>2</sub>	O13*	2.331(5)	O15	2.325(5)	O25	2.171(5)		
	O15	2.186(5)	O13	2.348(5)				
CO-Nb <sub>2</sub> Cs			O25	2.204(5)				
O-Nb							O7	1.769(5)
O-NbCs <sub>2</sub>	O1	1.791(5)			O6	1.754(5)		
O-Nb <sub>2</sub> Cs	O2	1.894(5)	O4	1.958(5)	O5	1.890(5)	O2	1.971(5)
					O4	1.995(5)	O5	1.973(5)
O-Nb <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub>	O3	1.992(4)	O3	1.933(5)				
	$\overline{\phi}(\text{O11O13O15})$ = 95.4°				$\overline{\phi}(\text{O21O23O25})$ = 95.1°		$\overline{\phi}(\text{O31O33O35})$ = 95.1°	

Abbildung 2.55 zeigt schematisch den Niobcluster mit koordinierenden Sauerstoffatomen und den Cäsiumionen, die an Donorgruppen des ino sowie an die anorganischen Sauerstoffliganden binden. Nicht eingezeichnet sind die ebenfalls an Cäsium koordinierenden Wassermoleküle. Cs1 und Cs3 besitzen die Koordinationszahl neun, Cs2 ist elffach koordiniert, wobei zwei recht lange Bindungen auf eine eher schwache Wechselwirkung hinweisen. Die Bindungslängen sind in Tabelle 2.37 zusammengestellt.

Tabelle 2.37: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] der Cäsiumionen im Festkörper von  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_3)_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ .  
(\*) Position ist zu 50% besetzt.

	O36	3.133(6)	O23	3.244(5)	O12	3.334(5)		
<b>Cs1-</b>	O35	3.142(5)	O34	3.268(5)	O6W	3.450(9)		
	O6	3.166(5)	O24	3.316(6)	O32	3.489(6)		
	O14	3.069(5)	O11	3.192(5)	O5W	3.315(8)	O24	3.510(6)
<b>Cs2-</b>	O25	3.100(5)	O22	3.214(5)	O6	3.320(5)	O33	3.594(5)
	O1	3.137(5)	O34	3.261(6)	O16	3.373(6)		
	O3	3.023(5)	O3	3.232(5)	O2	3.353(5)		
<b>Cs3-</b>	O4	3.146(5)	O11W	3.291(12)	O2W	3.499(8)		
	O1	3.147(5)	O4W*	3.342(7)	O5	3.549(5)		

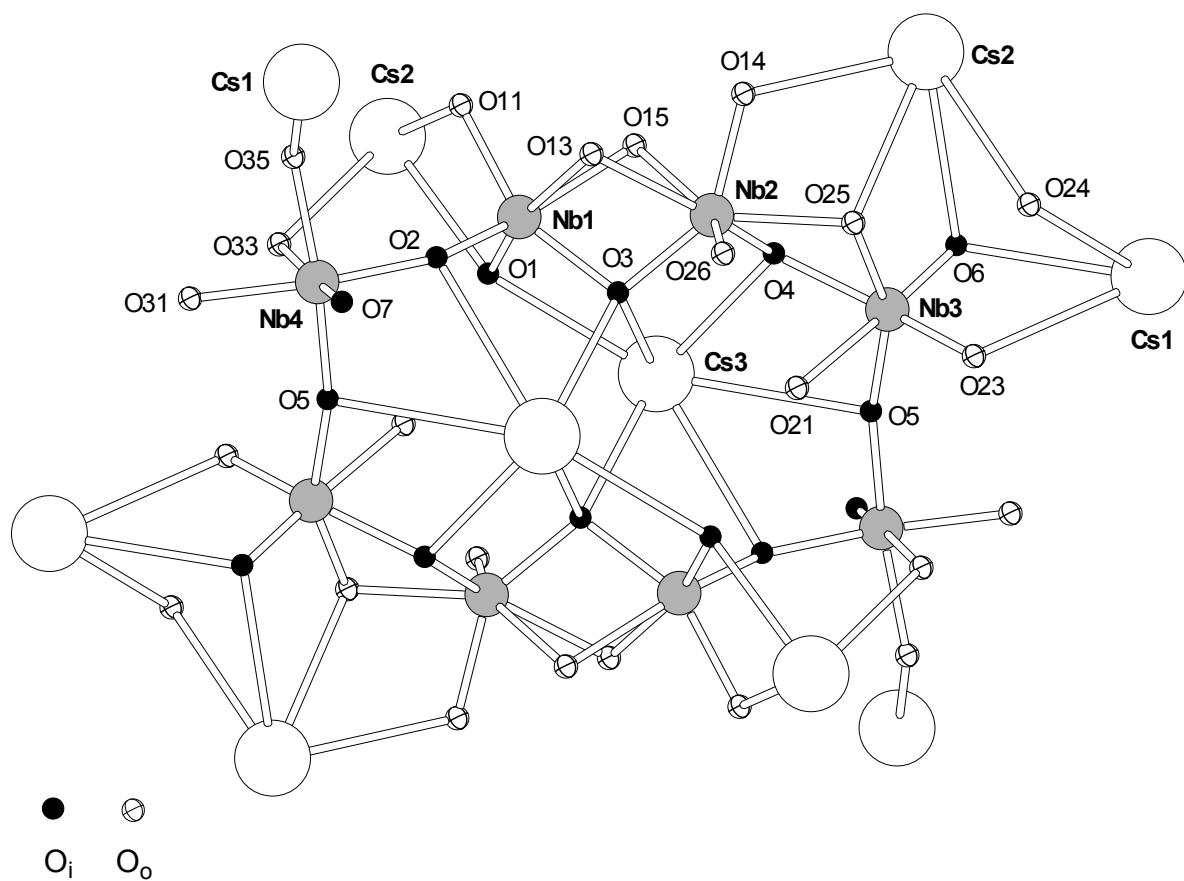


Abbildung 2.55: Schema der Koordination der Cäsiumionen im Festkörper von  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_3)_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausschließlich Metallionen und Sauerstoffatome dargestellt und mit willkürlichen Radien gezeichnet. Kennzeichnung:  $\text{O}_i$ : anorganische Sauerstoffliganden,  $\text{O}_o$ : Sauerstoffdonoren von cis-Inositol.

Es konnten über die Strukturanalyse keine OH-Wasserstoffatome lokalisiert werden, für eine ausgeglichene Ladungsbilanz müssen neben den Protonen der Kristallwasser noch neun Wasserstoffatome pro Formeleinheit in der Struktur enthalten sein. Es ist anzunehmen, dass die sieben ausschließlich an Cäsium koordinierenden Donorgruppen protoniert bleiben, da  $\text{Cs}^+$  nicht als Kationensäure reagiert. Die beiden restlichen Protonen können nicht eindeutig zugeordnet werden. In der Struktur treten mehrere im Vergleich zum Durchschnitt verlängerte Niob–O Bindungen auf, bei denen eine Protonierung des Sauerstoffatoms plausibel erscheint. Entgegen der vereinfachenden Summenformel  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_{-3})_3]$  sind daher verschiedene Protonierungsgrade der Liganden sowie das Vorliegen von Hydroxobrücken ( $\mu\text{-OH}$ ) denkbar.

Die Ausbildung der achtkernigen Struktur ist auf die hohe Funktionalität des Liganden zurückzuführen. Wie in Abbildung 2.56 dargestellt, bindet jede der sechs Donorgruppen an mindestens ein Metallzentrum, was zu der engen Verknüpfung der Niob- und Cäsiumionen führt. Günstig wirkt sich zusätzlich die Deprotonierung der Alkoholfunktionen aus, da so die hohe Dichte der positiven Ladung zum Teil kompensiert werden kann.

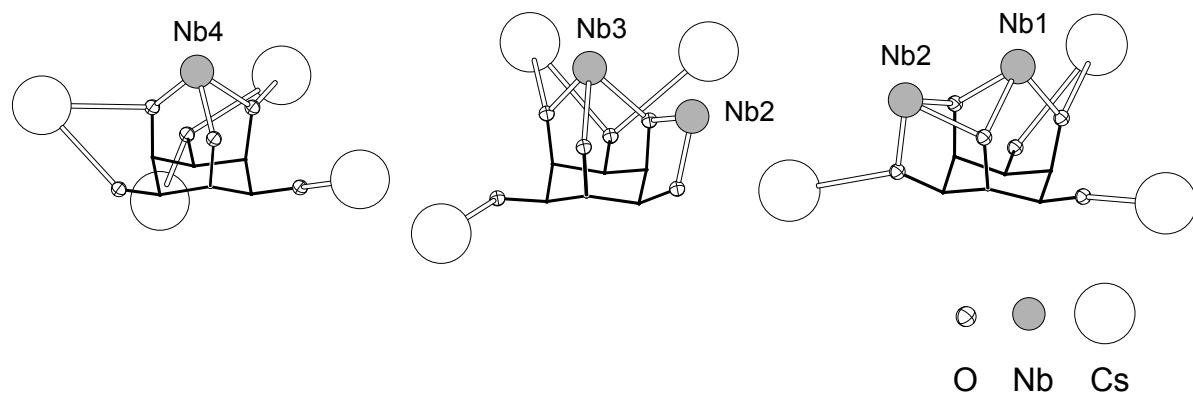


Abbildung 2.56: Schema der Koordinationsmuster der ino Liganden im Festkörper von  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_{-3})_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ . Atome sind mit willkürlichen Radien gezeichnet.

Im Kristall sind die  $\text{Nb}_8\text{O}_{14}(\text{inoH}_{-3})_6$  Einheiten parallel zur kristallographischen c-Achse ausgerichtet. Die Mittelpunkte der Niob-Ringe kommen dabei auf den Ecken und im Mittelpunkt der Elementarzelle zu liegen, sodass jeder Ring von acht äquivalenten Nachbarn in Form eines Prismas umgeben ist. Die Abstände zwischen den Einheiten liegen bei 12.70 Å und 15.82 Å. Durch die Koordination der Cäsiumionen bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus. Die Abstände

zwischen den Sauerstoffatomen der Kristallwasser im Bereich von 2.79 Å bis 2.99 Å legen eine zusätzliche Stabilisierung über weit verzweigte Wasserstoffbrückenbindungen nahe.

### 2.2.12. Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_{-4})]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{MeOH}$

Die Umsetzung von *cis*-Inosit mit Molybdän(V)chlorid unter Luftatmosphäre führte zu einem wasserlöslichen Komplex, der nach Zugabe von Cäsiumhydroxid kristallin erhalten werden konnte. Der Festkörper wurde über CH- und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. In  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren einer Lösung der Kristalle beobachtet man je vier Signale, die Integration des Protonenspektrums (in Abbildung 2.57 dargestellt) zeigt ein Signalverhältnis von 1:1:2:2 Protonen, was auf ein  $C_s$  symmetrisches Komplexmolekül hindeutet, wie es durch side-on Koordination von ino erhalten wird. Man beobachtet keine Signale des freien Liganden, das Komplexmolekül ist demnach im wässrigen Medium stabil.

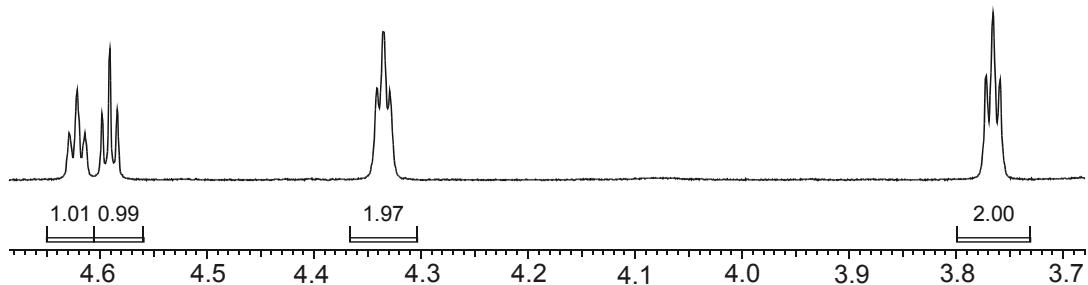


Abbildung 2.57:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_{-4})]^{2-}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ .

Auffällig ist die schmale Linienbreite der Signale, die auf eine diamagnetische Verbindung hinweist. Dieses Verhalten kann zum einen durch eine Oxidation des paramagnetischen Molybdän(V) zu Molybdän(VI), das keine ungepaarten Elektronen besitzt, oder durch Ausbildung einer intermetallischen Mo(V)–Mo(V) Bindung im Komplex erklärt werden, da die Paarung der beiden  $d^1$ -Elektronen ebenfalls zu einem Gesamtspin von null führt. Die Festkörperstruktur des Moleküls sollte Aufschluß über den Grund des diamagnetischen Verhaltens geben.

Die mäßige Qualität der erhaltenen Kristalle verhinderte eine vollends befriedigende Strukturverfeinerung. Dies wird besonders an den physikalisch nicht sinnvollen Auslenkungsparametern der Atome O8, C1, C4 und Mo2 deutlich. Man kann jedoch von einer gesicherten Konnektivität innerhalb der Struktur ausgehen, da die Probleme bei der Verfeinerung wahrscheinlich auf die schlecht beugenden Kristalle und nicht auf eine fehlerhafte Strukturlösung und –verfeinerung zurückzuführen sind. Eine mögliche Fehlordnung oder Verzwillingung der Struktur kann allerdings nicht vollständig ausgeschlossen werden; die Bestimmung der Oxidationszahlen erfolgt unter der Annahme korrekt ermittelter Bindungsverhältnisse.

Die Kristallstruktur wurde in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  gelöst und zeigt den in Abbildung 2.58 dargestellten, dinuklearen Komplex, in dem *cis*-Inosit über den triaxialen sowie den side-on Koordinationsmodus an zwei Molybdänatome bindet. Dabei fungieren zwei axial positionierte Donorgruppen als Alkoxobrücken sowie ein anorganischer Sauerstoffligand (O8) als Oxobrücke zwischen den Metallionen. Zusätzlich binden je zwei doppeltgebundene Sauerstoffatome in *cis*-Position an die Molybdänzentren, sodass sich für beide verzerrt oktaedrische Koordinationspolyeder ergeben. In Übereinstimmung mit der NMR-spektroskopisch bestimmten Symmetrie in Lösung besitzt das Komplexmolekül im Festkörper genäherte  $C_s$ -Symmetrie.

Die Mo–O Bindungslängen sind in Tabelle 2.38 angegeben.

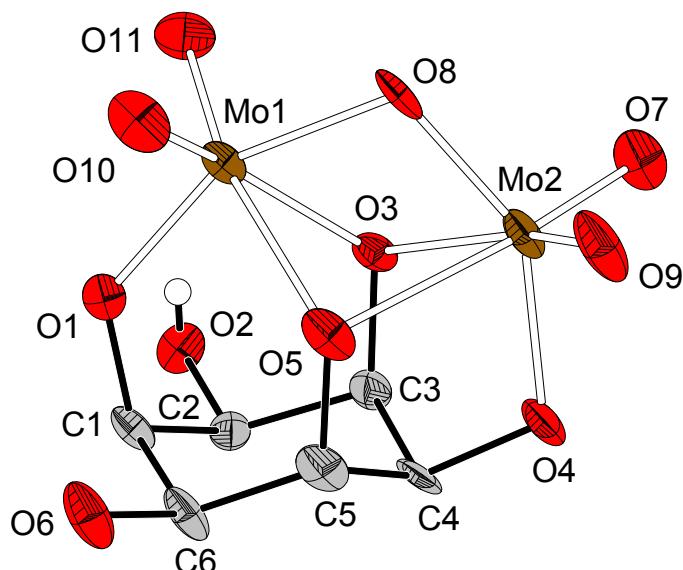


Abbildung 2.58: ORTEP-Darstellung des Komplexmoleküls im Festkörper von  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ . Cäsiumionen, Kristallwasser- und Methanolmoleküle sind nicht dargestellt.

Tabelle 2.38: Mo–O Bindungslängen [Å] und Aufweitungswinkel  $\varphi$  [°] im Festkörper von  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ .

<b>Mo1–</b>	O10	1.721(8)	O1	1.940(8)	O5	2.256(8)
	O11	1.733(8)	O8	1.978(8)	O3	2.269(8)
<b>Mo2–</b>	O9	1.720(9)	O8	1.907(9)	O3	2.279(7)
	O7	1.721(9)	O4	1.986(9)	O5	2.327(8)
$\varphi(\text{O}1) = 98.1^\circ$			$\varphi(\text{O}5) = 94.3^\circ$			$\varphi(\text{O}3) = 93.8^\circ$

In der Molekülstruktur finden sich keine ausreichenden Hinweise für das Vorliegen einer Mo(V)–Mo(V) Bindung. Der Abstand der Molybdänionen im Komplex beträgt 3.130 Å und liegt somit noch im oberen Bereich von intermetallischen Mo–Mo Bindungen. Die Betrachtung der Koordinationsgeometrien der Metallzentren zeigt jedoch, dass das triaxial gebundene Zentralion Mo1 dem side-on koordinierten Mo2 ausweicht und aus der zentralen Position über dem Ligandring verschoben ist. Ein Annähern der Metallionen wie es bei einer Mo(V)–Mo(V) Bindung günstig wäre, würde den sterischen Anforderungen des Liganden besser entsprechen. Trotzdem weist das Ligandgerüst eine signifikante Verzerrung auf, wie die unterschiedlichen Aufweitungswinkel  $\varphi(\text{O}1) = 98.1^\circ$  und  $\varphi(\text{O}3) = 93.8^\circ$  zeigen. Dies deutet eher auf eine elektrische Repulsion zwischen den Molybdänionen als auf eine intermetallische Bindung hin, sodass die Spinpaarung als Grund für das diamagnetische Verhalten der Verbindung ausgeschlossen werden kann.

Die Oxidationsstufe der Zentralatome wurden über die bond-valence Summen<sup>[55]</sup> berechnet, die für beide Molybdänionen einen Wert von 5.8 lieferten, was auf eine Oxidation des eingesetzten Mo(V) zum diamagnetischen  $d^0$ -Kation Mo(VI) hinweist. Auch die Ladungsbilanz unterstützt diese Annahme. In der Struktur konnte nur das Proton am O2 lokalisiert werden. Da das Sauerstoffatom O6 an kein Metallzentrum bindet, ist hier eine Deprotonierung unwahrscheinlich, sodass diesem O6 ebenfalls ein Proton zugeordnet wird. Die koordinierenden Sauerstoffdonoren (O1, O3, O4, O5) des Liganden sollten aufgrund der acidifizierenden Wirkung der hoch geladenen Metallzentren deprotoniert vorliegen. Die Bindung eines Protons an diese Sauerstoffatome wäre an längeren Mo–OHR Abstände zu erkennen. Zubieta et al. beobachteten bei der Protonierung eines strukturähnlichen Molybdän-erythritolato Komplexes eine signifikante Verlängerung einer  $\mu$ -Alkoxo-Molybdän Bindung um

0.20 Å auf 2.50 Å<sup>[82]</sup>. Da die Mo–O Bindungslängen zu den ino Donoren mit Werten zwischen 1.940 Å und 2.327 Å im erwarteten Bereich für Mo–O<sub>alkoxo</sub> Abstände liegen<sup>[83]</sup> kann man von der vierfachen Deprotonierung des *cis*-Inosit ausgehen. Ähnliche Überlegungen gelten auch für den verbrückenden oxo-Sauerstoffdonor O8. Die Mo–O8 Abstände liegen mit 1.907 Å und 1.978 Å im Bereich entsprechender Bindungen in vergleichbaren *cis*-dioxo Komplexen<sup>[83-85]</sup> des Molybdän(VI), sodass eine Protonierung unter Bildung einer Hydroxobrücke ausgeschlossen werden kann. Die Liganden liefern in der Summe also eine negative Ladung von 14, sodass die Molybdänzentren unter Berücksichtigung der beiden Cäsiumionen für eine ausgeglichene Ladungsbilanz die Oxidationsstufe sechs aufweisen. Der Komplex gehört somit zu den dinuklearen *cis*-dioxo-Komplexen des Molybdän(VI). Die Oxidation des eingesetzten Molybdän(V) erfolgte vermutlich durch während der Synthese und Kristallisation anwesenden Luftsauerstoff. Es ist anzunehmen, dass der hohe pH-Wert und die Komplexbildung die Reaktion durch Erniedrigung des Redoxpotentials von Mo(V)/Mo(VI) begünstigen.

In der Koordinationsgeometrie der Molybdänionen fällt wie bei der Verbindung Cs<sub>3</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(inoH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·9.5H<sub>2</sub>O der *trans*-Einfluß der endständigen Oxoliganden auf. Wie in Tabelle 2.38 zu erkennen ist, führt die Schwächung der gegenüberliegenden Molybdän-Sauerstoff Bindungen zu charakteristisch verlängerten Mo–O Abständen der Sauerstoffatome O3 und O5, wie sie bereits bei vergleichbaren Strukturen beobachtet wurden<sup>[86]</sup>.

Während die triaxiale Bindung des Mo1 den Voraussagen über die Komplexierung kleiner, hochgeladener Kationen durch *cis*-Inosit entspricht<sup>[13]</sup>, erfolgt die Koordination des Mo2 über den side-on Modus eher unerwartet. Den Berechnungen zufolge ist diese Anordnung unter Ausbildung von Chelatfünfringen für Mo(VI) mit einem Ionenradius von 0.59 Å eher ungünstig. In bisher bekannten Molybdänkomplexen mit *cis*-Inosit verwandten Liganden wurde dieser Koordinationsmodus nur mit Molybdän(IV) Zentren gefunden<sup>[87]</sup>. Die Bindung über das triaxiale Koordinationsschema hingegen ist bereits von tac<sup>[88]</sup> und tdc<sup>[89]</sup> Komplexen mit Molybdän(VI) respektive Molybdän(V) bekannt.

Das Molekül [Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(inoH<sub>4</sub>)]<sup>2-</sup> besitzt im Festkörper annähernd C<sub>s</sub>-Symmetrie, die Spiegelebene wird im Kristall durch unsymmetrische Koordination von acht

Cäsiumionen zerstört. Wie in Abbildung 2.59 dargestellt, koordinieren die beiden kristallographisch unterschiedlichen Cäsiumionen an jeden anorganischen Sauerstoffligand ( $O_i$ ), an die Donoren  $O_2$  und  $O_6$  der äquatorialen Alkoholgruppen und an das axial angeordnete alkoxo-Sauerstoffatom  $O_1$ .

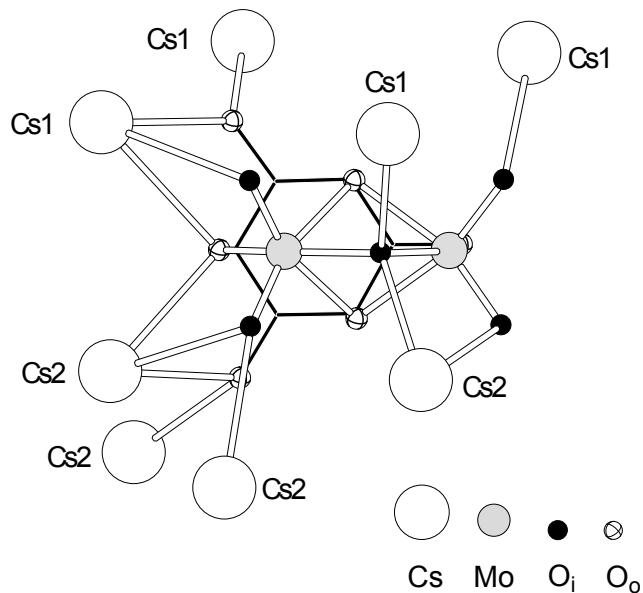


Abbildung 2.59: Schema der Koordinationsweise der Cäsiumionen an  $[Mo_2O_5(\text{inoH}_4)]^{2-}$  mit Sicht auf den Cyclohexanring von ino.

Die Bindungsabstände sind in Tabelle 2.39 zusammengefasst. Cäsium1 ist von neun Bindungspartnern umgeben, die eine verzerrte, vierfach überkappte, quadratische Pyramide bilden. Die Koordinationspolyeder der achtfach koordinierten Cs2 Ionen entsprechen stark verzerrten, zweifach überkappten, trigonalen Antiprismen.

Tabelle 2.39: Cs–O Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] im Festkörper von  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ .

	O8	3.054(8)	O1W	3.257(13)	O6	3.383(10)
<b>Cs1–</b>	O9	3.157(10)	O1	3.290(7)	O10	3.397(9)
	O6	3.201(10)	O1W	3.307(15)	O10	3.445(9)
	O8	3.027(8)	O2	3.104(8)	O7	3.326(9)
<b>Cs2–</b>	O1M	3.05(2)	O2	3.142(8)	O11	3.232(9)
	O1	3.101(7)	O11	3.153(8)		

Wie in Abbildung 2.60 zu erkennen ist, bilden die beiden Cäsiumionen parallel zur  $bc$ -Ebene Schichten aus, die entlang der  $a$ -Achse abwechselnd angeordnet sind.

Jedes Cs<sub>2</sub> koordiniert dabei an vier [Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(inoH<sub>4</sub>)]<sup>2-</sup> Einheiten, sodass sich entlang zur c-Achse Stränge ausbilden, die über die Cs<sup>+</sup> Gegenionen zu einem dreidimensionalen Gitter verbunden sind.

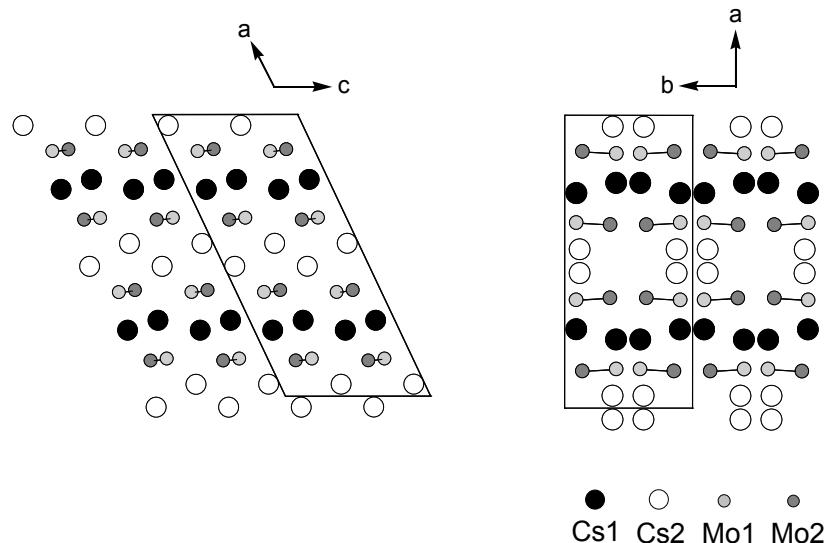


Abbildung 2.60: Schema der dreidimensionalen Anordnung der Komplexmoleküle in der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ . Atome sind mit willkürlichen Radien gezeichnet, verbundene Molybdänatome stellen  $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_4)]^{2-}$  Einheit dar.

### 2.2.13. Untersuchungen zur Komplexbildung von *cis*-Inosit, tmci und tpc mit Lanthan, Neodym und Europium

Die Komplexbildung von *cis*-Inosit und seiner Derivate mit Seltenerdmetallen wurde an den Elementen Lanthan, Neodym und Europium untersucht. Es konnten sieben Verbindungen in kristalliner Form erhalten werden, diese sind in Tabelle 2.40 mit den jeweiligen Synthesebedingungen aufgelistet.

Die Kristalle zeigten ausgesprochen gut ausgebildete Morphologien, erwiesen sich jedoch bis auf eine Ausnahme als Mehrlinge, deren Struktur mittels Röntgendiffraktionsanalyse nicht aufgeklärt werden konnte. Des Weiteren stellten sich die Elementaranalysen als nicht eindeutig heraus, da mit dieser Methode beispielsweise  $[\text{Nd}(\text{ino})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_3$  nicht von  $[\text{Nd}(\text{ino})_4][\text{Nd}(\text{NO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  unterschieden werden kann. Die Tendenz der Seltenerdmetalle, Komplexe mit Nitrat zu bilden, ist

literaturbekannt, in der CSD<sup>[90]</sup> finden sich zahlreiche Beispiele von Hexanitrat-Lanthanid-Komplexen.

Mit den entsprechenden Seltenerdchloriden und –trifluormethansulfonaten erwies sich die Kristallzüchtung als schwierig, es konnte einzig ein Neodym-ino Komplex mit Chloridgegenionen kristallin erhalten werden. Die Elementaranalyse liefert ein Neodym/ino Verhältnis von 1:4.

Die massenspektrometrische Untersuchung der in Tabelle 2.40 aufgeführten Reaktionsprodukte wird in Kapitel 2.2.13.2. besprochen.

Tabelle 2.40: Übersicht der kristallinen Reaktionsprodukte von Lanthan, Neodym und Europium mit *cis*-Inosit, tmci und tpci. \* Geometrie im Fall isometrischer Kristalle.

Edukte	Lösemittel Synthese	Lösemittel Kristallisation	Morphologie* der Kristalle
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O / <i>cis</i> -Inosit (1:2)	MeOH	MeOH / H <sub>2</sub> O	oktaedrisch
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O / <i>cis</i> -Inosit (1:2)	MeOH	MeOH / H <sub>2</sub> O / Aceton	oktaedrisch
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O / <i>cis</i> -Inosit (1:2)	MeOH	MeOH / ACN	kubisch
NdCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O / <i>cis</i> -Inosit (1:5)	MeOH	MeOH / H <sub>2</sub> O / Aceton	-
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O / tmci (1:2)	ACN	ACN / H <sub>2</sub> O	hexagonal
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O / tmci (1:2)	ACN	ACN / H <sub>2</sub> O	hexagonal
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O / tpci (1:2)	ACN	ACN / H <sub>2</sub> O	-

### 2.2.13.1. Kristallstruktur von [Nd(tmci)<sub>4</sub>][Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]·1.5CH<sub>3</sub>CN

Nach Lösen von Neodym(III)nitrat und zwei Äquivalenten tmci in einem Acetonitril/Wasser Gemisch konnten Kristalle des 1:4 Komplexes [Nd(tmci)<sub>4</sub>][Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]·1.5CH<sub>3</sub>CN erhalten werden. Die Kristalle verwitterten in Lösung langsam und nach Trocknen an der Luft wurde mittels Elementaranalyse die Zusammensetzung [Nd(tmci)<sub>4</sub>][Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] bestimmt.

Die Struktur wurde in der trigonalen Raumgruppe *P*31c gelöst. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei [Nd(tmci)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> und zwei [Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> Moleküle, die vier Neodymionen kommen auf den dreizähligen Drehachsen zu liegen. Die Lokalisation der OH-Protonen nahe den Neodymionen war nicht

erfolgreich, aufgrund der Ladungsbilanz kann von der vollständigen Protonierung der koordinierenden Sauerstoffdonoren ausgegangen werden.

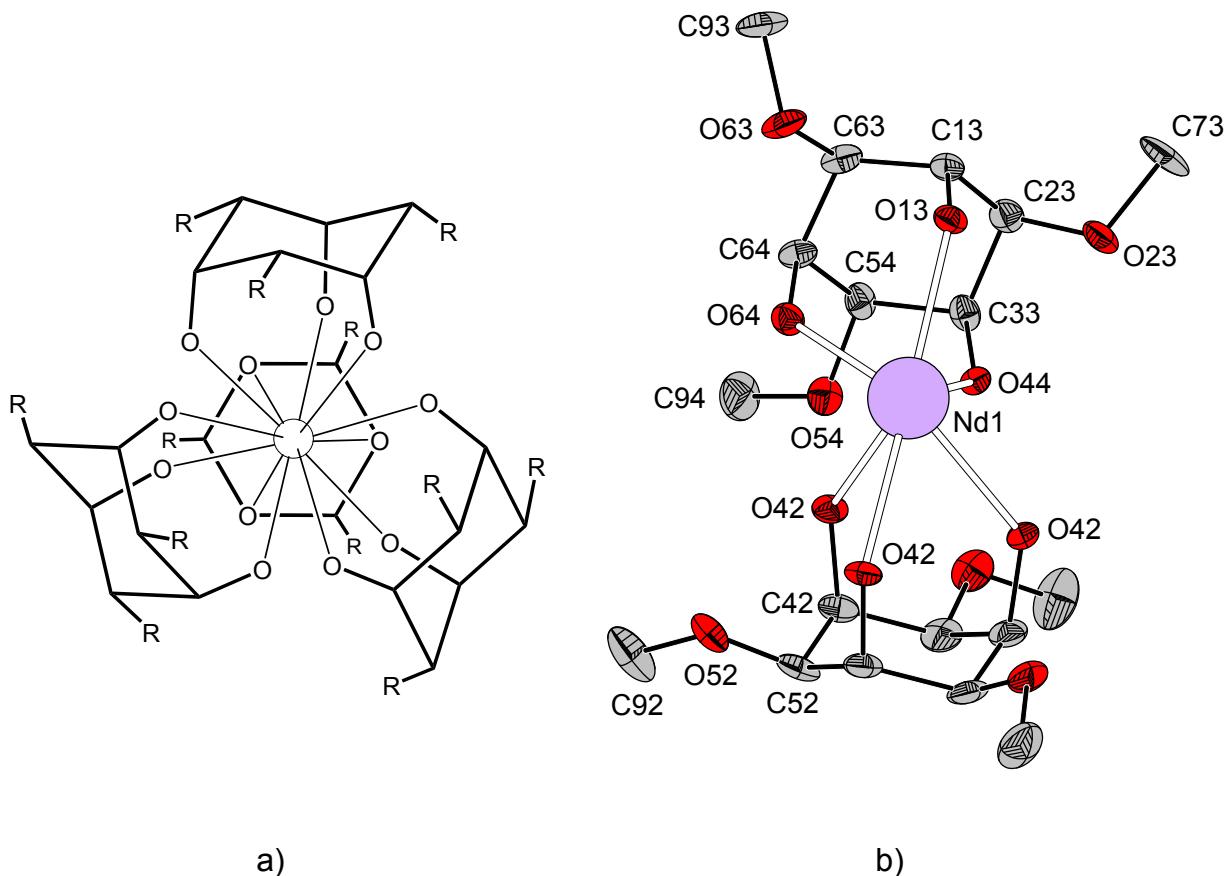


Abbildung 2.61: a) Schematische Darstellung der Koordinationssphäre von  $[Nd(tmci)_4]^{3+}$  mit Blick entlang der  $C_3$ -Achse,  $R = \text{OCH}_3$ .  
b) Ausschnitt aus dem Komplexkation  $[Nd(tmci)_4]^{3+}$  im Festkörper von  $[Nd(tmci)_4][Nd(\text{NO}_3)_6] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ .

Wie in Abbildung 2.61a) schematisch gezeigt, ist das Metall im  $[Nd(tmci)_4]^{3+}$  Kation von vier tmci Liganden über die triaxiale Koordinationsnische gebunden, sodass sich die Koordinationszahl zwölf ergibt. Die vier Liganden bilden ein Tetraeder um das Neodym und sind derart zueinander gedreht, dass sich ein leicht verzerrtes Ikosaeder als Koordinationspolyeder ausbildet. Abbildung 2.61b) zeigt den Ausschnitt eines Kations mit Benennungsschema, zur besseren Übersicht sind nur zwei Liganden eingezeichnet. Die  $C_3$ -Achse verläuft durch Nd1 und die Mitte des in der Abbildung unten dargestellten tmci. Die beiden nicht eingezeichneten Liganden sind kristallographisch symmetriäquivalent zum oben dargestellten tmci.

Das zweite  $[Nd(tmci)_4]^{3+}$  Kation der asymmetrischen Einheit besitzt bis auf die Fehlordnung einer Methylgruppe eine nahezu identische Struktur. Die

Aufweitungswinkel  $\varphi$  der vier unterschiedlichen tmci Liganden liegen zwischen  $96.3^\circ$  und  $97.6^\circ$ , somit liegt keine bedeutende Verzerrung der triaxialen Donorgruppen durch Koordination an das Metallzentrum vor. Die Nd–O Bindungsabstände sind in Tabelle 2.41 zusammengefasst.

Tabelle 2.41: Nd–O Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] im Festkörper von  $[\text{Nd(tmci)}_4][\text{Nd}(\text{NO}_3)_6] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ .

$[\text{Nd(tmci)}_4]^{3+}$			$[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$		
Nd1–	O42	2.666(4)	Nd3–	O91	2.660(4)
	O13	2.664(4)		O92	2.663(4)
	O44	2.628(4)		O94	2.686(4)
	O46	2.661(4)		O95	2.631(4)
Nd2–	O65	2.637(4)	Nd4–	O97	2.651(5)
	O17	2.650(4)		O98	2.659(4)
	O38	2.667(4)		O100	2.659(4)
	O58	2.632(4)		O101	2.653(5)

Das Koordinationspolyeder von  $[\text{Nd(tmci)}_4]^{3+}$  ist in Abbildung 2.62 dargestellt. Die hervorgehobenen Dreiecke deuten die tridentat koordinierenden Liganden an. Durch Belegung von vier Dreiecksflächen mit facial bindenden Liganden werden die  $C_5$ -Achsen sowie alle Symmetrieelemente zweiter Ordnung der ursprünglichen Ikosaedergeometrie zerstört.

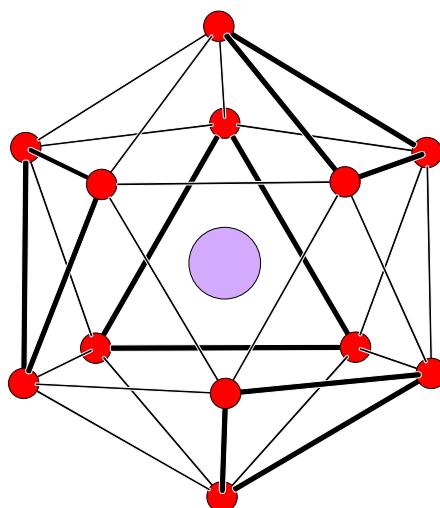


Abbildung 2.62: Schematische Darstellung des verzerrt ikosaedrischen Koordinationspolyeder von  $[\text{Nd(tmci)}_4]^{3+}$  im Festkörper von  $[\text{Nd(tmci)}_4][\text{Nd}(\text{NO}_3)_6] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ . Die Atome sind mit willkürlichen Radius gezeichnet.

Aufgrund der Anordnung im Kristall sind nur drei der vier tmci Liganden einer  $[Nd(tmci)_4]^{3+}$  Einheit symmetriäquivalent. Daher besitzt das Molekül keine  $C_2$ -Achsen und die Symmetrie ist weiter zur Punktgruppe  $C_3$  erniedrigt. Allerdings ist die Abweichung von der Tetraedersymmetrie nur gering, wie man durch Vergleich der in Tabelle 2.42 aufgelisteten Sauerstoffabstände zwischen und innerhalb der Liganden sehen kann.

Tabelle 2.42: Abstände [ $\text{\AA}$ ] zwischen koordinierenden Sauerstoffdonoren im Molekül  $[Nd(tmci)_4]^{3+}$ , gemessen in DIAMOND<sup>[94]</sup>.

	$O-O_{\text{intraligand}}$	$O-O_{\text{interligand}}$
Mittelwert	2.87	2.74
Maximum	2.89	2.82
Minimum	2.85	2.70

Näherungsweise besitzt der Komplex  $[Nd(tmci)_4]^{3+}$  die chirale Punktsymmetrie  $T$ . Dabei zeigen beide kristallographisch unabhängigen  $[Nd(tmci)_4]^{3+}$  Moleküle in der Struktur die gleiche Anordnung von Liganden, sie sind somit nicht spiegelbildlich zueinander. Diese Punktgruppe wird nur selten von Koordinationspolyedern homoleptischer, einkerniger Metallkomplexe realisiert. Im Festkörper wurden bisher Bariumverbindungen mit dem Ligand *cis*-Trioxa-tris- $\sigma$ -homobenzol<sup>[91,92]</sup> und dem taci Derivat tbci (1,3,5-Tris(benzylamino)-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inosit)<sup>[93]</sup> sowie ein Lanthan(III)komplex von *cis*-Triaza-tris- $\sigma$ -homobenzol<sup>[92]</sup> mit gemittelter  $T$ -Symmetrie charakterisiert. In diesen Verbindungen koordinieren vier tridentate Liganden in tetraedrischer Anordnung an das Metallzentrum. Während Barium mit einem Ionenradius von 1.61  $\text{\AA}$  eine genügend große Koordinationssphäre für sterisch anspruchsvolle Liganden bietet, tritt die Koordination von vier tmci Molekülen an das kleinere Neodym (Ionenradius 1.27  $\text{\AA}$ ) unerwartet auf. Zwar sind Komplexe der Koordinationszahl zwölf für Lanthanidionen nicht ungewöhnlich, werden allerdings meist von kleinen Liganden wie Nitrat gebildet.

Mit dem Polyalkohol 1,3,5-Cyclohexantriol wurden unter ähnlichen Synthesebedingungen wie bei  $[Nd(tmci)_4][Nd(NO_3)_6]$  bisher nur 1:2 Komplexe des Neodym charakterisiert<sup>[95]</sup>. In diesen Verbindungen erreicht das Zentralatom durch Anlagerung von Wasser, Nitrat oder Trifluormethansulfonat die Koordinationszahl neun. Die höhere Koordination des tmci im Vergleich zum strukturverwandten

Cyclohexantriol kann zum einen auf die günstige Vororientierung des tmci zurückgeführt werden. Während Cyclohexantriol erst nach Umklappen des Cyclohexanrings tridentat binden kann, muss für eine Komplexbildung mit tmci keine Energie für eine Sesselinversion aufgebracht werden. Ein weiterer Grund für die Stabilität des 1:4 Komplexes könnte in der Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen, ausgehend von den koordinierenden Alkoholfunktionen zu den Methoxysauerstoffatomen benachbarter Liganden, liegen. Zwar konnten, wie bereits erwähnt, die Protonen der Alkoholfunktionen nicht lokalisiert werden, die Ausbildung von H-Brücken scheint jedoch aufgrund der geeigneten O-O Abstände im Bereich von 2.82 Å bis 2.91 Å plausibel. Wie in Abbildung 2.63 beispielhaft für einen Liganden gezeigt, kann jedes OH-Proton im  $[Nd(tmci)_4]^{3+}$  als potentieller Donor einer intramolekularen H-Brücke agieren. Diese Vernetzung könnte den abstoßenden Ligand-Ligand Wechselwirkungen soweit entgegen wirken, dass der Abstand zwischen den Liganden verringert und vier tmci Moleküle in die Koordinationssphäre des Neodym aufgenommen werden.

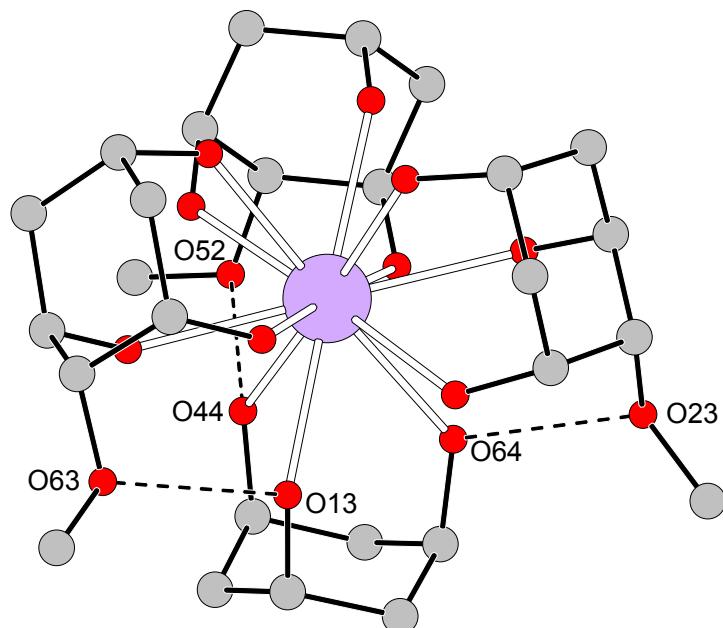


Abbildung 2.63: Schematischer Ausschnitt der Molekülstruktur von  $[Nd(tmci)_4]^{3+}$ . Gestrichelte Linien deuten Akzeptor-Donorbeziehungen von Sauerstoffatomen potentieller Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den Alkoholfunktionen des unten dargestellten tmci Liganden an.

Das Gegenion im Festkörper von  $[Nd(tmci)_4][Nd(NO_3)_6] \cdot 1.5CH_3CN$  wird von einem literaturbekannten Nitratkomplex des Neodym gebildet, der in Abbildung 2.64a) dargestellt ist. Nitrat fungiert als bidentater Ligand unter Ausbildung eines verzerrt ikosaedrischen Koordinationspolyeders (siehe Abbildung 2.64b)). Im Vergleich zum tmci verfügt das Nitrat über einen kleineren Biss und es bilden sich Chelatvierringe aus. Die O–O Abstände innerhalb der  $NO_3^-$  Donoren sind daher mit  $< 2.17 \text{ \AA}$  signifikant kürzer als die Abstände zwischen den Liganden ( $> 2.85 \text{ \AA}$ ). Diese Werte liegen im Bereich von O–O Abständen literaturbekannter Hexanitratokomplexe des Neodym(III)<sup>[96]</sup>.

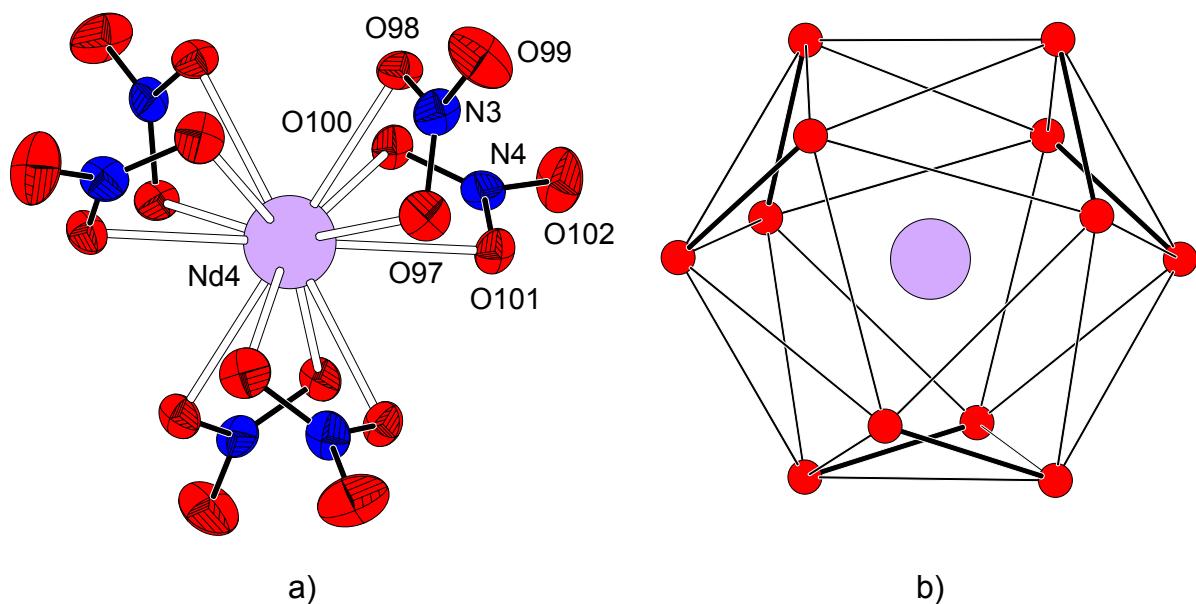


Abbildung 2.64: a) Darstellung des  $[Nd(NO_3)_6]^{3-}$  Komplexanions im Festkörper von  $[Nd(tmci)_4][Nd(NO_3)_6] \cdot 1.5CH_3CN$  mit Blick auf die dreizähige Drehachse. b) Schematische Darstellung des verzerrt ikosaedrischen Koordinationspolyeders von  $[Nd(NO_3)_6]^{3-}$ . Die Atome sind mit willkürlichem Radius gezeichnet.

Wie Sander et al. durch geometrische und gruppentheoretische Überlegungen zeigen konnten<sup>[93]</sup>, gibt es acht unterschiedliche Möglichkeiten, sechs zweizähnige Nitratliganden zu einem ikosaedrischen Koordinationspolyeder anzurufen. Fünf davon sind in Abbildung 2.65 dargestellt. Zu den Ikosaedern der chiralen Punktgruppen  $D_3$ ,  $C_3$  und  $C_2$  existiert zusätzlich jeweils ein Spiegelbild.

Der vorliegende  $[Nd(NO_3)_6]^{3-}$  Komplex besitzt aufgrund der Anordnung im Festkörper keine zweizähligen Drehachsen und weist  $C_3$ -Symmetrie auf. Als isoliertes Molekül

mit sechs äquivalenten Nitrat Liganden ist es der Punktgruppe  $D_3$  zuzuordnen. Abbildung 2.64b) zeigt das Polyeder des Hexanitratokomplexes mit Sicht entlang der dreizähligen Achse.

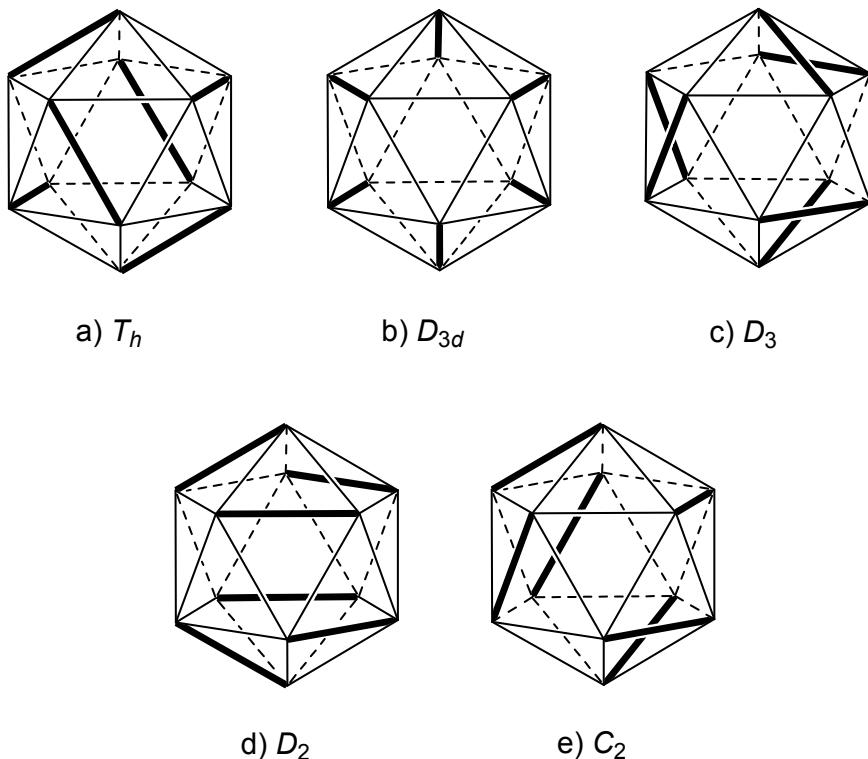


Abbildung 2.65: Anordnungsmöglichkeiten von sechs bidentaten Liganden um ein Metallzentrum unter Ausbildung ikosaedrischer Koordinationspolyeder. Die hervorgehobenen Kanten stellen zweizählig koordinierende Liganden dar. Die Enantiomere der chiralen Polyeder c), d) und e) sind nicht dargestellt.

Die Anordnung der Liganden kann auch veranschaulicht werden, indem man die bidentaten  $\text{NO}_3^-$  Moleküle als Ecken eines Polyeders mit der Koordinationszahl sechs betrachtet. Während beispielsweise Bünzli et al. von einem  $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  Komplex mit gemittelter  $T_h$ -Symmetrie berichten<sup>[96]</sup>, in denen die Stickstoffatome von  $\text{NO}_3^-$  ein nahezu ideales Oktaeder um das Zentralion bilden, sind im vorliegenden Komplex die Nitratliganden in Form eines verzerrten trigonalen Prismas angeordnet. Wie in Abbildung 2.64a) und b) zu erkennen, bilden aufgrund der dreizähligen Achse jeweils drei N3 und drei N4 Stickstoffatome eine Dreiecksfläche des Prismas. Im Festkörper liegt das Prisma verzerrt mit einem Twistwinkel  $\phi = 23^\circ$  vor.

### 2.2.13.2. Massenspektrometrische Untersuchungen der Lanthanidkomplexe

Da die Charakterisierung der Verbindungen von Lanthan, Neodym und Europium mit *cis*-Inosit, sowie des Lanthan-tmci und Neodym-tpci Komplexes mittels Röntgenstruktur- und Elementaranalyse nicht erfolgreich war, wurden von den erhaltenen Kristallen Massenspektren aufgenommen.

Die schonende Elektronensprayionisationmethode (ESI-MS) sollte eine unkomplizierte Identifizierung der Teilchen erlauben, da eine Fragmentierung der Liganden weitestgehend vermieden wird. Des Weiteren können mit dieser Methode auch mehrfach geladene Spezies gut detektiert werden, was die Untersuchung von Teilchenverteilungen in Lösung erlaubt.

Die Spektren wurden auf den höchsten Peak normiert, Peaks mit einer relativen Intensität unter 20% wurden im Allgemeinen bei der Diskussion nicht berücksichtigt. Die Kennzeichnung der Peaks erfolgte nach dem häufigsten Isotop. Es zeigte sich, dass Peaks mehrfach geladener Spezies mit einem systematischen Fehler von -0.6 bis -0.8 m/z behaftet sind. Dies ist auf die für einfach geladene Teilchen ausgelegte Kalibrierung zurückzuführen.

Um die Spektren der unbekannten Substanzen besser interpretieren zu können, wurde zunächst der bereits charakterisierte Neodymkomplex mit tmci analysiert. Abbildung 2.66a) zeigt das aus einer wässrigen Lösung erhaltene Massenspektrum von  $[Nd(tmci)_4][Nd(NO_3)_6]$ . Es wurden sechs Signale bis 550 m/z mit einem Vorkommen von über 20% sowie drei geringfügig auftretende Peaks zwischen 550 und 900 m/z detektiert. Die Zuordnung ist in Tabelle 2.43 aufgeführt. Zur Verdeutlichung des für einen Neodymkomplex typischen Isotopenmusters ist in Abbildung 2.66b) ausschnittsweise das Signal der  $[Nd(tmci)_2(NO_3)_2]^+$  Spezies dargestellt. Es stimmt mit der darüber gezeigten, berechneten Isotopenverteilung gut überein. Diese Muster sind nur bei einfach geladenen Teilchen in ihrer charakteristischen Form erkennbar, mehrfach geladene Neodymkomplexe erscheinen im Spektrum aufgrund der begrenzten Auflösung als Peakhaufen.

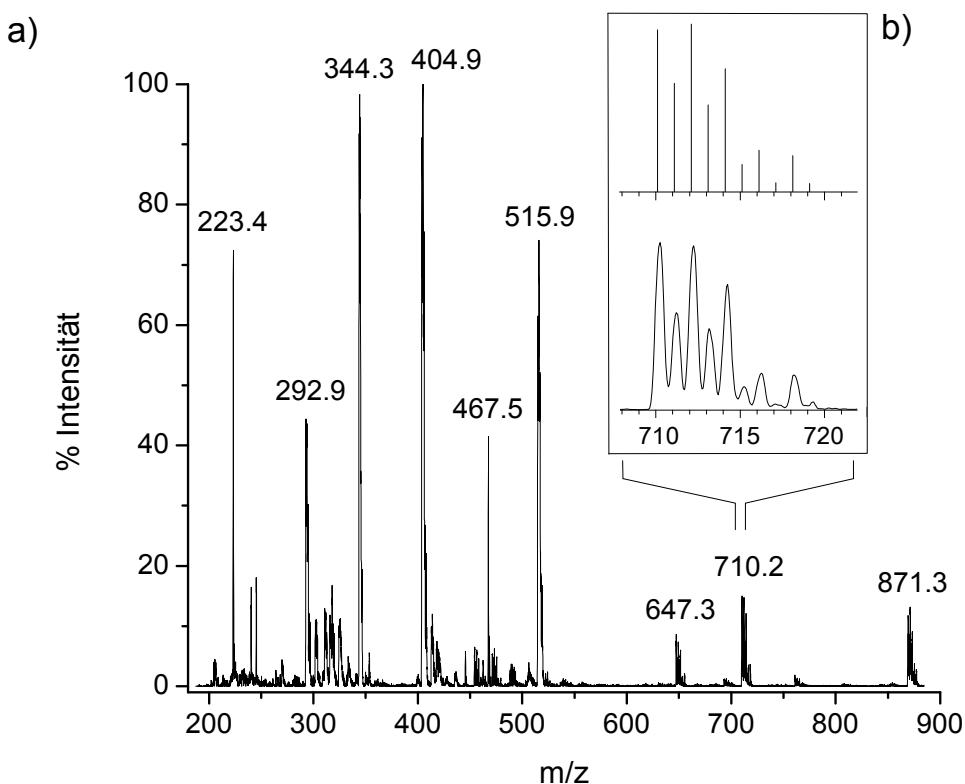


Abbildung 2.66: a) Massenspektrum ( $\text{ESI}^+$ ) von  $[\text{Nd}(\text{tmci})_4][\text{Nd}(\text{NO}_3)_6] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$  aus einer wässrigen Lösung bei einer Konus-Spannung von 20 V.  
 b) Vergrößerter Ausschnitt mit dem Isotopenmuster von  $[\text{Nd}(\text{tmci})_2(\text{NO}_3)_2]^+$  und Vergleich mit simulierter Isotopenverteilung.

Laut Massenspektrum stellen 1:4 Komplexe die Mehrheit der vorliegenden Spezies dar. Allerdings bildet ein 1:3 Komplex den intensivsten Massepeak und es werden auch Signale von 1:2 Komplexen beobachtet. Das Auftreten unterschiedlicher Spezies im Spektrum ist entweder auf die geringe Stabilität des eingesetzten 1:4 Komplexes in Lösung zurückzuführen oder durch Reaktionen wie Fragmentierungen oder Adduktionen, die im Verlauf der Messung stattfinden können, bedingt. In beiden Fällen ist die Massenspektrometrie mit den verwendeten Messeinstellungen zur Identifizierung der synthetisierten Seltenerdmetallkomplexe mit *cis*-Inosit Derivaten nicht geeignet, da sie keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Stöchiometrie der eingesetzten Verbindung erlaubt.

Tabelle 2.43: Zuordnung der detektierten Teilchen im Massenspektrum einer wässrigen Lösung von  $[Nd(tmci)_4][Nd(NO_3)_6] \cdot 1.5CH_3CN$  (Abbildung 2.66) bei einer Konusspannung von 20 V. Die berechneten m/z Verhältnisse sind in Klammern angegeben. Intensitäten [%] beziehen sich auf das Isotop mit dem höchsten Vorkommen.

Teilchen	m/z	Intensität [%]
$tmci \cdot H^+$	223.4 (223.1)	72
$[Nd(tmci)_2H_{-1}]^{2+}$	292.9 (293.6)	44
$[Nd(tmci)_4]^{3+}$	344.3 (345.1)	97
$[Nd(tmci)_3H_{-1}]^{2+}$	404.9 (405.6)	100
$[(tmci)_2 \cdot Na]^+$	467.5 (467.2)	41
$[Nd(tmci)_4H_{-1}]^{2+}$	515.9 (516.7)	74
$[Nd(tmci)_2H_{-1}(NO_3)]^+$	647.3 (647.1)	9
$[Nd(tmci)_2(NO_3)_2]^+$	710.2 (710.1)	15
$[Nd(tmci)_3H_{-1}(NO_3)]^+$	871.3 (871.2)	13

Die Massenspektrometrie kann jedoch eine aussagekräftige Methode darstellen, um die in Lösung vorliegenden Teilchenverteilungen zu untersuchen. Dies wurde von Delangle et al. bei der qualitativen und quantitativen Charakterisierung verschiedener Lanthanid-Cyclohexantriol-Systeme mithilfe der ESI-Massenspektrometrie gezeigt<sup>[95]</sup>. Um die durch Gleichgewichtsreaktionen gebildeten Spezies anhand der Peakintensitäten quantitativ zu bestimmen, müssen Fragmentierungsreaktionen während der Ionisation und Adduktionsbildung möglichst unterdrückt werden.

Ein wichtiger Parameter bei der ESI-Massenspektrometrie, der Einfluss auf die Ionisierung des Analyten, den Fragmentierungsgrad und die Bildung von Dimeren und Addukten hat, ist die angelegte Konusspannung (CV)<sup>[97-99]</sup>. Im Allgemeinen werden mit steigender CV aufgrund von Fragmentierungen mehr Signale im niedrigen m/z Bereich aufgenommen, während gleichzeitig die Detektion höhermolekularer Teilchen verbessert wird. Bei Messungen mit niedriger Spannung wird vermehrt die Bildung von Clustern und Dimeren beobachtet. Aufgrund dieser gegenläufigen Tendenzen muss für jedes System die optimale CV ermittelt werden, da sie die durch die Messung erhaltenen Informationen maßgeblich beeinflusst. Die Konusspannung kann über einen weiten Bereich (10 bis über 100 V) variiert werden, für die Untersuchung des Neodym-tmci Systems wurden Spannungen zwischen 10 V und 40 V eingestellt.

Tabelle 2.44 gibt die Intensitätsverteilung der detektierten Teilchen in Spektren von  $[Nd(tmci)_4][Nd(NO_3)_6] \cdot 1.5CH_3CN$  bei verschiedenen Konusspannungen an. Es zeigte sich, dass bei höheren Spannungen insgesamt weniger Spezies detektiert werden. Die Tendenz zur vermehrten Bildung niedermolekularer Spezies aufgrund von Fragmentierungsreaktionen konnte bis 40 V nicht beobachtet werden. Das bei einer Spannung von 10 V detektierte Teilchen  $[Nd(tmci)_5]^{3+}$  ist auf eine Adduktion zurückzuführen, da die Bildung eines 1:5 Komplexes in Lösung wenig plausibel erscheint. Bei den Messungen mit 40 V angelegter Konusspannung treten keine 1:4 und selten 1:2 Komplexe auf.

Tabelle 2.44: Detektierte Spezies in Massenspektren von  $[Nd(tmci)_4][Nd(NO_3)_6] \cdot 1.5CH_3CN$  bei verschiedenen Konusspannungen.

Teilchen	Intensitäten [%]		
	10 V	20 V	40 V
$tmci \cdot H^+$	74	72	45
$(tmci)_2 \cdot Na^+$	71	41	60
$(tmci)_2 \cdot H^+$	22	-	-
$[Nd(tmci)_2H_{-1}]^{2+}$	-	44	21
$[Nd(tmci)_2(NO_3)]^{2+}$	36	-	-
$[Nd(tmci)_2H_{-1}(NO_3)]^+$	-	(9)	(14)
$[Nd(tmci)_2(NO_3)_2]^+$	32	(15)	-
$[Nd(tmci)_2(HCOO)]^{2+}$	46	-	-
$[Nd(tmci)_3H_{-1}]^{2+}$	52	<b>100</b>	<b>100</b>
$[Nd(tmci)_3H_{-1}(NO_3)]^+$	24	(13)	-
$[Nd(tmci)_3(HCOO)]^{2+}$	26	-	-
$[Nd(tmci)_3(NO_3)]^{2+}$	35	-	-
$[Nd(tmci)_4]^{3+}$	<b>100</b>	97	-
$[Nd(tmci)_4H_{-1}]^{2+}$	96	74	-
$[Nd(tmci)_5]^{3+}$	29	-	-

Bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel wurden im Vergleich zur wässrigen Lösung im Massenspektrum von  $[Nd(tmci)_4][Nd(NO_3)_6]$  weniger Spezies beobachtet, allerdings zeigten sich ähnliche Verteilungen in Abhängigkeit der CV.

Bevor mit der Massenspektrometrie verlässliche, quantitative Aussagen getroffen werden können, müssten zunächst die Einstellungen der Messparameter an einem verwandten Modellsystem, dessen Teilchenverteilung bekannt, ist optimiert werden. Die gekoppelte MS/MS Spektrometrie wäre eine gute Methode, um Fragmentierungsreaktionen auszuschließen, stand jedoch für die vorliegende Arbeit nicht zur Verfügung.

Die Massenspektren der übrigen kristallinen Lanthanidkomplexe mit *cis*-Inosit, tmci und tpci zeigen ähnlich breite Signalverteilungen wie das Nd-tmci System. Eine Identifizierung der Reaktionsprodukte oder die eindeutige Aufklärung der Teilchenverteilung in wässriger Lösung war auch bei diesen Verbindungen nicht möglich, durch einen Vergleich lässt sich jedoch ein allgemeiner Trend erkennen. Wie man aus der Gegenüberstellung der Massenspektren der Neodymverbindungen von ino, tmci und tpci in Tabelle 2.45 erkennen kann, nimmt die Anzahl und Menge höher koordinierter Komplexe mit der Länge der Alkylketten im Ligand zu. So werden vom ino-Komplex mehr 1:2 Teilchen detektiert als in den Lösungen der tmci oder tpci Verbindungen, bei denen die 1:3 bzw. 1:4 Komplexe die intensivsten Peaks ergeben. In der Verteilung des Nd-tpci Systems werden schließlich keine 1:1, 1:2 oder 1:3 Teilchen mit einer Intensität von über 20% beobachtet. Unter der Voraussetzung, dass die beobachteten Intensitäten die Teilchenverteilung in Lösung annähernd widerspiegeln, lässt sich schließen, dass die Stabilität der 1:4 Spezies des Neodym mit steigender Lipophilie der Liganden zunimmt. Dies kann auf die geringere strukturierende Wirkung der hydrophoben Liganden auf das Lösemittel und dem damit verbundenen günstigeren Entropieterm zurückgeführt werden. Die Verteilungen der detektierten Teilchen des Lanthan-ino und Lanthan-tmci Systems sind in Tabelle 2.46 aufgeführt und zeigen die gleiche Tendenz.

Tabelle 2.45: Detektierte Teilchen in Massenspektren der kristallinen Neodym(III)-Verbindungen von *cis*-Inosit, tmci und tpci bei einer Konusspannung von 20 V. In Klammern sind die berechneten m/z Verhältnisse angegeben.

	L = ino		L = tmci		L = tpci	
	m/z	%	m/z	%	m/z	%
[L·H] <sup>+</sup>	181.3 (181.1)	41	223.4 (233.1)	72	307.4 (307.2)	71
[L <sub>2</sub> ·Na] <sup>+</sup>	203.3 (203.1)	46	467.5 (467.2)	41		
[L <sub>2</sub> ·H] <sup>+</sup>					613.6 (613.6)	26
[Nd(L)(HCOO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	412.3 (412.0)	60				
[Nd(L) <sub>2</sub> H <sub>1</sub> ] <sup>2+</sup>	250.8 (251.5)	47	292.9 (293.6)	44		
[Nd(L) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )] <sup>2+</sup>	282.2 (283.0)	32				
[Nd(L) <sub>2</sub> (HCOO)] <sup>2+</sup>	273.8 (274.5)	35				
[Nd(L) <sub>3</sub> H <sub>1</sub> ] <sup>2+</sup>	340.8 (341.6)	100	404.9 (405.6)	100		
[Nd(L) <sub>3</sub> H <sub>1</sub> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	743.2 (743.1)	21				
[Nd(L) <sub>4</sub> ] <sup>3+</sup>	288.3 (289.1)	21	344.3 (345.1)	97	456.5 (457.3)	100
[Nd(L) <sub>4</sub> H <sub>1</sub> ] <sup>2+</sup>	431.0 (431.6)	56	515.9 (516.7)	74	683.8 (684.9)	47
[Nd(L) <sub>5</sub> ] <sup>3+</sup>					558.7 (559.3)	35

Tabelle 2.46: Detektierte Teilchen in Massenspektren der kristallinen Lanthan(III)-Verbindungen von *cis*-Inosit und tmci bei einer Konusspannung von 20 V. In Klammern sind die berechneten m/z Verhältnisse angegeben.

	L = ino		L = tmci	
	m/z	%	m/z	%
[L·H] <sup>+</sup>			223.3 (223.1)	74
[L·Na] <sup>+</sup>	203.1 (203.1)	40		
[La(L) <sub>2</sub> H <sub>1</sub> ] <sup>2+</sup>	249.2 (250.0)	100	291.4 (292.1)	41
[La(L) <sub>2</sub> H <sub>1</sub> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>			644.3 (644.1)	23
[La(L) <sub>2</sub> (HCOO)] <sup>2+</sup>	272.2 (273.0)	52		
[La(L)(HCOO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	409.2 (409.0)	93		
[La(L) <sub>3</sub> H <sub>1</sub> ] <sup>2+</sup>	339.4 (340.1)	83	402.3 (403.1)	89
[La(L) <sub>3</sub> H <sub>1</sub> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>			866.4 (866.2)	25
[La(L) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)H <sub>1</sub> ] <sup>2+</sup>			411.4 (412.1)	33
[La(L) <sub>4</sub> ] <sup>3+</sup>	286.8 (287.4)	20	342.8 (343.5)	63
[La(L) <sub>4</sub> H <sub>1</sub> ] <sup>2+</sup>	429.3 (430.1)	63	513.5 (514.2)	100

Zur Vollständigkeit sind in Tabelle 2.47 die massenspektrometrisch ermittelten Spezies der Reaktionsprodukte von NdCl<sub>3</sub> / ino und Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / ino angegeben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mithilfe der Massenspektrometrie eine Ermittlung der Teilchenverteilung in Lösung prinzipiell möglich ist, jedoch weiterführende Messungen mit Ansätzen unterschiedlicher Stöchiometrie und bekannter Konzentrationen erfordert. Des Weiteren sollten die ermittelten Daten durch zusätzliche Methoden wie gekoppelte MS/MS und NMR-Spektroskopie untermauert werden, um messbedingte Fragmentierungs- und Adduktionsreaktionen auszuschließen.

Tabelle 2.47: Detektierte Teilchen in Massenspektren der kristallinen Reaktionsprodukte aus NdCl<sub>3</sub> / ino und Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / ino bei einer Konusspannung von 20 V. In Klammern sind die berechneten m/z Verhältnisse angegeben.

	Ln = Nd      L = ino Gegenion: Cl <sup>-</sup> m/z	%	Ln = Eu      L = ino Gegenion: NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> m/z	%
[L·H] <sup>+</sup>	181.4 (181.1)	94	181.1 (181.1)	25
[L·Na] <sup>+</sup>	203.3 (203.1)	51	203.2 (203.1)	81
[Ln(L)(HCOO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>			423.2 (423.0)	<b>100</b>
[Ln(L)(HCOO)(NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>			440.3 (440.0)	25
[Ln(L)(HCOO) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>			441.3 (441.0)	22
[Ln(L) <sub>2</sub> H <sub>-1</sub> ] <sup>2+</sup>	250.7 (251.0)	53	256.2 (257.0)	67
[Ln(L) <sub>2</sub> (HCOO)] <sup>2+</sup>			279.2 (280.0)	42
[Ln(L) <sub>2</sub> H <sub>-1</sub> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>			574.3 (574.0)	27
[Ln(L) <sub>2</sub> Cl] <sup>2+</sup>	269.8 (270.5)	24		
[Ln(L) <sub>3</sub> H <sub>-1</sub> ] <sup>2+</sup>	341.0 (341.6)	<b>100</b>	346.5 (347.1)	82
[Ln(L) <sub>3</sub> H <sub>-1</sub> Cl] <sup>+</sup>	716.3 (716.1)	39		
[Ln(L) <sub>4</sub> ] <sup>3+</sup>	288.3 (289.1)	24		
[Ln(L) <sub>4</sub> H <sub>-1</sub> ] <sup>2+</sup>	430.9 (431.6)	74	436.3 (437.1)	30

## 2.2.14. Syntheseversuche von Bismut(III) und Kupfer(II) Komplexen

Weitere Versuche, Komplexverbindungen von *cis*-Inosit und tmci darzustellen, führten lediglich zu nicht eindeutig charakterisierbaren Produkten. An dieser Stelle werden die bisherigen Syntheseversuche mit den Metallen Bismut(III) und Kupfer(II) zusammengefasst.

Die literaturbekannte Bismut(III)-taci Verbindung<sup>[100]</sup> lässt für ino und seine Derivate die Bildung eines 3:2 Komplexes mit Bismut(III) erwarten, der eine ähnliche Koordinationsgeometrie wie die vorgestellten Blei(II)komplexe (siehe Kapitel 2.2.4.) aufweisen sollte.

Die Ansätze wurden mit  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  oder  $\text{BiCl}_3$  und dem Ligand im Verhältnis 3:2 durchgeführt. Für die Ansätze mit ino wurde als Lösemittel entweder Wasser oder Methanol verwendet. Bei Zugabe einer Base wurde immer die Bildung von schwerlöslichen, weißen Niederschlägen beobachtet, deren CHN-Analysen auf das Vorliegen einer oder mehrerer Bismutkomplexe hindeuten.

Mit dem Liganden tmci wurden ebenfalls Synthesen mit anderthalbfachem Überschuss an  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  oder  $\text{BiCl}_3$  durchgeführt. Als Lösemittel dienten Wasser oder Acetonitril. Bei den Ansätzen mit tmci wurden bereits ohne Basenzugabe schwerlösliche Niederschläge erhalten, deren Elementaranalysen zumindest eine Komplexbildung nahelegt. Das Massenspektrum eines Syntheseprodukts aus  $\text{BiCl}_3$  und tmci in ACN zeigt Signale mehrerer Bi-tmci Komplexe unterschiedlicher Stöchiometrie. Es ist wahrscheinlich, dass ino und tmci 3:2 Verbindungen mit Bismut(III) bilden, die erhaltenen Niederschläge konnten jedoch nicht zweifelsfrei charakterisiert werden und erschweren die Einkristallzüchtung erheblich.

Die Syntheseversuche eines Kupferkomplexes mit ino erfolgten in wässrigen Lösungen im Verhältnis 1:2. Bei Zugabe einer Base bildeten sich zwischen pH-Werten von etwa 5 bis 10 hellgrüne Niederschläge, die sich bei weiterer pH-Erhöhung wieder auflösten. Kristallisierungsansätze mit verschiedenen Alkalilaugen in unterschiedlichen Lösemittelgemischen blieben erfolglos. Man beobachtete hingegen nach einigen Tagen die Bildung eines roten Niederschlags, der auf eine Reduktion des Cu(II) unter Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  hinweist. Obwohl *cis*-Inosit im Gegensatz zu reduzierenden Zuckern keine offenkettige Form mit einer Aldehydfunktion ausbildet, ist eine Oxidation des Liganden mit Cu(II) denkbar. Durch die Charakterisierung des

Mangankomplexes in Kapitel 2.2.7. und die cyclovoltammetrischen Untersuchungen in Kapitel 2.1.7. wurde bereits gezeigt, dass *cis*-Inosit oxidationsempfindlich ist.

Versuche zur Synthese eines Kupfer-tmci Komplexes wurden in Methanol und Acetonitril durchgeführt. Bei keinem Syntheseansatz wurde die Bildung eines roten Niederschlags wie bei der Reaktion mit ino beobachtet. Aus einer methanolischen Lösung von CuCl<sub>2</sub> und tmci konnte durch Zugabe von Triethylamin ein dunkelgrüner Feststoff gefällt werden, dessen Elementaranalyse auf ein Cu/tmci Verhältnis von 3:2 hindeutet. Im Massenspektrum zeigten sich mehrere Signale von Cu-tmci Komplexen unterschiedlicher Stöchiometrie. Keiner der weiteren Versuche führte zur Isolierung eines Kupferkomplexes definierter Zusammensetzung.

## **2.3. Zusammenfassende Diskussion**

### **2.3.1. Komplexbildende Eigenschaften von *cis*-Inosit und Derivaten**

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass *cis*-Inosit und das Derivat tmci mit dem O<sub>3</sub>-Donorsatz gut zur Bildung von 1:2 Komplexen mit kleinen, hochgeladenen Metallkationen geeignet sind. Daneben können diese Chelatoren auch Metallzentren, die nach dem HSAB-Prinzip als eher weich eingestuft sind, unter Bildung von Biskomplexen koordinieren. Mit Eisen(III), Kobalt(II) und Nickel(II) wurden Verbindungen erhalten, in denen keine oder nur eine einfache Deprotonierung der Alkoholfunktionen vorliegt.

Einige von Hancock et al. aufgestellten, auf molecular-modeling Berechnungen<sup>[13]</sup> beruhenden Voraussagen der komplexbildenden Eigenschaften von ino konnten in dieser Arbeit experimentell bestätigt werden:

Metallionen mit einem Radius bis 0.8 Å binden b vorzugsweise über die triaxiale Nische unter Bildung von oktaedrischen 1:2 Komplexen mit nahezu idealer Koordinationsgeometrie. Die bis-triaxiale Bindung des Kobalt(II)ions mit einem Ionenradius von 0.745 Å im high-spin Zustand untermauert den berechneten Grenzwert von 0.8 Å.

Ausnahmen bilden die achtkernige Niob(V)-ino Verbindung, in dem ino komplexere Koordinationsmodi aufweist und der Komplex  $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_4)]^{2+}$ , bei dem ein Molybdän(VI) über das ax-eq-ax Muster gebunden ist.

Metallionen mit einem Radius größer 0.8 Å sollten laut den Berechnungen über den side-on Modus komplexiert werden, dieses Verhalten wurde im Fall der Blei(II)komplexe mit ino und tmci beobachtet. Ausnahmen von dieser Regel stellen die Verbindungen der Lanthanide dar, wie der 1:4 Komplex des Neodym mit tmci zeigt. Auch die Koordination der in einigen Strukturen eingebauten schwereren Alkalimetallionen kann trotz ihrer großen Ionenradien über den triaxialen Modus erfolgen.

In Übereinstimmung mit den Berechnungen für die Repulsion zwischen den Wasserstoffatomen der bindenden Liganddonoren in oktaedrischen 1:2 Komplexen werden die koordinierenden Donorfunktionen von ino und tmci durch Bindung an Metallzentren mit einem Radius über 0.6 Å nicht notwendigerweise deprotoniert. Der pH-Wert des Mediums und die acidifizierende Wirkung des Metallions zeigen hier den größeren Einfluß auf den Deprotonierungsgrad.

Die Liganden tmci und tpci sind für die Komplexsynthese in aprotisch/polaren Lösemitteln wie Acetonitril geeignet. Man kann annehmen, dass sie die Ladung der Metallzentrum effektiv abschirmen und die Stabilität der Komplexe in aprotischen und unpolaren Lösemitteln erhöhen. Durch die Verwendung von Acetonitril bei der Komplexsynthese können Kondensationsreaktionen und das Ausfallen unlöslicher Metallhydroxide eingeschränkt werden, was sich positiv auf die Komplexbildung sowie die Kristallzüchtung auswirkt.

Anhand des Blei(II)-Komplexes von tmci konnte gezeigt werden, dass die Methylierung der äquatorialen Donoratome nicht ausreicht um eine side-on Koordination an Metallzentren zu unterbinden. Auch in der Struktur der Vanadium(V)-tmci Verbindung wurden koordinative Wechselwirkungen zwischen Vanadiumzentrum und dem Methoxysauerstoffdonor beobachtet. Für eine effektive Blockierung dieser Koordinationsstellen sollten sterisch anspruchsvollere Reste, eventuell mit elektronenziehenden Gruppen zur Erniedrigung der Nucleophilie, eingeführt werden.

Der Ligand tmci weist in Bezug auf seine strukturellen und koordinativen Eigenschaften Ähnlichkeit mit dem taci Derivat taino auf, dessen Stickstoffdonoren aufgrund sterischer Hinderung und herabgesetzter Basizität nicht an Metallzentren binden.

### 2.3.1.1. Verzerrung des Ligandgerüstes

Die Starrheit des Ligandgerüstes ist ein besonderes Merkmal des cyclohexanbasierten Liganden ino und seiner Derivate. Die Fähigkeit, sich in gewissem Maße an die strukturellen Anforderungen des Metallzentrum anzupassen, hat Einfluss auf die Stabilität der gebildeten Komplexe. Bei einer vorgegebenen Konformation stellt die Verzerrung der triaxial am Cyclohexanring positionierten Alkoholsubstituenten die wichtigste Möglichkeit der Anpassung für diese Liganden dar. Sie wurde in den untersuchten Strukturen anhand des Aufweitungswinkels  $\varphi$  beschrieben.

Bereits im Festkörper des freien Liganden tmci beobachtet man erhebliche Unterschiede in den individuellen Winkeln, sie liegen zwischen  $91.9^\circ$  und  $101.9^\circ$ . Dies zeigt, dass bereits eine relativ starke Verzerrung durch den Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen und Packungseffekten in der Struktur erreicht werden kann. In den Komplexen von ino und tmci mit triaxialem Koordinationsmuster treten Winkel im Bereich von  $\varphi = 102.5^\circ$  ( $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]\text{NO}_3$ ) und  $93.9^\circ$  ( $[\text{Fe}(\text{tmci})\text{Cl}_3]$ ) auf. Auch bei der side-on Koordination der Blei(II)-Zentren werden recht große Winkel bis  $100.4^\circ$  beobachtet. Die unterschiedlichen  $\varphi$  Werte im Festkörper des partiell deprotonierten Co-ino Komplexes deuten daraufhin, dass eine Deprotonierung der Donorgruppe den Aufweitungswinkel vergrößern kann. Dies könnte durch den höheren Platzanspruch der nicht bindenden Elektronenpaare und der damit verbundenen, stärkeren elektrischen Repulsion zwischen den axial angeordneten Sauerstoffatomen erklärt werden. Für eine definitive Aussage reicht die Anzahl der untersuchten Komplexe jedoch noch nicht aus.

Aufweitungswinkel von über  $102^\circ$  wurden nicht beobachtet, es ist weiterhin unwahrscheinlich, dass große Aufweitungen simultan von allen drei Alkoholfunktionen eines Liganden ausgebildet werden, da dies zu einer erhöhten Ringspannung im Ligandgrundgerüst führt.

Ein direkter Zusammenhang zwischen der Ionengröße des Metallzentrums und der durchschnittlichen Aufweitung im Liganden erscheint zwar plausibel, konnte jedoch nur tendenziell nachgewiesen werden, da die Verzerrung der Donorgruppen in den verschiedenen Strukturen zu stark durch Wasserstoffbrückenbindungen und Packungseffekte beeinflusst wird. Der Vergleich zwischen den acht  $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{M}^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Komplexen, in denen nahezu identische strukturelle

Voraussetzungen vorliegen, lässt zumindest eine grundlegende Abhängigkeit der Verzerrung von der Ionengröße erkennen. In Abbildung 2.67 sind die in den isostrukturellen Komplexen gemessenen, mittleren Aufweitungswinkel  $\bar{\varphi}$  gegen den Ionenradius  $I_{\text{eff}}^{[53]}$  der Metalle (M) aufgetragen. Es zeigt sich zwar, wie zu erwarten, eine Zunahme der Aufweitung mit steigendem Ionenradius, für einen einfachen Zusammenhang treten jedoch zu starke Abweichungen auf, die bisher nicht erklärt werden können.

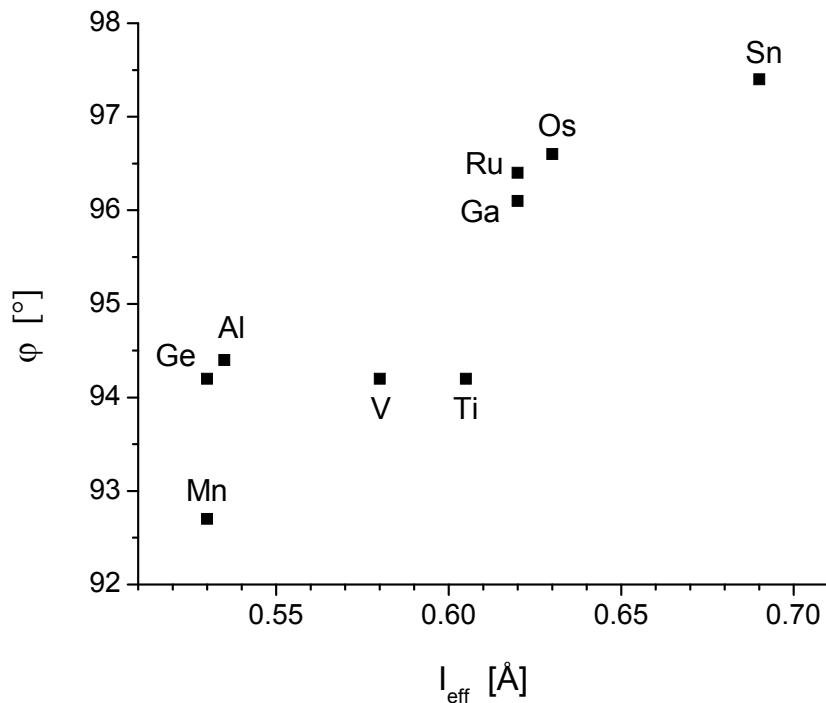


Abbildung 2.67: Auftragung der gemittelten Aufweitungswinkel  $\bar{\varphi}$  [ $^\circ$ ] in den Festkörperstrukturen von  $[K_2(\text{ino})_2][M^{(2x-2)}(\text{inoH}_{-x})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gegen den Ionenradius<sup>[53]</sup>  $I$  der Metallzentren M [ $\text{\AA}$ ] (vgl. Kapitel 2.2.2.2.). Zur Berechnung der Mittelwerte für Aluminium und Gallium wurden für eine bessere Vergleichbarkeit nur die deprotonierten Donorgruppen berücksichtigt.

### 2.3.2. Koordinationsverbindungen von *cis*-Inositol und tmci im Festkörper

Aufgrund der für die Größe der Liganden relativ hohen Anzahl funktioneller Gruppen werden die untersuchten Kristallstrukturen der Komplexe häufig durch Netzwerke von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Besonders in den Verbindungen von ino werden dreidimensionale Verknüpfungen der Moleküle über H-Brücken

beobachtet. In Verbindungen des tmci können auch die Ethersauerstoffatome als Akzeptoren fungieren.

Ein besonderes Merkmal zeigt sich bei den Strukturen der anionischen Komplexe, die durch mehrfache Deprotonierung der Liganden erhalten werden. Hier beobachtet man zusätzlich die Koordination der zum Ladungsausgleich benötigten Alkalimetallgegenionen durch die Liganden ino oder tmci, sodass weitere Metallzentren in die Struktur eingebunden werden und heteronukleare Komplexe entstehen. Der Ligand ino zeigt dabei ein breites Spektrum an mono- und bidentaten Koordinationsmustern und begünstigt die Bildung polynuklearer Verbindungen besonders, da er bis zu sechsfach deprotoniert werden kann. Die im Festkörper dicht nebeneinander auftretenden positiven Ladungen können so neutralisiert werden, was zu einer homogeneren Ladungsverteilung im Festkörper führt. Diese Eigenschaften zeigten sich bei den Clustern  $K_5[Fe_6O(ino_6H_{-21})]$ <sup>[29]</sup> und  $Cs_3[Nb_4O_7(inoH_{-3})_3]$  sowie in den supramolekularen Festkörperstrukturen von  $Pb_3(inoH_{-3})_2$  und  $K_2[Mn(inoH_{-3})_2Mn_2(ox)_2]$ . In einigen Strukturen treten aufgrund der engmaschigen Verknüpfung recht kurze Metall-Metall Abstände auf.

Beim Ligand tmci ist diese Eigenschaft weniger ausgeprägt, eine starke Verknüpfung der einzelnen Komplexmoleküle im Festkörper wird durch die Methylierung der äquatorial positionierten Donorgruppen eingeschränkt.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Verwendete Chemikalien, Analytik

In der Regel wurden handelsübliche Chemikalien der Firmen Merck, Fluka, Aldrich und der ChemPur GmbH verwendet und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Als wasserfreie Lösungsmittel wurde Methanol über Molsieb von Acros Organics und DMSO über Molsieb von Fluka benutzt. Der Ligand *cis*-Inosit wurde von Herrn Anton Zaschka an der Universität des Saarlandes nach bekannter Synthesevorschrift<sup>[7]</sup> hergestellt. Die Ionenaustauscherharze DOWEX® 1X4 und DOWEX® 50 WX2-200 wurden von Fluka bzw. Alfa Aesar bezogen.

**Datensätze für die Röntgenstrukturanalyse** wurden von Dr. Volker Huch am Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes an Diffraktometern STADI 4 und IPDS der Firma Stoe sowie an einem Bruker XA Apex, Nonius Kappa CCD aufgenommen. Weitere Messungen wurden von Dr. Iris Oppel am Institut für Analytische Chemie der Ruhr-Universität in Bochum durchgeführt.

**Kristallstrukturbestimmungen** wurden von Christian Neis, Dr. Stefan Stucky, Dr. Volker Huch und Dr. Iris Oppel durchgeführt. Zur Strukturlösung wurde das Programm SHELXS97<sup>[101]</sup> und zur Verfeinerung SHELXL97<sup>[102]</sup> verwendet.

**Elementaranalysen** (C,H,N) wurden von Herrn Anton Zaschka an einem vario EL Elementaranalysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH im Arbeitskreis für Instrumentelle Analytik und Bioanalytik an der Universität des Saarlandes durchgeführt.

**UV/Vis-Spektren** wurden an einem Uvikon 940/941 Spektrometer der Firma Kontron Instruments bei 25°C in Quarzküvetten mit 1 cm Kantenlänge und an einem TIDAS UV-NIR/100-1 Spektrometer der Firma J&M unter Verwendung einer Tauchsonde der Firma HELLMA mit 1 cm Strahlengang aufgenommen.

**ESI-Massenspektren** wurden von Dr. Mathias Großer von der Firma magrochem auf einer Waters-LC/MS-Anlage, bestehend aus ZQ4000-ESI-Massenspektrometer (Single-Quadrupol), binärer Waters1525-HPLC-Pumpe, Waters2487-UV/VIS-Detektor, PAL-CTC-Autosampler und Waters In-Line Degasser AF, aufgenommen. Es wurden folgende HPLC-Lösungsmittel als Eluenten eingesetzt: Ameisensäure 0.1% in Acetonitril (Chromanorm von VWR) und Ameisensäure 0.1% in Wasser (Millipore). Die Massen wurden mit Hilfe einer Flow-Injection-Methode, also ohne Säule, unter folgenden Meßbedingungen detektiert: Injiziertes Probenvolumen: 100 µl (Probenschleife), Konusspannung: 10 V, 20 V, 40 V bzw. 60 V, Kapillarspannung: 3.00 kV, Extraktorspannung: 5 V, RF-Lens: 0.1, Fluss 0.1 ml/min. Die

aufgenommenen Massenspektren wurden mit dem Programm MassLynx 4.0 SP1 von Waters ausgewertet.

**NMR-Spektren** wurden mit einem Avance Ultrashield 400 Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die Meßfrequenz betrug für  $^1\text{H}$ -Spektren 400.13 MHz und 100.6 MHz für  $^{13}\text{C}$ -Spektren. Für Probelösungen in  $\text{D}_2\text{O}$  sind die chemischen Verschiebungen relativ zum internen Standard TMPS, für organische Lösungsmittel relativ zu TMS angegeben. Die Signalmultiplizitäten sind folgendermaßen abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, bs = breites Singulett, sh = Signalhaufen, m = Multiplett. Sofern nicht anders angegeben wurden die Spektren bei 21°C aufgenommen. Beim Einstellen anderer Meßtemperaturen wurde die interne Temperaturanzeige des Spektrometers benutzt und keine Kalibrierung durchgeführt. Daher sind Abweichungen der tatsächlichen Probetemperatur von einigen Grad möglich.

**Magnetische Suszeptibilitäten** paramagnetischer Substanzen wurden NMR-spektroskopisch nach der Methode von Evans<sup>[58-60]</sup> bestimmt. Dazu wurde eine 30 mM Lösung der Probe in einem  $\text{D}_2\text{O}/\text{tert}$ -Butanol (3%) Lösungsmittelgemisch hergestellt und in ein Kapillarröhrchen (1.2 x 100 mm) gefüllt. Die Kapillare wurde in ein NMR-Röhrchen, ebenfalls gefüllt mit  $\text{D}_2\text{O}/\text{tert}$ -Butanol (3%) als externen Standard, gegeben. Die magnetische Suszeptibilität der Probe wird nach Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -Spektrums aus der Differenz der chemischen Verschiebung des Protonensignals von *tert*-Butanol berechnet.

**Cyclovoltammetrische Messungen** wurden in einer BAS C2 Messzelle ausgerüstet mit einem BAS 100B/W 2 Potentiostat sowie an einem 797 VA Computrace der Firma Metrohm durchgeführt. Als Referenz diente eine Ag/AgCl Elektrode deren Potential gegen das Redoxpaar  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  bestimmt wurde<sup>[103]</sup>. Als Ableitelektrode diente ein Platindraht oder Platinstift, als Arbeitselektrode wurden eine Goldelektrode sowie eine Quecksilbertropfelektrode verwendet. Der pH-Wert der Probelösungen wurde mit einem Metrohm 713 pH-Meter und einer 6.0232.100 Glaselektrode mit interner Ag/AgCl Referenz von Metrohm gemessen. Die Glaselektrode wurde zuvor über Dreipunktskalibrierung mit Standardpuffern der Firma Fluka eingestellt.

**Diskontinuierliche, potentiometrische Titrationen** wurden in thermostatisierten Meßgefäßen bei 25°C durchgeführt. Jeder Punkt der Titrationskurve wurde in einer separaten Meßzelle aufgenommen. Dazu wurden 10 ml der zu titrierenden Lösung mit einer Vollpipette eingefüllt und 0.1 M KOH-Maßlösung der Firma Merck mit einer zuvor kalibrierten Pipette zugegeben. Die Ionenstärke der Titrationslösung wurde mittels des Inertelektrolyten KCl auf 0.1 M eingestellt. Die Meßgefäße wurden mit Parafilm™ verschlossen. Der pH-Wert jeder Probe wurde nach entsprechender Equilibrierzeit mit einem pH-Meter 713 oder 780 und einer 6.0232.100 Glaselektrode mit interner Ag/AgCl Referenz gemessen (beides Metrohm AG). Das Potential der Glaselektrode wurde vor und nach der Messung durch Titration einer Säurelösung bekannter Konzentration bestimmt. Die Auswertung dieser Kalibriermessungen mit

dem Programm TITKURVE<sup>[104]</sup> lieferte das gemittelte Standardpotential  $E^\circ$  der Elektrode. Dabei lag die Elektrodendrift  $\Delta E^\circ$  bei allen ausgewerteten Titrationen unter 1 mV. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm HYPERQUAD<sup>[63]</sup>. Die Gleichgewichtskonstanten wurden als Konzentrationskonstanten berechnet, der pH-Wert wurde als  $-\log[H^+]$  und der Wert für die Autoprotolyse des Wasser als  $pK_W = 13.78$  für eine Ionenstärke  $I = 0.1 \text{ M}$  bei  $25^\circ\text{C}$  vorgegeben. Die Totalkonzentrationen an Metall, Ligand und Protonen sowie das aus den Kalibrier titrationen bestimmte, gemittelte Potential der Elektrode wurden im Programm als feste Werte eingesetzt. Aus einem vorgegebenen Teilchenmodell mit Gleichgewichtskonstanten wurde mit HYPERQUAD eine theoretische Titrationskurve errechnet und mit der experimentell ermittelten verglichen. Die Güte des Fits wird dabei durch den  $\sigma$  Wert beschrieben. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten erfolgte somit aus der angenäherten Titrationskurve, die angegebenen Standardabweichungen sind dabei mindestens dreimal so groß wie die vom Programm angegebenen.

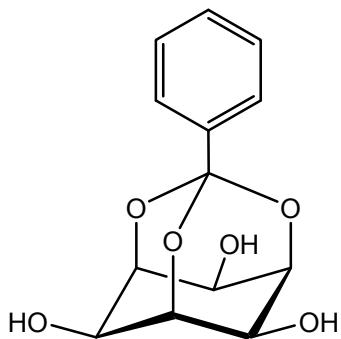
### **Verwendung der Ionenaustauscherharze**

**Kationenaustauscherharz** DOWEX® 50 WX2 wurde zur Reinigung der Liganden 24 h in Wasser gequellt und in eine 50 cm lange Chromatographiesäule von 3 cm Durchmesser gefüllt. Anschließend wurde das Harz mit 500 ml 6M Salzsäure gewaschen und danach mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Eluats gespült. Das Harz wurde mit 300 ml 30%iger Calciumchloridlösung konditioniert und gründlich mit Wasser gewaschen. Der zu reinigende Ligand wurde in einem möglichst geringem Volumen an Wasser gelöst, auf die Säule gegeben und langsam mit Wasser eluiert. Nach jeder Trennung wurde mit 500 ml 6M Salzsäure gespült und bis zur neutralen Reaktion des Eluats mit Wasser gewaschen.

**Anionenaustauscherharz** DOWEX® 1X4, 50-100 mesh wurde zur Deprotonierung von taci-Hydrochlorid 24 h in Wasser gequellt und in eine 20 cm lange Chromatographiesäule von 2 cm Durchmesser gefüllt. Danach wurde das Harz mit 500 ml Wasser gespült, mit 300 ml 0.5 M Natronlauge konditioniert und bis zur neutralen Reaktion des Eluats mit Wasser gespült. Nach Aufgeben von taci-Hydrochlorid wurde mit Wasser eluiert und die basisch reagierende Fraktion gesammelt. Nach Verwendung der Säule wurde das Harz zur Aufbewahrung mit 500 ml 0.5 M Salzsäure gespült und mit 1 l Wasser gewaschen. Vor der weiteren Verwendung wurde die Säule wieder mit Natronlauge konditioniert.

## 3.2. Synthese der organischen Verbindungen

### 3.2.1. *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat (1)



500 mg (2.77 mmol) *cis*-Inositol wurden unter Stickstoffatmosphäre in 35 ml wasserfreiem Methanol suspendiert. Unter Rühren wurden zunächst 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure und anschließend 0.8 ml (4.71 mmol) Trimethylorthobenzoat zugegeben. Nach 2 Stunden fiel ein voluminöser Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 15 Stunden gerührt und dann durch Zugabe von festem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  neutralisiert. Der voluminöse Niederschlag wurde vom festen  $\text{K}_2\text{CO}_3$  abdekantiert. Das Methanol wurde entfernt, der verbleibende weiße Feststoff in 50 ml Ether suspendiert und 20 min gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Ether gewaschen. Nach Trocknen am Hochvakuum erhielt man das Rohprodukt als weißen Feststoff.

Ausbeute: 633 mg (roh) (= 90% d. Th.)

Nach Umkristallisation aus einem Wasser/Methanol-Gemisch konnten Einkristalle des Semihydrats von *cis*-Inositol-1,3,5-orthobenzoat erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.93 (m,  $\text{OCH}_{\text{ax}}$ , 3H), 4.32 (m,  $\text{OCH}_{\text{eq}}$ , 3H), 7.50 (m, arom. H, 3 H), 7.75 (d, arom. H, 2 H)

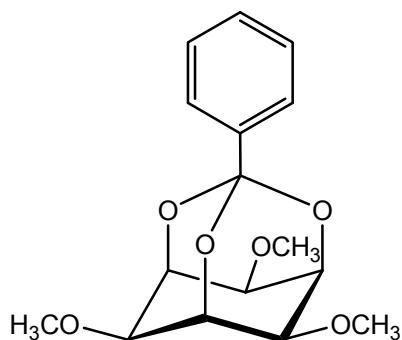
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 65.9 ( $\text{CH}_{\text{ax}}$ ), 79.6 ( $\text{CH}_{\text{eq}}$ ), 110.9 ( $\text{CO}_3$ ), 127.9, 131.2, 133.0, 139.8 (arom. C)

Elementaranalyse für *cis*-Inositol-1,3,5-orthobenzoat·0.5 $\text{H}_2\text{O}$ :

( $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_{6.5}$ , M = 275.25 g/mol):

% berechnet	C: 56.73	H: 5.49
% gefunden	C: 56.84	H: 5.23

### 3.2.2. Tri-O-methyl-*cis*-inosit-1,3,5-orthobenzoat (2)



3.2 g (57.0 mmol) KOH wurde 10 min in 10 ml wasserfreiem DMSO gerührt. Zu dieser Suspension gab man zuerst 1.28 g (4.82 mmol) *cis*-Inositol-1,3,5-orthobenzoat und direkt danach unter Eisbad-Kühlung 1.78 ml (28.6 mmol) Methyliodid<sup>a</sup>. Nach 90 min Rühren bei RT wurde das Reaktionsgemisch mit 10 ml NH<sub>3</sub>-Lösung versetzt und über Nacht offen röhren gelassen. Die Suspension wurde in 50 ml Wasser gegeben und das Produkt 3 mal mit je 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phasen wurden 4 mal mit je 30 ml Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und am Vakuum zur Trockne eingedampft. Nach Trocknen am HV erhielt man das Produkt als weißen Feststoff.  
Ausbeute: 996 mg (= 67% d.Th.)

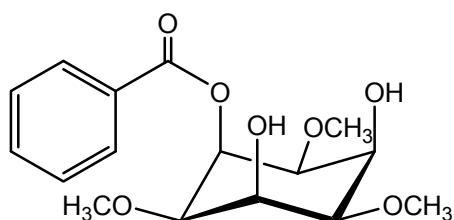
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 3.13 (m, H<sub>3</sub>CO-CH<sub>ax</sub>, 3H), 3.54 (s, CH<sub>3</sub>, 9H), 4.60 (m, PhCO-CH<sub>eq</sub>, 3H), 7.31 (m, arom. H, 3H), 7.71 (m, arom. H, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 56.8 (CH<sub>3</sub>), 70.9 (PhCOC), 72.7 (H<sub>3</sub>CO-C), 107.9 (PhC<sub>quart</sub>), 125.5, 127.7, 129.2, 137.6 (aromat. C)

Elementaranalyse für tri-O-methyl-*cis*-Inositol-1,3,5-orthobenzoat·0.6H<sub>2</sub>O:  
(C<sub>16</sub>H<sub>21.3</sub>O<sub>6.6</sub>, M = 320.34 g/mol):

% berechnet	C: 59.99	H: 6.71
% gefunden	C: 59.77	H: 6.14

### 3.2.3. 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit-2-benzoat (4)



900 mg (2.92 mmol) Tri-O-methyl-*cis*-inositol-1,3,5-orthobenzoat wurden in einem Gemisch aus 5 ml Wasser und 10 ml TFA 5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die flüchtige Säure im Vakuum entfernt. Nach Trocknen am HV blieb ein bräunliches Öl zurück, aus dem mit Ether ein weißer Feststoff gefällt wurde. Nach Absaugen,

Waschen mit Ether und Trocknen am HV erhielt man 1,3,5-tri-O-methyl-*cis*-inositol-2-benzoat als weißen Feststoff.

<sup>a</sup> Aufgrund der hohen Toxizität von Methyliodid muß die Synthese unter einem Abzug durchgeführt werden!

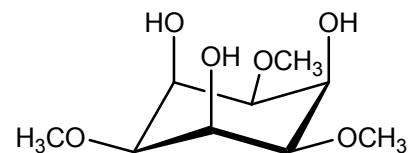
Ausbeute: 834 mg (= 87% d. Th.)

<sup>1</sup> H-NMR (D <sub>2</sub> O):	$\delta$ [ppm] = 3.38 (t, CH <sub>ax</sub> , 1H, J = 3 Hz), 3.44 (s, CH <sub>3</sub> , 6H), 3.52 (s, CH <sub>3</sub> , 3H), 3.58 (m, CH <sub>ax</sub> , 2H), 4.51 (m, CH <sub>eq</sub> , 2H), 6.12 (m, CH <sub>eq</sub> , 1H), 7.53 (t, arom. H, 2H, J = 8 Hz), 7.67 (t, arom. H, 1H, J = 8 Hz), 8.00 (d, arom. H, 2H, J = 8 Hz)
<sup>13</sup> C-NMR (D <sub>2</sub> O):	$\delta$ [ppm] = 58.8, 59.5 (CH <sub>3</sub> ), 71.7, 71.8 (H <sub>eq</sub> COH), 79.0, 79.2 (H <sub>ax</sub> C-OCH <sub>3</sub> ), 131.7, 131.8, 132.7, 136.9 (arom. C) 171.1 (PhCO)

Elementaranalyse für 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit-2-benzoat:  
(C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>, M = 326.34 g/mol):

% berechnet	C: 58.89	H: 6.79
% gefunden	C: 58.42	H: 6.77

### 3.2.4. 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit, tmci (6)



800 mg (2.45 mmol) 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit-2-benzoat wurden 6 Tage in 30 ml NH<sub>3</sub>-Lösung gerührt. Nach Eindampfen wurde der Rückstand in möglichst wenig Wasser aufgenommen und auf eine mit Ca<sup>2+</sup> beladene Kationenaustauschersäule gegeben. Durch langsame Elution mit Wasser und Sammeln von etwa 50 ml-Faktionen erhielt man aromatische Nebenprodukte, unumgesetztes Edukt und nach Eluieren mit insgesamt ca. 300 ml Wasser tmci als getrennte Fraktion. Einengen am Rotationsverdampfer lieferte das Produkt als weißen Feststoff.

Ausbeute: 338 mg (= 62% d. Th.)

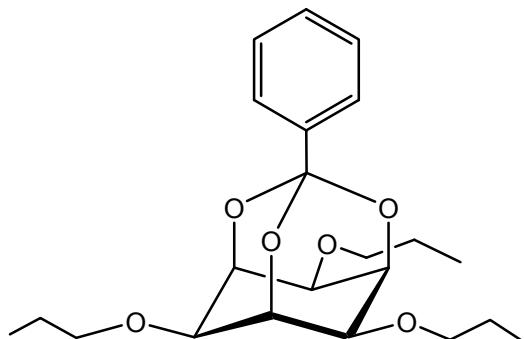
Ausbeute von tmci bezogen auf *cis*-Inositol: 32% d. Th.

<sup>1</sup> H-NMR (D <sub>2</sub> O):	$\delta$ [ppm] = 3.28 (m, CH <sub>ax</sub> , 3H), 3.46 (s, CH <sub>3</sub> , 9H), 4.46 (m, CH <sub>eq</sub> , 3H)
<sup>13</sup> C-NMR (D <sub>2</sub> O):	$\delta$ [ppm] = 58.8 (CH <sub>3</sub> ), 71.2 (CH <sub>eq</sub> ), 79.7 (CH <sub>ax</sub> )

Elementaranalyse für tmci:  
(C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, M = 222.24 g/mol):

% berechnet	C: 48.64	H: 8.16
% gefunden	C: 48.52	H: 8.12

### 3.2.5. Tri-O-propyl-*cis*-inosit-1,3,5-orthobenzoat (3)



2.0 g (35.6 mmol) KOH wurden in 20 ml wasserfreiem DMSO 10 min gerührt. Zu dieser Suspension wurden 500 mg (1.87 mmol) *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat und direkt danach 4 ml (54 mmol) Propyliodid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 6 Stunden bei 60°C und 10 Stunden bei RT gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wurde eine weitere Stunde gerührt. Das Produkt wurde mit 3 x 50 ml

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phasen wurden 4 mal mit je 30 ml Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Nach Trocknen am HV erhielt man als Rohprodukt ein gelbliches Öl. Umkristallisation aus Methanol lieferte das Produkt als farblose Kristalle.

Ausbeute: 308 mg (= 42% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.97 (t,  $\text{CH}_3$ , 9H,  $J = 7$  Hz), 1.70 (m,  $\text{CH}_2$ , 6H), 3.22 (m,  $\text{CH}_{\text{ax}}$ , 3H), 3.58 (t,  $\text{OCH}_2$ , 6H,  $J = 7$  Hz), 4.56 (m,  $\text{CH}_{\text{eq}}$ , 3H), 7.30 (m, arom. H, 3H), 7.70 (m, arom. H, 2H)

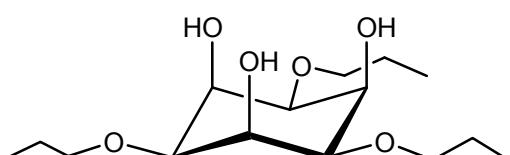
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 10.6 ( $\text{CH}_3$ ), 23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 70.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.5 ( $\text{CH}_{\text{ax}}$ ), 72.0 ( $\text{CH}_{\text{eq}}$ ), 107.9 ( $\text{PhC}_{\text{quart}}$ ), 125.6, 127.7, 129.1, 138.1 (arom. C)

Elementaranalyse für Tri-O-propyl-*cis*-inosit-1,3,5-orthobenzoat·0.25 $\text{H}_2\text{O}$ :

( $\text{C}_{22}\text{H}_{32.5}\text{O}_{6.25}$ , M = 396.99 g/mol):

% berechnet	C: 66.56	H: 8.25
% gefunden	C: 66.68	H: 8.00

### 3.2.6. 1,3,5-Tri-O-propyl-*cis*-inosit, tpci (7)



300 mg (0.98 mmol) Tri-O-propyl-*cis*-inosit-1,3,5-orthobenzoat wurde in einem Gemisch aus 5 ml Wasser und 10 ml Trifluoressigsäure 6 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die flüchtige Säure im Vakuum entfernt. Nach Trocknen am HV erhielt man

ein bräunliches Öl, das nicht isoliert, sondern direkt im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

Das Öl wurde in 15 ml NH<sub>3</sub>-Lösung 8 Tage gerührt. Nach Einengen bis zur Trockne wurde der Rückstand in möglichst wenig Wasser aufgenommen und auf eine mit Ca<sup>2+</sup> beladene Kationenaustauschersäule gegeben. Durch langsame Elution mit Wasser und Sammeln von 20 ml-Fraktionen erhielt man zunächst unumgesetztes 1,3,5-tri-O-propyl-*cis*-Inosit-2-benzoat **4**. Das Produkt tpci wurde nach Elution mit ca. 300 ml Wasser als getrennte Fraktion erhalten. Einengen am Rotationsverdampfer lieferte tpci als weißen Feststoff.

Ausbeute: 110 mg (= 56% d. Th.)

Ausbeute tpci bezogen auf *cis*-Inosit: 21% d. Th.

1,3,5-Tri-O-propyl-*cis*-inosit:

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 0.94 (t, CH<sub>3</sub>, 9H, J = 7 Hz), 1.64 (m, CH<sub>2</sub>, 6H), 3.40 (m, CH<sub>ax</sub>, 3H), 3.62 (t, OCH<sub>2</sub>, 6H, J = 7 Hz), 4.42 (m, CH<sub>eq</sub>, 3H)

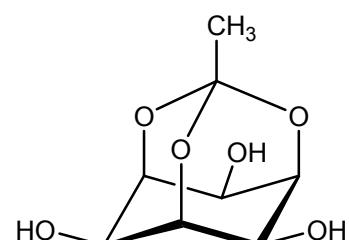
<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 12.6 (CH<sub>3</sub>), 25.0 (CH<sub>2</sub>), 72.4 (H<sub>eq</sub>COH), 73.5 (OCH<sub>2</sub>), 78.3 (H<sub>ax</sub>COC)

**1,3,5-Tri-O-propyl-*cis*-inosit-2-benzoat (5) (Nebenfraktion):**

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 0.83 (m, CH<sub>3</sub>, 6H), 0.96 (m, CH<sub>3</sub>, 3H), 1.52 (m, CH<sub>2</sub>, 4H), 1.67 (m, CH<sub>2</sub>, 2H), 3.49 (m, COCH<sub>ax</sub>, 1H), 3.59 – 3.68 (sh, OCH<sub>2</sub>, COCH<sub>ax</sub>, 8H), 4.43 (m, HOCH<sub>eq</sub>, 2H), 6.12 (m, OCOCH<sub>eq</sub>, 1H), 7.54 (m, arom. H, 2H), 7.69 (m, arom. H, 1H) 8.02 (m, arom. H, 2H)

Aufgrund der geringen Probemenge konnte kein ausreichend aufgelöstes <sup>13</sup>C-Spektrum aufgenommen werden, die Signale im <sup>1</sup>H-Spektrum wurden zum Teil durch Vergleich mit dem Spektrum von 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit-2-benzoat zugeordnet.

### 3.2.7. *cis*-Inosit-1,3,5-Orthoacetat



500 mg (2.77 mmol) *cis*-Inosit wurde unter Stickstoffatmosphäre in 35 ml wasserfreiem Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 2 Tropfen konzentrierter Salzsäure wurde 1.00 ml (7.95 mmol) Trimethylorthoacetat zugegeben. Sobald die Reaktionsmischung aufklarte, neutralisierte man durch Zugabe von festem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Nach Filtrieren wurde die Lösung auf etwa 20 ml eingeengt. Das Produkt kristallisierte bei 4°C aus.

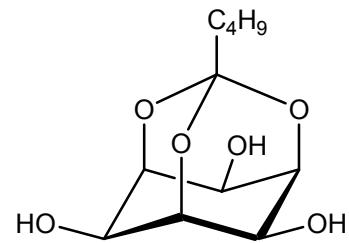
Ausbeute: 329 mg (= 58% d. Th.)

<sup>1</sup> H-NMR (D <sub>2</sub> O):	$\delta$ [ppm] = 1.46 (s, OCH <sub>3</sub> , 3H), 3.81 (m, CH <sub>ax</sub> , 3H), 4.13 (m, CH <sub>eq</sub> , 3H)
<sup>13</sup> C-NMR (D <sub>2</sub> O):	$\delta$ [ppm] = 27.1 (CH <sub>3</sub> ), 65.8 (CH <sub>ax</sub> ), 78.7 (CH <sub>eq</sub> ) 112.4 (CH <sub>3</sub> <b>C</b> <sub>quart</sub> )

Elementaranalyse für *cis*-Inosit-1,3,5-orthoacetat:  
(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, M = 204.18 g/mol):

% berechnet	C: 47.06	H: 5.92
% gefunden	C: 47.02	H: 5.79

### 3.2.8. *cis*-Inosit-1,3,5-orthopentanoat

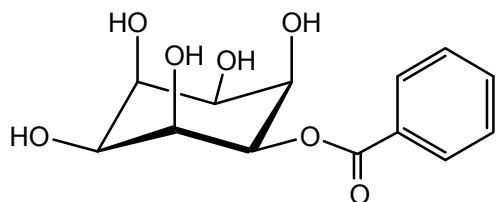


500 mg (2.77 mmol) *cis*-Inositol wurde mit zwei Spatelspitzen *p*-ToSOH·H<sub>2</sub>O unter Stickstoffatmosphäre in 20 ml wasserfreiem Methanol suspendiert. Nach Zutropfen von 600 µl (3.4 mmol) Trimethylorthoalaterat wurde durch Zugabe von festem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert sobald die Reaktionsmischung aufklarte. Nach Filtrieren und Einengen am Vakuum erhielt man ein Öl, aus dem man durch Kratzen an der Glaswand einen Feststoff fällen konnte. Nach Absaugen erhielt man das Rohprodukt, mit *p*-TosOH verunreinigtes *cis*-Inosit-1,3,5-Orthopentanoat als weißes Pulver.

Ausbeute: 519 mg (roh) (= 72 % d. Th.)

<sup>1</sup> H-NMR (in D <sub>2</sub> O):	$\delta$ [ppm] = 0.90 (t, CH <sub>3</sub> , 3H, J = 8 Hz), 1.34 (m, CH <sub>2</sub> , 2H), 1.46 (m, CH <sub>2</sub> , 2H), 1.72 (m, CH <sub>2</sub> , 2H), 3.82 (m, CH <sub>ax</sub> , 3H), 4.13 (m, CH <sub>eq</sub> , 3H)
<sup>13</sup> C-NMR (D <sub>2</sub> O):	$\delta$ [ppm] = 16.0 (CH <sub>3</sub> ), 24.7, 26.4, 40.1 (CH <sub>2</sub> ), 66.0 (CH <sub>ax</sub> ), 78.6 (CH <sub>eq</sub> ) 113.3 (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <b>C</b> <sub>quart</sub> )

### 3.2.9. *cis*-Inosit-benzoat (9)



1.0 g aktiviertes Molsiebpulver (4 Å), 50 mg (0.135 mmol) Tetrabutylammoniumiodid und 1.0 g CsOH·H<sub>2</sub>O (5.95 mmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 90 ml wasserfreiem ACN vorgelegt und 10 min gerührt. Nach Zugabe von 750 mg (2.82 mmol) *cis*-Inositol, 1,3,5-orthobenzoat wurde weitere 30 min gerührt und danach eine Lösung von 0.122 ml (1.41 mmol) Dibromethan in 50 ml ACN über 5 h langsam zugetropft. Nach 40 Stunden Rühren bei RT wurde der Feststoff abfiltriert und durch Zugabe von wenig Wasser gelöst. Nach langsamen Verdunsten des Lösemittels wurden Kristalle von *cis*-Inosit-benzoat erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (in D<sub>2</sub>O bei 5°C): δ [ppm] = 3.79 (s), 3.84 (s), 4.00 (s), 4.13 (m), 4.35 (s), 5.02 (s), 5.80 (s), 7.58 (m, arom. H), 7.70 (m, arom. H), 8.08 (d, arom. H), 8.17 (d, arom. H)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O bei 5°C): δ [ppm] = 70.3, 70.5, 70.6 (HC-OH), 74.5, 76.7 (HC-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 76.8 (HC-OH), 131.6, 131.9, 132.7, 132.8, 136.8, 136.9 (arom. C), 170.5, 171.4 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>quart</sub>)

Zur Zuordnung und Integration der Protonensignale siehe Kapitel 2.1.5.1. Zwei Resonanzen von Kohlenstoffatomen des Konformers 2 erscheinen isochron.

Elementaranalyse für *cis*-Inosit-benzoat·0.25H<sub>2</sub>O:

C<sub>13</sub>H<sub>16.5</sub>O<sub>16.25</sub>, M = 288.77 g/mol):

% berechnet	C: 54.15	H: 5.66
% gefunden	C: 54.07	H: 5.76

### 3.3. Synthese der Komplexverbindungen

Sofern nicht anders angegeben, wurden von den erhaltenen Kristallen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Aufgrund der geringen Probemengen musste bei einigen Verbindungen auf die Bestimmung der Ausbeute und auf weitere Charakterisierung verzichtet werden.

#### 3.3.1. $[K_2(\text{ino})_2][\text{Al}(\text{inoH}_{-2})(\text{inoH}_{-3})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

52 mg (0.14 mmol) Aluminiumnitrat-Nonahydrat und 100 mg (0.55 mmol) *cis*-Inosit wurden in 5 ml Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde durch tropfenweise Zugabe von 1M KOH auf 12 gebracht. Durch langsames Eindampfen der Lösung bei RT erhielt man nach mehreren Wochen farblose Kristalle von  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Al}(\text{inoH}_{-2})(\text{inoH}_{-3})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Elementaranalyse für  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Al}(\text{inoH}_{-2})(\text{inoH}_{-3})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .  
 $(C_{24}\text{H}_{53}\text{O}_{29}\text{K}_2\text{Al}, M = 910.84 \text{ g/mol})$ :

% berechnet	C: 31.68	H: 5.76
% gefunden	C: 31.74	H: 5.71

#### 3.3.2. $[K_2(\text{ino})_2][\text{Ga}(\text{inoH}_{-2})(\text{inoH}_{-3})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

70 mg (0.27 mmol) Galliumnitrat-Hydrat und 100 mg (0.55 mmol) *cis*-Inosit wurden unter Erhitzen in 8 ml Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde durch tropfenweise Zugabe von 1M KOH auf etwa 12 eingestellt. Nach Lösen von weiteren 100 mg (0.55 mmol) *cis*-Inosit ließ man die Lösung langsam eindampfen. Unterdessen gebildeter amorpher Niederschlag wurde immer wieder abfiltriert und man erhielt nach mehreren Wochen farblose Kristalle des Produkts.

Elementaranalyse für  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Ga}(\text{inoH}_{-2})(\text{inoH}_{-3})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .  
 $(C_{24}\text{H}_{51}\text{O}_{28}\text{K}_2\text{Ga}, M = 935.57 \text{ g/mol})$ :

% berechnet	C: 30.81	H: 5.50
% gefunden	C: 30.66	H: 4.99

### 3.3.3. $[K_2(ino)_2][Ge(inoH_{-3})_2] \cdot 4H_2O$

Einer Suspension von 200 mg (1.1 mmol) *cis*-Inosit in 20 ml wasserfreiem Methanol wurde unter Stickstoffatmosphäre 32 µl (0.28 mmol) Germanium(IV)chlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei 50°C gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand in 10 ml Wasser aufgenommen und der pH durch tropfenweise Zugabe von 1M KOH auf 12 gebracht. Beim langsamen Eindampfen der Lösung bei RT bildeten sich nach einer Woche farblose, in Wasser wenig lösliche Kristalle von  $[K_2(ino)_2][Ge(inoH_{-3})_2] \cdot 4H_2O$ .

Elementaranalyse für  $[Ge(inoH_{-3})_2][K_2(ino)_2] \cdot 4H_2O$   
(C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>O<sub>28</sub>K<sub>2</sub>Ge, M = 937.47 g/mol):

% berechnet	C: 30.75	H: 5.38
% gefunden	C: 30.69	H: 5.32

### 3.3.4. $[K_2(ino)_2][Sn(IV)(inoH_{-3})_2] \cdot 4H_2O$

97 mg (0.28 mmol) Zinn(IV)chlorid-Pentahydrat und 100 mg (0.55mmol) *cis*-Inosit wurden unter Erhitzen in 15 ml Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde durch tropfenweise Zugabe von 1M KOH auf etwa 12 eingestellt. Nach Lösen von weiteren 100 mg (0.55 mmol) *cis*-Inosit ließ man die Lösung langsam verdunsten und erhielt nach einer Woche farblose Kristalle von  $[K_2(ino)_2][Sn(inoH_{-3})_2] \cdot 4H_2O$ , die sich innerhalb einiger Monate unter der Mutterlauge zersetzen.

Elementaranalyse für  $[K_2(ino)_2][Sn(inoH_{-3})_2] \cdot 4H_2O$   
(C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>O<sub>28</sub>K<sub>2</sub>Sn, M = 983.54 g/mol):

% berechnet	C: 29.31	H: 5.12
% gefunden	C: 29.53	H: 4.90

### 3.3.5. $[K_2(ino)_2][Ti(IV)(inoH_{-3})_2] \cdot 4H_2O$

200 mg *cis*-Inosit (1.1 mmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 40 ml wasserfreiem MeOH suspendiert. Nach Zugabe von 81 µl (0.27 mmol) Titanisopropoxid klarte die Reaktionsmischung kurzzeitig auf und es bildete sich erneut ein Niederschlag. Die Suspension wurde 2 h unter Rückfluß gerührt und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde in 10 ml Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, und durch tropfenweise Zugabe von 1M KOH-Lösung ein pH-Wert von 12 eingestellt. Langsames Verdampfen bei RT lieferte nach

einigen Tagen das Produkt in Form von farblosen, in Wasser schlecht löslichen Kristallen.

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 3.63 (m, 3H), 3.68 (bs, 3H), 4.08 (sh, 6H)  
<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 70.9, 72.45, 76.4, 79.1

Elementaranalyse für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Ti(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O  
(C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>O<sub>28</sub>K<sub>2</sub>Ti, M = 912.70 g/mol):

% berechnet	C: 31.58	H: 5.52
% gefunden	C: 31.49	H: 5.39

### 3.3.6. [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Mn(IV)(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O

81 mg (0.45 mmol) *cis*-Inosit und 50 mg (0.89 mmol) KOH wurden in 8 ml Wasser gelöst. Dazu tropfte man unter Rühren eine Suspension von 40 mg (0.15 mmol) Mangan(III)acetat in 3 ml Methanol. Die leicht trübe, braunrote Lösung wurde 20 h bei 4°C aufbewahrt, wobei ein Farbwechsel zu tief orange-rot stattfand. Nach Filtrieren ließ man die Lösung langsam bei RT eindampfen, nach einigen Tagen bildeten sich tiefrote, schwerlösliche Kristalle von [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Mn(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O.

Elementaranalyse für [Mn(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>][K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>]·5H<sub>2</sub>O  
(C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>O<sub>29</sub>K<sub>2</sub>Mn, M = 937.79 g/mol):

% berechnet	C: 30.74	H: 5.59
% gefunden	C: 30.67	H: 5.59

### 3.3.7. [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Ru(IV)(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O

100 mg (0.55 mmol) *cis*-Inosit wurden mit 73 mg (0.28 mmol) Ruthenium(III)chlorid-Trihydrat in 5 ml Wasser gelöst. Durch Zugabe von 1M KOH wurde ein pH-Wert von etwa 9 eingestellt. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von braun nach grün. Nach Zugabe von weiteren 100 mg (0.55 mmol) *cis*-Inosit rührte man die Lösung 1 h und ließ sie bis auf 3 ml eindampfen. Nach Überschichten mit Ethanol wurden nach 2 Wochen gelbe Kristalle von [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Ru(IV)(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O erhalten.

Elementaranalyse für  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Ru}(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
 $(C_{24}\text{H}_{52}\text{O}_{29}\text{K}_2\text{Ru}, M = 983.92 \text{ g/mol})$ :

% berechnet	C: 29.30	H: 5.33
% gefunden	C: 29.38	H: 5.69

### 3.3.8. $[K_2(\text{ino})_2][\text{Os(IV)}(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Eine Lösung von 80 mg (0.16 mmol) Kaliumhexachloroosmat(IV) und 115 mg (0.64 mmol) *cis*-Inosit in 4 ml Wasser wurde 4 h unter Rückfluß gekocht. Unterdessen gebildeter Niederschlag wurde durch Zugabe von wenig Wasser wieder aufgelöst. Nach Abkühlen wurde der pH-Wert der intensiv rotbraun gefärbten Lösung mit 1M KOH auf 12 gebracht. Durch langsames Eindampfen der Lösung erhielt man nach einigen Tagen hellbraun gefärbte Kristalle von  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Os}(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Elementaranalyse für  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Os}(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
 $(C_{24}\text{H}_{52}\text{O}_{29}\text{K}_2\text{Os}, M = 1073.08 \text{ g/mol})$ :

% berechnet	C: 26.86	H: 4.88
% gefunden	C: 26.72	H: 4.88

### 3.3.9. $K[\text{Sb}(\text{inoH}_{-3})_2]$

Einer Suspension von 200 mg (1.11 mmol) *cis*-Inosit in 20 ml wasserfreiem Methanol wurden unter Stickstoffatmosphäre 60 µl (0.47 mmol) Antimon(V)chlorid zugegeben. Die Suspension wurde 20 h bei RT gerührt, danach wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 15 ml Wasser aufgenommen. Nach Auflösen von 180 mg (0.34 mmol) Kaliumhydroxid bildeten sich innerhalb eines Tages farblose Kristalle von  $K[\text{Sb}(\text{inoH}_{-3})_2]$ , die jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren.

Elementaranalyse für  $K[\text{Sb}(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$   
 $(C_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{13.5}\text{KSb}, M = 542.15 \text{ g/mol})$ :

% berechnet	C: 26.59	H: 3.90
% gefunden	C: 26.58	H: 3.55

Massenspektrometrie:

ESI+ :	553.1 m/z [[Sb(inoH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·2K] <sup>+</sup>	(100%),
	637.0 m/z [[Sb(inoH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·3K·HCOO] <sup>+</sup>	(14%)
ESI-:	475.0 m/z [Sb(inoH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	(100%)

### 3.3.10. Rb[Sb(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O

Einer Suspension von 100 mg (0.55 mmol) *cis*-Inosit in 20 ml wasserfreiem Methanol wurden unter Stickstoffatmosphäre 35 µl (0.27 mmol) Antimon(V)chlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Wasser aufgenommen. Der pH-Wert wurde durch tropfenweise Zugabe von 1M LiOH auf 10 gebracht und 33 mg (0.27 mmol) Rubidiumchlorid zugegeben. Durch langsames Verdampfen der Lösung bei RT bildeten sich nach 2 Wochen farblose Kristalle von Rb[Sb(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O.

Elementaranalyse für Rb[Sb(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O.  
(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>15</sub>RbSb, M = 615.54 g/mol):

% berechnet	C: 23.42	H: 3.93
% gefunden	C: 23.40	H: 3.76

### 3.3.11. Pb<sub>3</sub>(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.75 H<sub>2</sub>O

180 mg (1.00 mmol) *cis*-Inosit und 180 mg (0.40 mmol) Blei(IV)acetat wurden unter Stickstoffatmosphäre in 15 ml wasserfreiem Methanol suspendiert und 20 h gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 8 ml Wasser aufgenommen. Durch tropfenweise Zugabe von 1M KOH wurde der pH-Wert auf 12 eingestellt und entstandener weißer Niederschlag abfiltriert. Die Lösung wurde langsam bei RT eingedampft und man erhielt nach mehreren Wochen farblose Kristalle von Pb<sub>3</sub>(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### 3.3.12. [Pb<sub>3</sub>(inoH<sub>3</sub>)(inoH<sub>2</sub>)]NO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O

100 mg (0.55 mmol) *cis*-Inosit und 276 mg (0.83 mmol) Blei(II)nitrat wurden in 7 ml Wasser gelöst und der pH-Wert durch Zugabe von 1M KOH auf etwa 10 eingestellt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung langsam bei RT eingedampft, dabei bildeten sich farblose Kristalle, die jedoch nicht röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

Elementaranalyse für  $[\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})(\text{inoH}_{-2})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_{18}\text{Pb}_3, M = 1092.92 \text{ g/mol})$ :

% berechnet	C: 13.19	H: 2.31	N: 1.28
% gefunden	C: 12.93	H: 2.23	N: 1.75

### 3.3.13. $[\text{Pb}_3(\text{tmciH}_{-3})(\text{tmciH}_{-2})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

100 mg (0.45 mmol) tmci und 223 mg (0.67 mmol) Blei(II)nitrat wurden in 5 ml Wasser gelöst und der pH-Wert durch Zugabe von 1M KOH auf 12 erhöht. Durch langsames Eindampfen der Lösung bei RT erhielt man nach mehreren Tagen farblose Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Pb}_3(\text{tmciH}_{-3})(\text{tmciH}_{-2})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

$^1\text{H-NMR (D}_2\text{O)}$ :  $\delta [\text{ppm}] = 3.56$  (bs, 24H), 4.54 (bs, 6H)

Elementaranalyse für  $[\text{Pb}_3(\text{tmciH}_{-3})(\text{tmciH}_{-2})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NO}_{18}\text{Pb}_3, M = 1177.08 \text{ g/mol})$ :

% berechnet	C: 18.37	H: 3.17	N: 1.19
% gefunden	C: 18.37	H: 3.44	N: 1.35

### 3.3.14. $[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tmciH}_{-3})_2]$

Einer Suspension von 56 mg (0.22 mmol) Vanadylsulfat-Pentahydrat in 4 ml ACN wurde eine Lösung von 100 mg (0.45 mmol) tmci in 4 ml ACN zugegeben. Nach Zutropfen von 1 ml Triethylamin bildete sich eine grüne Lösung. Durch langsame Eindiffusion von Aceton in einem Exsikkator konnte man nach einem Monat orangefarbene Kristalle von  $[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tmciH}_{-3})_2]$  erhalten. Die Kristalle zersetzen sich innerhalb einiger Wochen unter der Mutterlauge.

### 3.3.15. $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{inoH}_{-3})_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

200 mg (1.11 mmol) *cis*-Inosit und 560 mg (3.33 mmol)  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden in 8 ml Wasser gelöst. Dazu tropfte man unter Rühren eine Suspension von 40 mg (0.15 mmol) Mangan(III)acetat in 3 ml Methanol. Die leicht trübe, braunrote Lösung wurde 20 h bei 4°C aufbewahrt, wobei ein Farbwechsel zu tief orange-rot stattfand. Nach Filtrieren wurde 20 mg (0.34 mmol) NaCl und 20 mg (0.27 mmol) KCl zugegeben, die

Lösung langsam bis auf ein Volumen von etwa 1 ml eingedampft und bei 4°C aufbewahrt. Nach ca. 6 Monaten konnten orange-rote Kristalle der Zusammensetzung  $K_2[Mn(\text{inoH}_3)_2(\text{Mn}(\text{ox}))_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden.

### 3.3.16. $[\text{Fe(tmci)}\text{Cl}_3]$

Zu einer Lösung von 36 mg (0.22 mmol) wasserfreiem Eisen(III)chlorid in 4 ml ACN wurden unter kräftigem Rühren tropfenweise eine Lösung von 100 mg (0.45 mmol) tmci in 4 ml ACN gegeben. Es bildete sich sofort ein hellgelber Niederschlag, der 15 h gerührt, dann abgesaugt und an der Luft getrocknet wurde. Nach Lösen in 3 ml Wasser und langsamem Eindampfen bildeten sich nach einigen Wochen orangefarbene Kristalle von  $[\text{Fe(tmci)}\text{Cl}_3]$ .

Elementaranalyse für  $[\text{Fe(tmci)}\text{Cl}_3] \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$   
 $(C_9\text{H}_{18.6}\text{O}_{6.3}\text{Cl}_3\text{Fe}, M = 390.46 \text{ g/mol})$ :

% berechnet	C: 27.69	H: 4.82
% gefunden	C: 27.80	H: 5.55

### 3.3.17. $[\text{Fe(tmci)}(\text{tmciH}_{-1})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{tmci}$

tmci (80 mg, 0.36 mmol) wurde mit etwa 0.3 Äquivalenten Eisen(III)perchlorat·xH<sub>2</sub>O in 10 ml ACN gelöst. (Da Eisen(III)perchlorat stark hygroskopisch ist, wurde auf eine genaue Einwaage verzichtet.) Die Lösung wurde langsam bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde unter mildem Erhitzen in 15 ml Ethanol gelöst. Man ließ das Lösemittel langsam bei Raumtemperatur verdunsten und erhielt nach einigen Tagen orangefarbene Nadeln der Zusammensetzung  $[\text{Fe(tmci)}(\text{tmciH}_{-1})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{tmci}$ .

Elementaranalyse für  $[\text{Fe(tmci)}(\text{tmciH}_{-1})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{tmci}$   
 $(C_{36}\text{H}_{71}\text{O}_{32}\text{Cl}_2\text{Fe}, M = 1142.68 \text{ g/mol})$ :

% berechnet	C: 37.52	H: 6.12
% gefunden	C: 37.84	H: 6.26

### 3.3.18. $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

100 mg (0.55 mmol) *cis*-Inosit und 81 mg (0.28 mmol) Kobalt(II)nitrat-Hexahydrat wurden zusammen in 5 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 2 ml Ethanol ließ man in einem Exsikkator langsam Aceton in die Lösung eindiffundieren. Nach mehreren Tagen wurden blass rosafarbene Kristalle von  $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten.

### 3.3.19. $[\text{Co}(\text{tmci})_2](\text{NO}_3)_2$

Einer Lösung von 45 mg (0.16 mmol) Kobalt(II)nitrat-Hexahydrat in 5 ml ACN wurde eine Lösung von 70 mg (0.31 mmol) tmci in 5 ml Acetonitril zugegeben. Man beobachtete einen Farbwechsel von pink zu fast farblos und die Bildung eines Niederschlags, der unter leichtem Erhitzen durch Zugabe weniger Tropfen Wasser aufgelöst wurde. Aus der Lösung konnten nach einer Woche blass rosafarbene Kristalle von  $[\text{Co}(\text{tmci})_2](\text{NO}_3)_2$  erhalten werden.

### 3.3.20. $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

160 mg (0.56 mmol) taci-trihydrochlorid wurde an einer Anionenaustauschersäule deprotoniert, das Eluat auf 5 ml eingeengt und zu einer Lösung von 146 mg (0.56 mmol) Nickel(II)sulfat-Hexahydrat in 5 ml Wasser gegeben. Die Farbe der Lösung schlug dabei von hellgrün zu tiefblau um. Die Lösung wurde eine Stunde gerührt, danach gab man 100 mg (0.55 mmol) *cis*-Inosit zu, wobei man eine Farbintensivierung beobachtete. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 1M KOH auf 12 eingestellt und die Lösung 20 h bei RT gerührt. Nach Abfiltrieren des amorphen Niederschlags wurde die Lösung langsam bei RT eingedampft. Es bildeten sich nach zwei Tagen violette Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Elementaranalyse für  $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

( $\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{Ni}$ , M = 530.11 g/mol):

% berechnet	C: 29.45	H: 6.28	N: 7.93
% gefunden	C: 29.24	H: 6.50	N: 7.87

### 3.3.21. $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_{-3})_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$

200 mg (1.11 mmol) *cis*-Inosit, 297 mg (1.10 mmol) Niob(V)chlorid und 560 mg (3.33 mmol) CsOH·H<sub>2</sub>O wurden unter leichtem Erwärmen in 7 ml Wasser gelöst. Die Lösung verdunstete langsam bei Raumtemperatur, eventuell entstandener Niederschlag wurde durch Zugabe von wenigen Tropfen Wasser und leichtem Erhitzen gelöst. Nach einigen Wochen konnte man farblose Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_{-3})_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$  erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 3.65 (m, 1H), 3.67 (m, 1H), 3.69 (m, 1H), 3.73-3.79 (sh, 4H), 3.93 (m, 1H), 4.18 (m, 1H), 4.25 (m, 1H), 4.31 (m, 2H), 4.35 (sh, 2H), 4.41 (m, 1H), 4.47 (m, 1H), 4.50 (m, 1H), 4.71 (m, 1H)

Elementaranalyse für  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_{-3})_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$   
(C<sub>18</sub>H<sub>46</sub>O<sub>34.5</sub>Cs<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>, M = 1584.88 g/mol):

% berechnet	C: 13.64	H: 2.93
% gefunden	C: 13.50	H: 2.60

### 3.3.22. $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_{-4})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$

Zu einer Suspension von 220 mg (1.22 mmol) *cis*-Inosit in 40 ml wasserfreiem Methanol wurden 130 mg (0.48 mmol) Molybdän(V)chlorid unter Stickstoffatmosphäre zugegeben. Nach 20 h Rühren bei RT gab man 3 ml Triethylamin zu wobei ein grüner Niederschlag ausfiel. Durch Zugabe von 5 ml Wasser bildete sich eine orangefarbene Lösung. Das Methanol wurde im Vakuum entfernt und der pH-Wert mittels 1M CsOH auf 11 gebracht. Nach Überschichten der Lösung mit Ethanol bildeten sich nach einigen Wochen braune Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_{-4})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 3.77 (m, 2H), 4.34 (m, 2H), 4.59 m, 1H), 4.62 (m, 1H)  
<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 70.8, 79.2, 80.1, 88.7

Elementaranalyse für  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_{-4})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.3\text{MeOH}$   
(C<sub>6.3</sub>H<sub>11.3</sub>O<sub>12.3</sub>Cs<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>, M = 742.55 g/mol):

% berechnet	C: 10.24	H: 1.54
% gefunden	C: 9.97	H: 1.61

### 3.3.23. $[\text{Nd(tmci)}_4][\text{Nd}(\text{NO}_3)_6] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$

Zu einer Lösung von 98 mg (0.22 mmol) Neodym(III)nitrat-Hexahydrat in 4 ml ACN gab man tropfenweise eine Lösung von 100 mg (0.45 mmol) tmci in 4 ml ACN. Es fiel ein blassvioletter Niederschlag aus, der durch Zugabe weniger Tropfen Wasser wieder gelöst wurde. Durch langsames Eindampfen der Lösung erhielt man nach einigen Tagen blassviolette Kristalle von  $[\text{Nd(tmci)}_4][\text{Nd}(\text{NO}_3)_6] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ , die sich an der Luft langsam zersetzen.

Elementaranalyse für  $[\text{Nd(tmci)}_4][\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]$

( $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{42}\text{Nd}_2$ , M = 1549.46 g/mol):

% berechnet	C: 27.91	H: 4.68	N: 5.42
% gefunden	C: 27.41	H: 4.26	N: 5.46

### 3.3.24. $[\text{Nd(ino)}_4]\text{Cl}_3$

28 mg (0.11 mmol) Neodym(III)chlorid-Hexahydrat wurden in 5 ml Methanol gelöst und einer Suspension von 100 mg (0.11 mmol) *cis*-Inosit in 5 ml Methanol zugetropft. Die Suspension klarte zeitweise auf bevor ein feiner Niederschlag ausfiel, der durch Zugabe von einigen Tropfen Wasser wieder gelöst wurde. Durch langsame Eindiffusion von Aceton in einem Exsikkator erhielt man Kristalle von  $[\text{Nd(ino)}_4]\text{Cl}_3$ , die jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren.

Elementaranalyse für  $[\text{Nd(ino)}_4]\text{Cl}_3$

( $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_{24}\text{Cl}_3\text{Nd}$ , M = 971.23 g/mol):

% berechnet	C: 29.68	H: 4.98
% gefunden	C: 29.56	H: 5.11

## A Kristallographischer Anhang

### Kristallstrukturdaten der organischen Verbindungen

#### 1. *cis*-Inosit-1,3,5-orthoacetat

**Tabelle 1: Kristallographische Daten für *cis*-Inosit-1,3,5-orthoacetat.**

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis
Diffraktometer	Stoe IPDS
Identifizierungscode	sh2564
Zusammensetzung	C8 H12 O6
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	204.18
Temperatur [K]	200(2)
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	<i>R</i> 3c
Zellkonstanten	a = 9.586(3) Å b = 9.586(3) Å c = 16.063(4) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1278.3(6) Å <sup>3</sup>
Z	6
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.591
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.138
F(000)	648
Kristallgröße [mm]	0.3 x 0.2 x 0.15
Bereich Theta [°]	6.63 to 26.97
Bereich h k l	-12<=h<=12, -12<=k<=12, -19<=l<=20
gemessene Reflexe	3275
Unabhängige Reflexe	585 [R(int) = 0.0440]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	585
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	585 / 1 / 59
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.182
R/ wR für  I>2σ(I)	R1 = 0.0256, wR2 = 0.0657
R für alle Reflexe	R1 = 0.0256, wR2 = 0.0657
Absolute Struktur-Parameter	0.1(8)
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.227 and -0.158

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für *cis*-Inosit-1,3,5-orthoacetat.  $U(\text{eq}) = 1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(11)	1246(1)	1523(1)	1499(1)	14(1)
O(12)	-632(1)	2564(1)	2454(1)	21(1)
C(11)	1327(1)	1612(1)	2405(1)	14(1)
C(12)	-292(1)	1352(1)	2739(1)	15(1)
C(17)	0	0	1206(1)	13(1)
C(18)	0	0	269(1)	20(1)

## 2. *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat (1)

**Tabelle1:** Kristallographische Daten für *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat (1).

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Identifizierungscode	sh2253	
Zusammensetzung	C13 H15 O6.50	
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	275.25	
Temperatur [K]	200(2)	
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Iba</i> 2	
Zellkonstanten	a = 11.959(2) Å b = 23.201(7) Å c = 8.6417(17) Å	$\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 90^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2397.7(10)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.525	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.123	
F(000)	1160	
Kristallgröße [mm]	0.4 x 0.3 x 0.2	
Bereich Theta [°]	1.92 bis 24.00.	
Bereich h k l	-13<=h<=13, -26<=k<=24, -9<=l<=9	
gemessene Reflexe	8209	
Unabhängige Reflexe	1843 [R(int) = 0.1721]	
Beobachtete Reflexe (>2σ)	1736	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameter	1843 / 1 / 237	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.057	
R/ wR für  I>2σ(I)	R1 = 0.0518, wR2 = 0.1145	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1169	
Absolute Struktur-Parameter	2.0(13)	
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.271 und -0.239	

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat (1). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O(1W)	10000	10000	6979(3)	21(1)
O(1)	6208(2)	7931(1)	9621(2)	22(1)
O(2)	7557(2)	8003(1)	6886(3)	16(1)
O(3)	9818(2)	7548(1)	7286(2)	24(1)
O(4)	8923(2)	8714(1)	6854(2)	16(1)
O(5)	9058(2)	9430(1)	9506(3)	22(1)
O(6)	7203(2)	8895(1)	8026(2)	15(1)
C(1)	7375(2)	8053(1)	9681(3)	17(1)
C(2)	7970(2)	7761(1)	8325(3)	17(1)
C(3)	9220(2)	7861(1)	8463(3)	17(1)
C(4)	9406(2)	8512(1)	8299(3)	16(1)
C(5)	8842(2)	8827(1)	9652(3)	17(1)
C(6)	7592(2)	8705(1)	9525(4)	15(1)
C(7)	7764(2)	8609(1)	6801(4)	15(1)
C(8)	7259(3)	8852(1)	5336(3)	16(1)
C(9)	6189(3)	8683(1)	4914(4)	24(1)
C(10)	5648(3)	8955(2)	3680(4)	28(1)
C(11)	6182(3)	9393(1)	2873(3)	25(1)
C(12)	7252(3)	9558(2)	3283(4)	28(1)
C(13)	7791(3)	9287(1)	4511(4)	22(1)

### 3. Tri-O-methyl-*cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat (2)

**Tabelle 1:** Kristallographische Daten für Tri-O-methyl-*cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat (2).

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis	
Diffraktometer	Stoe Stadi 4	
Identifizierungscode	sh2259	
Zusammensetzung	C16 H21 O6.50	
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	317.33	
Temperatur [K]	298(2)	
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zellkonstanten	a = 18.763(4) Å b = 10.937(2) Å c = 17.147(3) Å	α = 90°. β = 114.13(3)°. γ = 90°.
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3211.3(11)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.313	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.102	

F(000)	1352
Kristallgröße [mm]	0.4 x 0.2 x 0.1
Bereich Theta [°]	2.21 to 23.99.
Bereich h k l	0<=h<=21, -12<=k<=0, -19<=l<=17
gemessene Reflexe	4950
Unabhängige Reflexe	4950 [R(int) = 0.0000]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	3312
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	4950 / 0 / 424
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.101
R/ wR für  I>2σ(I)	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1186
R für alle Reflexe	R1 = 0.0991, wR2 = 0.1480
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.179 and -0.232

---

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Tri-O-methyl-cis-Inositol-1,3,5-orthobenzoat (2). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(11)	5175(2)	8658(3)	3263(2)	41(1)
O(11)	5557(1)	8590(2)	4172(1)	52(1)
C(17)	6365(2)	8899(4)	4498(2)	74(1)
C(12)	5277(2)	7488(3)	2833(2)	41(1)
O(12)	4921(1)	6463(2)	3088(1)	42(1)
C(13)	4882(2)	7620(3)	1862(2)	45(1)
O(13)	5045(1)	6548(2)	1494(1)	57(1)
C(18)	4887(3)	6660(4)	607(2)	70(1)
C(14)	4009(2)	7805(3)	1632(2)	48(1)
O(14)	3717(1)	6768(2)	1945(1)	48(1)
C(15)	3888(2)	8984(3)	2037(2)	46(1)
O(15)	3071(1)	9206(2)	1756(2)	60(1)
C(116)	2888(2)	10455(3)	1808(3)	74(1)
C(16)	4300(2)	8816(3)	3011(2)	43(1)
O(16)	3989(1)	7726(2)	3251(1)	43(1)
C(19)	4108(2)	6666(3)	2846(2)	42(1)
C(110)	3783(2)	5579(3)	3148(2)	46(1)
C(111)	3243(2)	4788(3)	2582(2)	58(1)
C(112)	2962(2)	3806(4)	2900(3)	76(1)
C(113)	3212(3)	3629(4)	3765(4)	87(2)
C(114)	3758(3)	4394(4)	4326(3)	84(1)
C(115)	4046(2)	5384(4)	4023(2)	65(1)
C(21)	-430(2)	2655(3)	3025(2)	57(1)
O(21)	-926(2)	1688(3)	3052(2)	86(1)
C(27)	-1433(3)	2010(5)	3445(4)	112(2)
C(22)	257(2)	2894(3)	3878(2)	50(1)
O(22)	750(1)	1805(2)	4137(1)	47(1)

C(23)	727(2)	3971(3)	3775(2)	49(1)
O(23)	1318(2)	4263(2)	4599(2)	64(1)
C(216)	1666(3)	5434(4)	4620(3)	102(2)
C(24)	1061(2)	3578(3)	3131(2)	50(1)
O(27)	1510(1)	2457(2)	3433(1)	50(1)
C(25)	389(2)	3332(3)	2269(2)	57(1)
O(25)	671(2)	2978(3)	1644(2)	93(1)
C(28A)	796(12)	3810(30)	1138(19)	87(6)
C(28B)	433(12)	3750(30)	952(19)	101(8)
C(26)	-84(2)	2288(3)	2398(2)	55(1)
O(26)	421(1)	1227(2)	2729(1)	50(1)
C(29)	1051(2)	1497(3)	3532(2)	44(1)
C(210)	1557(2)	362(3)	3811(2)	45(1)
C(211)	1654(2)	-293(3)	4539(2)	58(1)
C(212)	2122(2)	-1332(4)	4761(3)	68(1)
C(213)	2490(2)	-1725(4)	4256(3)	65(1)
C(214)	2403(2)	-1070(4)	3533(2)	65(1)
C(215)	1939(2)	-32(4)	3315(2)	59(1)
O(1)	746(2)	457(3)	1020(2)	100(1)

---

#### 4. Tri-O-propyl-cis-Inosit-1,3,5-orthobenzoat (3)

Tabelle 1: Kristallographische Daten für Tri-O-propyl-cis-Inosit-1,3,5-orthobenzoat (3).

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis
Diffraktometer	Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD
Identifizierungscode	sh2611
Zusammensetzung	C22 H32 O6
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	392.48
Temperatur [K]	100(2)
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Zellkonstanten	a = 8.8485(5) Å b = 11.4397(6) Å c = 21.3415(12) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2136.9(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.220
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.088
F(000)	848
Kristallgröße [mm]	0.85 x 0.35 x 0.20
Bereich Theta [°]	2.02 to 26.00.
Bereich h k l	-10<=h<=10, -14<=k<=13, -26<=l<=26
gemessene Reflexe	20005
Unabhängige Reflexe	4163 [R(int) = 0.0236]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	3080
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>

Data / Restraints / Parameter	4163 / 4 / 263
Goodness-of-fit on $F^2$	1.045
R/ wR für $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0.0659, wR2 = 0.1815
R für alle Reflexe	R1 = 0.0861, wR2 = 0.2054
Restelektronendichte [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ]	0.831 and -0.365

---

**Tabelle 2: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Tri-O-propyl-*cis*-Inositol-1,3,5-orthobenzoat (3). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.**

	x	y	z	U(eq)
C(5)	8850(3)	6490(2)	2384(1)	43(1)
C(1)	7308(3)	5878(2)	1394(1)	45(1)
C(2)	6029(3)	5491(2)	1749(1)	49(1)
C(3)	6777(3)	5086(2)	2405(1)	45(1)
C(4)	7609(3)	6104(2)	2762(1)	47(1)
C(6)	8138(3)	6916(2)	1735(1)	49(1)
O(1)	8373(2)	4931(1)	1373(1)	41(1)
O(3)	7864(2)	4179(1)	2328(1)	40(1)
O(5)	9838(2)	5507(1)	2312(1)	40(1)
C(7)	9010(2)	4579(2)	1987(1)	36(1)
C(8)	10092(3)	3576(2)	1946(1)	38(1)
C(13)	11055(3)	3237(2)	2486(1)	45(1)
C(9)	10084(3)	2958(2)	1389(1)	48(1)
C(10)	11036(3)	1998(2)	1378(2)	60(1)
C(12)	12007(3)	2277(2)	2465(1)	53(1)
C(11)	11985(3)	1658(2)	1916(2)	57(1)
O(6)	9302(2)	7362(2)	1414(1)	66(1)
O(4)	8188(2)	5711(2)	3380(1)	57(1)
O(2)	5196(2)	4585(2)	1411(1)	65(1)
C(41)	8852(4)	6613(3)	3787(2)	67(1)
C(43)	9795(6)	7122(5)	4904(2)	113(2)
C(42)	9082(7)	6236(4)	4435(2)	108(2)
C(21)	3623(3)	4597(3)	1457(2)	62(1)
C(22)	2672(4)	5389(3)	1016(2)	73(1)
C(23)	2437(7)	5014(5)	344(2)	118(2)
C(61)	8758(5)	8085(4)	900(2)	106(2)
C(62A)	9783(10)	9038(7)	797(4)	90(2)
C(63A)	11275(16)	8560(20)	685(11)	115(4)
C(62B)	10082(10)	8339(8)	494(4)	90(2)
C(63B)	11346(17)	8870(20)	926(10)	115(4)

---

## 5. 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit-2-benzoat (4)

**Tabelle 1:** Kristallographische Daten für 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit-2-benzoat (4).

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis
Diffraktometer	Stoe Stadi 4
Identifizierungscode	sh2292
Zusammensetzung	C16 H22 O7
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	326.34
Temperatur [K]	298(2)
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zellkonstanten	a = 10.372(2) Å b = 10.590(2) Å c = 15.976(3) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1665.8(6)
Z	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.301
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.102
F(000)	696
Kristallgröße [mm]	0.4 x 0.3 x 0.2
Bereich Theta [°]	2.07 to 24.00°.
Bereich h k l	-11<=h<=11, 0<=k<=12, 0<=l<=18
gemessene Reflexe	2611
Unabhängige Reflexe	2611 [R(int) = 0.0000]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	1833
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	2611 / 0 / 216
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.321
R/ wR für  I>2σ(I)	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1661
R für alle Reflexe	R1 = 0.0928, wR2 = 0.1941
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.225 and -0.183

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit-2-benzoat (4). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1630(4)	3728(3)	2308(2)	43(1)
O(1)	1778(2)	2591(2)	1836(2)	48(1)
C(7)	3023(4)	2168(3)	1907(2)	48(1)
O(7)	4064(3)	2677(3)	2343(2)	83(1)
C(8)	2963(4)	974(3)	1386(2)	45(1)
C(9)	1775(4)	276(3)	1068(2)	54(1)
C(10)	1759(5)	-835(4)	597(3)	64(1)
C(11)	2917(5)	-1236(4)	430(3)	63(1)
C(12)	4099(5)	-563(4)	751(3)	71(1)

C(13)	4137(4)	551(4)	1228(3)	63(1)
C(2)	1055(3)	4818(3)	1657(2)	42(1)
O(2)	1878(2)	5109(2)	1112(2)	52(1)
C(14)	3151(4)	5706(4)	1562(3)	66(1)
C(3)	-389(3)	4585(3)	1060(2)	42(1)
O(3)	-430(3)	3562(2)	454(2)	49(1)
C(4)	-1330(4)	4304(3)	1610(2)	46(1)
O(4)	-2651(2)	4101(2)	990(2)	60(1)
C(16)	-3719(5)	4126(6)	1356(4)	102(2)
C(5)	-820(4)	3179(3)	2233(2)	48(1)
O(5)	-952(3)	2000(2)	1771(2)	55(1)
C(6)	637(4)	3453(3)	2822(2)	48(1)
O(6)	1064(3)	2428(2)	3427(2)	63(1)
C(18)	2197(5)	2704(4)	4180(3)	79(1)

## 6. 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit, tmci (6)

Tabelle 1: Kristallographische Daten 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit, tmci (6).

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Identifizierungscode	sh2310	
Zusammensetzung	C9 H18 O6	
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	222.23	
Temperatur [K]	200(2)	
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1	
Zellkonstanten	a = 8.6534(17) Å b = 9.5685(19) Å c = 13.238(3) Å	α = 76.50(3)°. β = 88.20(3)°. γ = 89.00(3)°.
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1065.2(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.386	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.116	
F(000)	480	
Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.15 x 0.15	
Bereich Theta [°]	2.35 to 24.01.	
Bereich h k l	-9<=h<=9, -10<=k<=10, -15<=l<=14	
gemessene Reflexe	6510	
Unabhängige Reflexe	3026 [R(int) = 0.0707]	
Beobachtete Reflexe (>2σ)	2783	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameter	3026 / 0 / 415	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.094	
R/ wR für  I>2σ(I)	R1 = 0.0377, wR2 = 0.1042	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1070	
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.188 and -0.213	

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 1,3,5-Tri-O-methyl-*cis*-inosit, tmci (6). U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2523(1)	5414(1)	5174(1)	29(1)
O(2)	2602(1)	1688(1)	3252(1)	34(1)
O(3)	4144(1)	6563(1)	1529(1)	31(1)
O(4)	4224(1)	3156(1)	4538(1)	30(1)
O(5)	4940(1)	6118(1)	3619(1)	28(1)
O(6)	5001(2)	3651(1)	2454(1)	42(1)
C(1)	2331(2)	5148(2)	4164(1)	23(1)
C(2)	3361(2)	6105(2)	3321(1)	24(1)
C(3)	3155(2)	5672(2)	2290(1)	24(1)
C(4)	3412(2)	4050(2)	2356(1)	28(1)
C(5)	2365(2)	3182(2)	3224(1)	25(1)
C(6)	2660(2)	3537(2)	4272(1)	23(1)
C(7)	1938(2)	6781(2)	5280(2)	38(1)
C(8)	3759(2)	6537(2)	494(1)	33(1)
C(9)	1369(3)	804(2)	3758(2)	44(1)
O(7)	2466(1)	11(1)	281(1)	31(1)
O(8)	776(1)	4653(1)	-1953(1)	28(1)
O(9)	2383(1)	785(1)	-3460(1)	33(1)
O(10)	-112(1)	2229(1)	-2664(1)	34(1)
O(11)	65(1)	2086(1)	-396(1)	29(1)
O(12)	877(1)	-306(1)	-1498(1)	31(1)
C(10)	2661(2)	1074(2)	-667(1)	25(1)
C(11)	1634(2)	2427(2)	-717(1)	24(1)
C(12)	1792(2)	3430(2)	-1811(1)	23(1)
C(13)	1473(2)	2667(2)	-2680(1)	25(1)
C(14)	2599(2)	1393(2)	-2583(1)	24(1)
C(15)	2382(2)	304(2)	-1543(1)	25(1)
C(16)	1217(2)	5689(2)	-1388(2)	35(1)
C(17)	2992(2)	430(2)	1175(2)	38(1)
C(18)	3652(3)	-111(2)	-3630(2)	54(1)

## 7. *cis*-Inosit-benzoat

**Tabelle1:** Kristallographische Daten für *cis*-Inosit-benzoat.

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis
Diffraktometer	Stoe IPDS
Identifizierungscode	sh2419
Zusammensetzung	C13 H16 O7
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	284.26

Temperatur [K]	200(2)		
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c		
Zellkonstanten	a = 16.400(3) Å b = 6.4837(13) Å c = 12.761(3) Å	α= 90°. β= 105.85(3)°. γ = 90°.	
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1305.4(5)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.446		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.119		
F(000)	600		
Kristallgröße [mm]	0.4 x 0.3 x 0.2		
Bereich Theta [°]	2.58 to 28.04°.		
Bereich h k l	-21<=h<=21, -8<=k<=8, -16<=l<=15		
gemessene Reflexe	11805		
Unabhängige Reflexe	2943 [R(int) = 0.0744]		
Beobachtete Reflexe (>2σ)	2162		
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F2		
Data / Restraints / Parameter	2943 / 0 / 245		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.992		
R/ wR für I>2σ(I)	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1108		
R für alle Reflexe	R1 = 0.0602, wR2 = 0.1193		
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.266 and -0.267		

**Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für *cis*-Inositolbenzoat. U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2315(1)	3637(2)	4704(1)	28(1)
C(2)	1885(1)	3139(2)	3502(1)	29(1)
O(2)	1294(1)	1472(1)	3376(1)	37(1)
C(3)	1497(1)	5171(2)	2947(1)	30(1)
O(3)	1122(1)	4690(2)	1837(1)	48(1)
C(4)	879(1)	6242(2)	3481(1)	28(1)
O(4)	125(1)	5053(2)	3350(1)	36(1)
C(5)	1312(1)	6567(2)	4699(1)	27(1)
O(5)	757(1)	7520(2)	5234(1)	34(1)
C(6)	1692(1)	4555(2)	5276(1)	28(1)
O(6)	1025(1)	3116(2)	5254(1)	32(1)
O(1)	2654(1)	1772(2)	5312(1)	34(1)
C(7)	3369(1)	960(2)	5155(1)	35(1)
O(7)	3727(1)	1679(2)	4528(1)	55(1)
C(8)	3649(1)	-922(2)	5845(1)	36(1)
C(9)	3305(1)	-1446(3)	6683(2)	50(1)
C(10)	3584(2)	-3213(3)	7310(2)	66(1)
C(11)	4204(1)	-4459(3)	7082(2)	69(1)
C(12)	4545(1)	-3949(3)	6247(2)	66(1)
C(13)	4278(1)	-2178(3)	5622(2)	49(1)

## Kristallstrukturdaten der Komplexverbindungen

### 1. $[K_2(\text{ino})_2][\text{Al(III)}(\text{inoH}_2)(\text{inoH}_3)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 1: Kristallographische Daten für  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Al(III)}(\text{inoH}_2)(\text{inoH}_3)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Identifizierungscode	sh2749	
Zusammensetzung	C24 H51 Al K2 O28	
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	892.83	
Temperatur [K]	200(2)	
Strahlung (Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ])	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	$a = 9.850(2) \text{ \AA}$ $b = 9.860(2) \text{ \AA}$ $c = 9.940(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 99.47(3)^\circ$ . $\beta = 108.84(3)^\circ$ . $\gamma = 106.60(3)^\circ$ .
Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	839.8(3)	
Z	1	
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.765	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.422	
F(000)	470	
Kristallgröße [mm]	0.3 x 0.1 x 0.1	
Bereich Theta [°]	2.54 to 26.00	
Bereich h k l	-12 <= h <= 12, -12 <= k <= 12, -12 <= l <= 12	
gemessene Reflexe	7089	
Unabhängige Reflexe	3089 [R(int) = 0.0276]	
Beobachtete Reflexe (>2 $\sigma$ )	2516	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameter	3089 / 0 / 302	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.988	
R/ wR für I>2 $\sigma$ (I)	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0773	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0807	
Restelektronendichte [e $\text{\AA}^{-3}$ ]	0.362 and -0.252	

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{Al(III)}(\text{inoH}_{-2})(\text{inoH}_{-3})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .  $U(\text{eq}) = 1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
K(1)	3758(1)	6053(1)	9899(1)	23(1)
Al(1)	5000	5000	15000	15(1)
O(1)	3393(1)	3253(1)	7738(1)	18(1)
O(6)	1031(2)	3721(1)	8689(1)	22(1)
O(4)	2863(2)	139(2)	10930(1)	21(1)
O(8)	3745(2)	7305(2)	7591(1)	24(1)
O(2)	3553(1)	3178(1)	10772(1)	16(1)
O(7)	542(2)	3242(2)	13030(1)	21(1)
O(5)	7376(2)	9722(2)	14034(1)	23(1)
O(3)	5618(2)	9085(2)	10952(1)	20(1)
O(9)	4197(2)	7708(2)	12890(1)	21(1)
C(9)	4017(2)	7552(2)	15271(2)	15(1)
C(7)	2422(2)	5432(2)	12919(2)	14(1)
C(1)	1194(2)	2323(2)	8479(2)	16(1)
C(2)	2058(2)	2070(2)	9967(2)	15(1)
C(8)	3161(2)	7118(2)	13571(2)	15(1)
C(4)	8041(2)	9433(2)	12966(2)	17(1)
C(3)	2078(2)	509(2)	9620(2)	15(1)
C(11)	2236(2)	5183(2)	15368(2)	15(1)
C(10)	2941(2)	6871(2)	16005(2)	17(1)
C(12)	1340(2)	4802(2)	13683(2)	16(1)
C(5)	7257(2)	9844(2)	11554(2)	15(1)
C(6)	1916(2)	2129(2)	7316(2)	16(1)
O(10)	5277(1)	7032(1)	15624(1)	16(1)
O(11)	3364(1)	4521(1)	15677(1)	14(1)
O(12)	3596(1)	4830(1)	13087(1)	13(1)
OW1	-1212(2)	3002(2)	10048(2)	24(1)
OW2	7991(2)	8969(2)	16739(2)	29(1)

**Tabelle 3:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] der Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{O}_{\text{Donor}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{Akzeptor}}$  für  $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{Al(III)}(\text{inoH}_{-2})(\text{inoH}_{-3})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , gemessen in DIAMOND.

$\text{O}_D\text{-H}\cdots\text{O}_A$	$\text{O}_D\text{-H}$	$\text{H}\cdots\text{O}_A$	$\text{O}_D\text{-O}_A$	$\text{O}_D\text{-H}\cdots\text{O}_A$
O(W2)-H(W4)…O(5)	0.678	2.180	2.831	161.3
O(7)-H(22)…O(W2)	0.733	2.248	2.941	158.1
O(4)-H(19)…O(W2)	0.719	2.085	2.804	177.6
O(9)-H(21)…O(1)	0.761	2.356	2.995	142.4
O(5)-H(17)…O(9)	0.772	2.148	2.907	167.5
O(1)-H(15)…O(11)	0.883	1.685	2.567	167.5
O(2)-H(13)…O(12)	0.820	1.759	2.572	170.5
O(W1)-H(W1)…O(7)	0.838	2.004	2.839	137.9
O(W1)-H(W2)…O(4)	0.761	2.137	2.880	165.5

## 2. $[K_2(\text{ino})_2][\text{Ga(III})(\text{inoH}_2)(\text{inoH}_3)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

**Tabelle 1:** Kristallographische Daten für  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Ga(III})(\text{inoH}_2)(\text{inoH}_3)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis
Diffraktometer	Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD
Identifizierungscode	sh2697
Zusammensetzung	C24 H51 Ga K2 O28
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	935.57
Temperatur [K]	100(2)
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a = 9.7635(2) Å b = 9.8330(2) Å c = 9.8350(2) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	823.35(3)
Z	1
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.887
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.205
F(000)	488
Kristallgröße [mm]	0.27 x 0.12 x 0.082
Bereich Theta [°]	2.25 to 25.99.
Bereich h k l	-12<=h<=12, -12<=k<=12, -12<=l<=12
gemessene Reflexe	16474
Unabhängige Reflexe	3231 [R(int) = 0.0292]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	2893
Absorptionskorrektur	Multiscan
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	3231 / 2 / 289
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.045
R/ wR für I>2σ(I)	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0747
R für alle Reflexe	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0775
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.534 and -0.460

---

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Ga(III})(\text{inoH}_2)(\text{inoH}_3)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	5000	0	0	16(1)
C(11)	7808(2)	-181(2)	-332(2)	11(1)
O(11)	6695(2)	504(2)	-670(2)	11(1)
C(12)	7101(2)	-1867(2)	-973(2)	12(1)
O(12)	6298(2)	-2290(2)	-2558(2)	16(1)
C(13)	6013(2)	-2580(2)	-256(2)	11(1)
O(13)	4716(2)	-2112(2)	-657(2)	13(1)
C(14)	3148(2)	2147(2)	-1443(2)	11(1)
O(14)	4210(2)	2741(2)	-2104(2)	14(1)

C(15)	2402(2)	464(2)	-2109(2)	10(1)
O(15)	3580(2)	-140(2)	-1974(2)	10(1)
C(16)	8677(2)	193(2)	1354(2)	11(1)
O(16)	9464(2)	1756(2)	2006(2)	14(1)
K(2)	6241(1)	-1068(1)	-4898(1)	13(1)
C(21)	8799(2)	2681(2)	-3503(2)	11(1)
O(21)	8953(2)	1272(2)	-3718(2)	13(1)
C(22)	8085(2)	-7135(2)	-2344(2)	11(1)
O(22)	6600(2)	1745(2)	-2764(2)	12(1)
C(23)	8047(2)	-5564(2)	-2057(2)	11(1)
O(23)	7393(2)	-5280(2)	-988(2)	15(1)
C(24)	7259(2)	-5148(2)	-3467(2)	11(1)
O(24)	5614(2)	-5905(2)	-4065(2)	13(1)
C(25)	7917(2)	-5495(2)	-4639(2)	11(1)
O(25)	7146(2)	-5116(2)	-5952(2)	14(1)
C(26)	7930(2)	-7065(2)	-4987(2)	10(1)
O(26)	3578(2)	-1838(2)	-4217(2)	10(1)
O(1W)	8027(2)	-6004(2)	1711(2)	22(1)
O(2W)	8790(2)	-1994(2)	-4966(2)	14(1)

**Tabelle 3:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen O<sub>Donor</sub>-H···O<sub>Akzeptor</sub> für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ga(III)(inoH<sub>2</sub>)(inoH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, gemessen in DIAMOND.

O <sub>D</sub> -H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -H	H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -H···O <sub>A</sub>
O(1W)-H(1WB)···O(23)	0.839	1.975	2.782	161.1
O(1W)-H(1WA)···O(25)	0.542	2.270	2.801	167.0
O(16)-H(16O)···O(1W)	0.724	2.248	2.936	159.2
O(26)-H(26O)···O(15)	0.809	1.738	2.546	178.3
O(22)-H(22O)···O(11)	0.865	1.680	2.545	178.3
O(23)-H(23O)···O(14)	0.706	2.190	2.883	176.7
O(2W)-H(2WA)···O(16)	0.773	2.026	2.795	173.8
O(2W)-H(2WB)···O(25)	0.754	2.116	2.857	176.8
O(21)-H(21O)···O(2W)	0.735	2.150	2.872	167.6

### 3. [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ge(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O

**Tabelle1:** Kristallographische Daten für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ge(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O.

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis
Diffaktometer	Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD
Identifizierungscode	sh2596
Zusammensetzung	C24 H50 Ge K2 O28
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	937.43
Temperatur [K]	100(2) K
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zellkonstanten	a = 9.6301(8) Å
	$\alpha$ = 99.728(4)°.

Volumen [Å <sup>3</sup> ]	b = 9.8493(8) Å	β= 108.613(4)°.
Z	c = 9.9037(8) Å	γ = 106.347(4)°.
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	818.92(12)	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1	
F(000)	1.901	
Kristallgröße [mm]	1.306	
Bereich Theta [°]	488	
Bereich h k l	0.15 x 0.1 x 0.1	
gemessene Reflexe	2.25 to 26.00	
Unabhängige Reflexe	-11<=h<=11, -12<=k<=12, -12<=l<=12	
Beobachtete Reflexe (>2σ)	21397	
Absorptionskorrektur	3216 [R(int) = 0.0655]	
Verfeinerung	3023	
Data / Restraints / Parameter	semi-empirisch	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
R/ wR für I>2σ(I)	3216 / 0 / 302	
R für alle Reflexe	1.069	
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1214	
	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1250	
	2.094 and -1.147	

---

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Ge(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O. U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
—				
Ge(1)	5000	5000	10000	9(1)
K(1)	6262(1)	3942(1)	5069(1)	15(1)
O(11)	6516(2)	2937(2)	7486(2)	15(1)
O(12)	3632(2)	4838(2)	8070(2)	11(1)
O(13)	8988(2)	6336(2)	6288(2)	15(1)
O(14)	3379(2)	3193(2)	2740(2)	14(1)
O(21)	4772(2)	3026(2)	9328(2)	12(1)
O(22)	493(2)	3116(2)	7870(2)	15(1)
O(24)	2585(2)	217(2)	961(2)	16(1)
O(31)	4149(2)	7735(2)	7974(2)	15(1)
O(32)	3286(2)	4364(2)	10565(2)	12(1)
O(34)	4476(2)	960(2)	4014(2)	15(1)
O(44)	3005(2)	141(2)	5943(2)	15(1)
O(54)	6377(2)	6847(2)	4252(2)	13(1)
C(11)	7235(3)	3312(3)	9058(3)	13(1)
C(12)	2392(3)	5398(3)	7895(3)	11(1)
C(13)	8818(3)	7744(3)	6499(3)	12(1)
C(14)	1878(3)	2057(3)	2327(3)	13(1)
C(21)	6092(3)	2569(3)	9712(3)	13(1)
C(22)	1252(3)	4665(3)	8566(3)	13(1)
C(24)	1965(3)	502(3)	2066(3)	13(1)
C(31)	3089(3)	7076(3)	8605(3)	13(1)

C(32)	2108(3)	5013(3)	10244(3)	12(1)
C(34)	2832(3)	142(3)	3469(3)	13(1)
C(44)	2163(3)	476(3)	4643(3)	13(1)
C(54)	7900(3)	7972(3)	5028(3)	12(1)
O(1W)	-1251(2)	2975(2)	4977(2)	17(1)
O(2W)	2049(2)	1019(2)	8226(2)	17(1)

**Tabelle 3:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen O<sub>Donor</sub>-H···O<sub>Akzeptor</sub> für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Ge(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O, gemessen in DIAMOND.

O <sub>D</sub> -H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -H	H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -H···O <sub>A</sub>
O(2W)-H(2WB)···O(21)	0.837	1.713	2.550	178.4
O(2W)-H(2WA)···O(24)	0.796	2.113	2.879	161.5
O(44)-H(44O)···O(2W)	0.855	1.943	2.798	178.9
O(22)-H(22O)···O(2W)	0.767	2.135	2.879	163.5
O(54)-H(54O)···O(12)	0.814	1.783	2.594	174.1
O(24)-H(24O)···O(31)	0.708	2.281	2.943	156.3
O(14)-H(14O)···O(32)	0.885	1.715	2.598	175.6
O(34)-H(34O)···O(44)	0.733	2.230	2.914	155.6
O(1W)-H(1WA)···O(22)	0.876	1.916	2.777	167.1
O(1W)-H(1WB)···O(44)	0.664	2.229	2.874	164.5
O(13)-H(13O)···O(1W)	0.746	2.106	2.824	161.8

#### 4. [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Sn(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O

**Tabelle1:** Kristallographische Daten für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Sn(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O.

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis	
Diffraktometer	Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD	
Identifizierungscode	sh2520	
Zusammensetzung	C24 H50 K2 O28 Sn	
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	983.53	
Temperatur [K]	100(2)	
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zellkonstanten	a = 9.7105(6) Å b = 9.8853(6) Å c = 9.9446(6) Å	$\alpha = 98.962(3)^\circ$ . $\beta = 108.761(2)^\circ$ . $\gamma = 106.851(2)^\circ$ .
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	831.76(9)	
Z	1	
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.964	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.133	
F(000)	506	
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.25 x 0.40	
Bereich Theta [°]	2.24 to 42.04°.	
Bereich h k l	-18<=h<=18, -17<=k<=17, -17<=l<=17	
gemessene Reflexe	34741	
Unabhängige Reflexe	9907 [R(int) = 0.0328]	

Beobachtete Reflexe ( $>2\sigma$ )	9665
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / Restraints / Parameter	9907 / 0 / 346
Goodness-of-fit on $F^2$	1.102
R/ wR für $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0.0235, wR2 = 0.0648
R für alle Reflexe	R1 = 0.0240, wR2 = 0.0651
Restelektronendichte [ $e\text{\AA}^{-3}$ ]	3.538 and -2.092

---

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{Sn(IV)}(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	5000	0	0	6(1)
C(11)	2010(1)	35(1)	199(1)	9(1)
C(12)	8791(1)	306(1)	1477(1)	9(1)
C(13)	7677(1)	-441(1)	2165(1)	8(1)
C(14)	6958(1)	-2106(1)	1440(1)	9(1)
C(15)	3842(1)	2486(1)	246(1)	9(1)
C(16)	2704(1)	1710(1)	890(1)	9(1)
O(11)	3125(1)	-654(1)	569(1)	9(1)
O(12)	9511(1)	1856(1)	2146(1)	11(1)
O(13)	6467(1)	129(1)	2062(1)	9(1)
O(14)	5882(1)	-2773(1)	-7945(1)	12(1)
O(15)	5198(1)	2116(1)	687(1)	9(1)
O(16)	6564(1)	-2063(1)	-2453(1)	12(1)
K(1)	6264(1)	-1077(1)	-4907(1)	11(1)
C(21)	8787(1)	2758(1)	-3548(1)	9(1)
C(22)	2132(1)	-3001(1)	-4996(1)	8(1)
C(23)	2184(1)	-4548(1)	-5336(1)	9(1)
C(24)	2847(1)	-4855(1)	-6503(1)	9(1)
C(25)	1966(1)	-4497(1)	-7902(1)	9(1)
C(26)	8101(1)	2945(1)	-2372(1)	9(1)
O(24)	8934(1)	1356(1)	-3771(1)	12(1)
O(21)	3642(1)	-1892(1)	-4233(1)	10(1)
O(26)	6985(1)	-5101(1)	-5950(1)	11(1)
O(23)	4479(1)	-4034(1)	-5971(1)	11(1)
O(25)	2575(1)	-4757(1)	-9004(1)	12(1)
O(22)	3380(1)	-1819(1)	-7236(1)	11(1)
O(1W)	8763(1)	-2017(1)	-5021(1)	12(1)
O(2W)	7975(1)	4027(1)	1787(1)	14(1)

---

**Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen O<sub>Donor</sub>-H···O<sub>Akzeptor</sub> für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Sn(IV)(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O, gemessen in DIAMOND.**

O <sub>D</sub> -H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -H	H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -H···O <sub>A</sub>
O(2W)-H(2WB)···O(15)	0.842	1.716	2.557	176.6
O(2W)-H(2WA)···O(25)	0.808	2.130	2.891	157.1
O(12)-H(12O)···O(2W)	0.799	2.195	2.951	158.2
O(25)-H(25O)···O(14)	0.814	2.172	2.966	165.2
O(22)-H(22O)···O(11)	0.824	1.774	2.598	177.9
O(21)-H(21O)···O(13)	0.820	1.787	2.607	177.4
O(1W)-H(1WA)···O(12)	0.839	1.936	2.762	167.7
O(1W)-H(1WB)···O(26)	0.730	2.143	2.859	167.0
O(24)-H(24O)···O(1W)	0.787	2.060	2.828	165.2

## 5. [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Ti(IV)(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O

**Tabelle1: Kristallographische Daten für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Ti(IV)(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O.**

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis	
Diffraktometer	Stoe Stadi 4	
Identifizierungscode	sh2464	
Zusammensetzung	C12 H25 K O14 Ti0.50	
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	456.37	
Temperatur [K]	298(2)	
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zellkonstanten	a = 9.884(2) Å b = 9.905(2) Å c = 9.973(2) Å	$\alpha$ = 108.63(3)°. $\beta$ = 99.41(3)°. $\gamma$ = 106.80(3)°.
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	849.8(3)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.784	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.609	
F(000)	478	
Kristallgröße [mm]	0.3 x 0.2 x 0.1	
Bereich Theta [°]	2.24 to 25.00	
Bereich h k l	-11<=h<=11, -10<=k<=11, -11<=l<=0	
gemessene Reflexe	2982	
Unabhängige Reflexe	2982 [R(int) = 0.0000]	
Beobachtete Reflexe (>2σ)	2707	
Absorptionskorrektur	None	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameter	2982 / 0 / 350	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.076	
R/ wR für  I>2σ(I)	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0758	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0807	
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.303 and -0.429	

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{Ti(IV)}(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .  $U(\text{eq}) = 1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ti	5000	0	5000	15(1)
C(1)	4838(2)	2839(2)	4683(2)	22(1)
O(1)	5504(2)	1717(2)	4370(2)	22(1)
C(2)	5212(2)	3708(2)	6359(2)	23(1)
O(2)	6772(2)	4493(2)	7020(2)	31(1)
C(3)	4541(2)	2628(2)	7094(2)	19(1)
O(3)	5158(2)	1466(2)	6942(1)	19(1)
C(4)	2860(2)	1889(2)	6415(2)	21(1)
O(4)	2237(2)	866(2)	7087(2)	32(1)
C(5)	2456(2)	1039(2)	4732(2)	22(1)
O(5)	2949(2)	-217(2)	4393(2)	22(1)
C(6)	3156(2)	2132(2)	4034(2)	24(1)
O(6)	7252(2)	-1371(2)	7543(2)	34(1)
K	6124(1)	-1220(1)	9938(1)	29(1)
C(7)	9870(2)	2269(2)	11560(2)	21(1)
O(7)	9109(2)	643(2)	11011(2)	27(1)
C(8)	9527(2)	2907(2)	10385(2)	21(1)
O(8)	10112(2)	-2100(2)	10901(2)	30(1)
C(9)	7956(2)	2922(2)	10029(2)	20(1)
O(9)	6855(2)	1420(2)	9244(2)	23(1)
C(10)	7700(2)	3798(2)	11491(2)	21(1)
O(10)	3720(2)	-3925(2)	8741(2)	30(1)
C(11)	7895(2)	3113(2)	12655(2)	21(1)
O(11)	6779(2)	1637(2)	12238(2)	26(1)
C(12)	9462(2)	3076(2)	12952(2)	22(1)
O(12)	9735(2)	2443(2)	14027(2)	32(1)
O(1W)	1048(2)	-2991(2)	3236(2)	36(1)
O(2W)	6981(2)	-3803(2)	9978(2)	32(1)

**Tabelle 3:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{O}_{\text{Donor}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{Akzeptor}}$  für  $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{Ti(IV)}(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , gemessen in DIAMOND.

$\text{O}_{\text{D}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}\text{-H}$	$\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}\text{-O}_{\text{A}}$	$\text{O}_{\text{D}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$
O(1W)-H(1WB)…O(12)	0.804	2.132	2.886	156.4
O(1W)-H(1WA)…O(5)	0.844	1.744	2.587	177.1
O(8)-H(8O)…O(1W)	0.807	2.048	2.854	176.4
O(12)-H(12O)…O(4)	0.694	2.333	3.008	164.9
O(11)-H(11O)…O(1)	0.858	1.777	2.634	177.0
O(9)-H(9O)…O(3)	0.824	1.811	2.634	176.4
O(2W)-H(2WA)…O(2)	0.819	2.071	2.831	172.9
O(2W)-H(2WB)…O(8)	0.782	2.125	2.886	164.5
O(10)-H(10O)…O(2W)	0.789	2.125	2.898	166.4

## 6. $[K_2(\text{ino})_2][\text{Mn(IV)}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

**Tabelle 1:** Kristallographische Daten für  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Mn(IV)}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis
Diffraktometer	Stoe IPDS
Identifizierungscode	sh2562
Zusammensetzung	C24 H50 K2 Mn O28
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	919.78
Temperatur [K]	200(2)
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a = 9.7248(19) Å b = 9.883(2) Å c = 9.953(2) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	837.7(3)
Z	1
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.823
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.757
F(000)	481
Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.2 x 0.1
Bereich Theta [°]	2.23 to 26.00°.
Bereich h k l	-11<=h<=11, -12<=k<=12, -12<=l<=12
gemessene Reflexe	6608
Unabhängige Reflexe	3066 [R(int) = 0.0375]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	2420
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	3066 / 0 / 302
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.962
R/ wR für I>2σ(I)	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0820
R für alle Reflexe	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0885
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.673 and -0.348

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[K_2(\text{ino})_2][\text{Mn(IV)}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	5000	0	0	8(1)
C(11)	3906(2)	2444(2)	294(3)	11(1)
O(11)	5216(2)	1986(2)	668(2)	11(1)
C(12)	3088(3)	2080(3)	-1397(3)	12(1)
O(12)	4156(2)	2738(2)	-2018(2)	17(1)
C(13)	2387(2)	409(3)	-2098(3)	12(1)
O(13)	3607(2)	-162(2)	-1936(2)	11(1)
C(14)	8741(2)	312(3)	1425(3)	13(1)
O(14)	10498(2)	-1869(2)	-2117(2)	18(1)
C(15)	7890(2)	-31(3)	-252(3)	12(1)

O(15)	6721(2)	615(2)	-575(2)	12(1)
C(16)	7230(3)	-1705(3)	-944(3)	13(1)
O(16)	6506(2)	-2083(2)	-2522(2)	17(1)
K(1)	6255(1)	-1073(1)	-4939(1)	17(1)
C(21)	8815(2)	2738(2)	-3495(3)	12(1)
O(21)	8973(2)	1329(2)	-3718(2)	18(1)
C(22)	7898(2)	2967(2)	-4977(3)	12(1)
O(22)	3616(2)	-1849(2)	-4251(2)	13(1)
C(23)	7843(3)	-5479(2)	-4638(3)	13(1)
O(23)	7005(2)	-5136(2)	-5937(2)	17(1)
C(24)	7191(3)	-5133(3)	-3469(3)	14(1)
O(24)	4452(2)	-4055(2)	-5995(2)	17(1)
C(25)	8047(3)	4496(3)	-2059(3)	14(1)
O(25)	7430(2)	-5218(2)	-962(2)	18(1)
C(26)	8119(2)	2940(3)	-2336(3)	13(1)
O(26)	6628(2)	1809(2)	-2745(2)	15(1)
O(1W)	8757(2)	-2020(2)	-5022(2)	20(1)
O(2W)	7946(2)	3965(2)	1771(2)	20(1)

**Tabelle 4: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen O<sub>Donor</sub>-H···O<sub>Akzeptor</sub> für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Mn(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O, gemessen in DIAMOND.**

O <sub>D</sub> -H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -H	H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -H···O <sub>A</sub>
O(2W)-H(2WA)···O(25)	0.822	2.118	2.895	157.6
O(2W)-H(2WB)···O(11)	0.801	1.775	2.576	177.5
O(23)-H(23O)···O(2W)	0.806	2.022	2.819	169.3
O(14)-H(14O)···O(2W)	0.769	2.146	2.891	163.1
O(16)-H(16O)···O(22)	0.752	2.249	2.891	143.9
O(22)-H(22O)···O(13)	0.833	1.791	2.620	172.3
O(26)-H(26O)···O(15)	0.871	1.747	2.614	173.0
O(25)-H(25O)···O(12)	0.679	2.347	2.986	157.6
O(1W)-H(1WB)···O(23)	0.815	2.104	2.896	163.8
O(1W)-H(1WA)···O(14)	0.898	1.913	2.807	173.4
O(21)-H(21O)···O(1W)	0.762	2.097	2.844	167.0

## 7. [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Ru(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O

**Tabelle1: Kristallographische Daten für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Ru(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O.**

Operator	Dr. Volker Huch / Barbara Kutzky
Diffraktometer	Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD
Identifizierungscode	sh2778
Zusammensetzung	C24 H50 K2 O28 Ru
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	965.91
Temperatur [K]	100(2) K
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073
Kristallsystem	Triklin

Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Zellkonstanten	a = 9.6761(8) Å b = 9.8651(7) Å c = 9.9279(8) Å	$\alpha = 99.368(3)^\circ$ . $\beta = 108.775(2)^\circ$ . $\gamma = 106.463(2)^\circ$ .	
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	826.11(11)		
Z	1		
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.942		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.842 mm		
F(000)	500		
Kristallgröße [mm]	0.342 x 0.063 x 0.035		
Bereich Theta [°]	2.24 to 26.00°.		
Bereich h k l	-11<=h<=11, -9<=k<=12, -12<=l<=11		
gemessene Reflexe	5590		
Unabhängige Reflexe	3152 [R(int) = 0.0300]		
Beobachtete Reflexe (>2σ)	2754		
Absorptionskorrektur	semi-empirisch		
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Data / Restraints / Parameter	3152 / 0 / 302		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.042		
R/ wR für  I>2σ(I)	R1 = 0.0323, wR2 = 0.0786		
R für alle Reflexe	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0830		
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.121 and -0.804		

---

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{Ru}(\text{IV})(\text{inoH}_{-3})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	5000	5000	0	8(1)
K(1)	6258(1)	3924(1)	5072(1)	16(1)
O(1)	4777(2)	2936(2)	-696(2)	12(1)
O(2)	5853(3)	2247(2)	2028(2)	16(1)
O(3)	6435(2)	5155(2)	2013(2)	11(1)
O(4)	9506(2)	6864(2)	2136(2)	16(1)
O(5)	6801(2)	5640(2)	-587(2)	12(1)
O(6)	6530(3)	2932(2)	-2492(2)	16(1)
O(13)	4468(3)	954(2)	4016(2)	15(1)
O(14)	2999(3)	111(2)	5937(2)	15(1)
O(15)	3632(2)	3118(2)	5756(2)	13(1)
O(16)	8950(3)	6338(2)	6255(2)	17(1)
O(17)	3378(2)	3178(2)	2757(2)	15(1)
O(18)	2574(3)	230(2)	976(2)	17(1)
OW1	8759(3)	2984(3)	4978(3)	17(1)
C(1)	6115(3)	2535(3)	-277(3)	12(1)
C(2)	6923(3)	2908(3)	1411(3)	13(1)
C(3)	7641(3)	4581(3)	2131(3)	11(1)
C(4)	8760(3)	5311(3)	1445(3)	13(1)
C(5)	7937(3)	4970(3)	-230(3)	12(1)
C(6)	7254(3)	3297(3)	-921(3)	13(1)

C(7)	2833(3)	140(3)	3481(3)	12(1)
C(8)	2163(3)	461(3)	4645(3)	13(1)
C(9)	2117(3)	2011(3)	4988(3)	12(1)
C(10)	8806(3)	7750(3)	6483(3)	12(1)
C(11)	1889(3)	2054(3)	2353(3)	12(1)
C(12)	1959(3)	501(3)	2074(3)	13(1)
OW2	2023(3)	1002(3)	8216(2)	19(1)

**Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen O<sub>Donor</sub>-H···O<sub>Akzeptor</sub> für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Ru(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O, gemessen in DIAMOND.**

O <sub>D</sub> -H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -H	H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -H···O <sub>A</sub>
O(W2)-H(W3)···O(1)	0.826	1.725	2.550	176.7
O(2W)-H(W4)···O(18)	0.865	2.046	2.887	164.1
O(14)-H(7O)···O(W2)	0.791	2.036	2.826	177.0
O(4)-H(4O)···O(W2)	0.850	2.089	2.901	159.8
O(18)-H(3O)···O(2)	0.811	2.183	2.954	158.1
O(17)-H(1O)···O(5)	0.738	1.860	2.593	172.8
O(15)-H(6O)···O(3)	0.827	1.770	2.596	177.2
O(W1)-H(W1)···O(14)	0.740	2.157	2.864	160.2
O(W1)-H(W2)···O(4)	0.869	1.918	2.770	166.3
O(16)-H(5O)···O(W1)	0.766	2.076	2.834	170.3

## 8. [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Os(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O

**Tabelle1: Kristallographische Daten für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Os(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O.**

Operator	Dr. Volker Huch / Barbara Kutzky
Diffraktometer	Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD
Identifizierungscode	sh2761
Zusammensetzung	C24 H50 K2 O28 Os
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1055.04
Temperatur [K]	100(2) K
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P <sup>1</sup>
Zellkonstanten	a = 9.7230(4) Å b = 9.8726(4) Å c = 9.9279(4) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	830.26(6)
Z	1
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	2.110
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.206
F(000)	532
Kristallgröße [mm]	0.388 x 0.116 x 0.072
Bereich Theta [°]	3.55 to 35.00°.
Bereich h k l	-15<=h<=15, -15<=k<=15, -16<=l<=16
gemessene Reflexe	28476

Unabhängige Reflexe	7279 [R(int) = 0.0312]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	7265
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	7279 / 0 / 302
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.048
R/ wR für I>2σ(I)	R1 = 0.0168, wR2 = 0.0363
R für alle Reflexe	R1 = 0.0169, wR2 = 0.0364
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.901 and -0.744

---

**Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Os(IV)(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O. U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.**

	x	y	z	U(eq)
Os(1)	5000	5000	0	8(1)
K(1)	6256(1)	3915(1)	5077(1)	17(1)
O(1)	4782(1)	2917(1)	-693(1)	12(1)
O(2)	5856(1)	2249(1)	2036(1)	17(1)
O(3)	6454(1)	5154(1)	2026(1)	12(1)
O(4)	9503(1)	6849(1)	2127(1)	17(1)
O(5)	6810(1)	5625(1)	-593(1)	12(1)
O(6)	6527(1)	2915(1)	-2484(1)	17(1)
O(13)	4457(1)	947(1)	4014(1)	16(1)
O(14)	2996(1)	109(1)	5932(1)	17(1)
O(15)	3631(1)	3119(1)	5759(1)	14(1)
O(16)	8940(1)	6338(1)	6248(1)	17(1)
O(17)	3376(1)	3183(1)	2757(1)	15(1)
O(18)	2570(1)	236(1)	980(1)	18(1)
OW1	8768(1)	2986(1)	4982(1)	18(1)
C(1)	6124(2)	2521(1)	-270(1)	12(1)
C(2)	6929(2)	2905(1)	1416(1)	13(1)
C(3)	7651(1)	4568(1)	2136(1)	12(1)
C(4)	8760(1)	5300(1)	1448(1)	13(1)
C(5)	7944(2)	4957(1)	-228(1)	12(1)
C(6)	7257(2)	3281(1)	-917(1)	13(1)
C(7)	2826(2)	141(1)	3478(1)	13(1)
C(8)	2163(2)	461(1)	4646(1)	12(1)
C(9)	2118(1)	2012(1)	4989(1)	12(1)
C(10)	8795(2)	7745(1)	6474(1)	12(1)
C(11)	1892(2)	2060(1)	2355(1)	13(1)
C(12)	1954(2)	506(1)	2076(1)	14(1)
OW2	2023(1)	1004(1)	8215(1)	20(1)

---

**Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen O<sub>Donor</sub>-H···O<sub>Akzeptor</sub> für [K<sub>2</sub>(ino)<sub>2</sub>][Os(IV)(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O, gemessen in DIAMOND.**

O <sub>D</sub> -H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -H	H···O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -O <sub>A</sub>	O <sub>D</sub> -H···O <sub>A</sub>
O(W2)-H(W3)···O(1)	0.884	1.668	2.551	177.0
O(2W)-H(W4)···O(18)	0.832	2.098	2.889	158.6
O(14)-H(7O)···O(W2)	0.817	2.018	2.834	176.0
O(2)-H(2O)···O(17)	0.790	2.370	3.058	146.2
O(18)-H(3O)···O(2)	0.809	2.179	2.966	164.3
O(17)-H(1O)···O(5)	0.823	1.769	2.592	178.6
O(15)-H(6O)···O(3)	0.803	1.796	2.798	176.1
O(6)-H(9O)···O(15)	0.778	2.201	2.879	145.9
O(W1)-H(W1)···O(14)	0.780	2.109	2.866	163.3
O(W1)-H(W2)···O(4)	0.853	1.932	2.771	167.4
O(16)-H(5O)···O(W1)	0.780	2.072	2.840	168.6

## 9. Rb[Sb(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O

**Tabelle 1: Kristallographische Daten für Rb[Sb(inoH<sub>-3</sub>)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O.**

Operator	Dr. Iris Oppel	
Diffraktometer		
Identifizierungscode	p21c	
Zusammensetzung	C12 H21 O15 Rb Sb	
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	612.51	
Temperatur [K]	113(2)	
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zellkonstanten	a = 6.5079(3) Å b = 18.1586(8) Å c = 7.5040(3) Å	α = 90°. β = 94.426(4)°. γ = 90°.
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	884.14(7)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	2.301	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.379	
F(000)	602	
Kristallgröße [mm]	0.428 x 0.199 x 0.088	
Bereich Theta [°]	2.94 to 25.25	
Bereich h k l	-7<=h<=7, -21<=k<=21, -8<=l<=8	
gemessene Reflexe	14195	
Unabhängige Reflexe	1595 [R(int) = 0.0304]	
Beobachtete Reflexe (>2σ)	1453	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameter	1595 / 3 / 151	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.078	
R/ wR für I>2σ(I)	R1 = 0.0212, wR2 = 0.0516	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0240, wR2 = 0.0524	
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.621 and -0.419	

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Rb}[\text{Sb}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .  $U(\text{eq}) = 1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sb(1)	0	5000	0	9(1)
Rb(1)	2750(3)	5256(1)	-4833(2)	22(1)
O(7)	3756(5)	6875(2)	-5059(4)	53(1)
O(8)	7630(20)	4881(8)	-5030(20)	47(5)
O(1)	-987(3)	4165(1)	1373(2)	13(1)
O(2)	2481(3)	3731(1)	3814(3)	24(1)
O(3)	2875(3)	4773(1)	898(2)	12(1)
O(4)	4504(4)	4175(1)	-2245(3)	27(1)
O(5)	214(3)	4373(1)	-2123(2)	12(1)
O(6)	-2083(3)	3092(1)	-1393(3)	16(1)
C(1)	66(4)	3475(2)	1267(4)	13(1)
C(2)	2321(4)	3515(2)	1988(4)	16(1)
C(3)	3553(4)	4021(2)	827(4)	14(1)
C(4)	3404(4)	3729(2)	-1093(4)	16(1)
C(5)	1167(4)	3665(2)	-1863(4)	13(1)
C(6)	-14(4)	3173(2)	-652(4)	13(1)

## 10. $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$

**Tabelle1:** Kristallographische Daten für  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_3)_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis
Diffraktometer	Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD
Identifizierungscode	sh2567
Zusammensetzung	C12 H22.50 O14.25 Pb3
Formelmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	1016.37
Temperatur [K]	100(2) K
Strahlung (Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ])	0.71073 $\text{\AA}$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P4_32$
Zellkonstanten	$a = 16.5395(3) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$ . $b = 16.5395(3) \text{\AA}$ $\beta = 90^\circ$ . $c = 16.5395(3) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	4524.46(14)
Z	8
Berechnete Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2.984
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	22.335
F(000)	3636
Kristallgröße [mm]	0.15 x 0.15 x 0.15
Bereich Theta [°]	1.74 to 25.99
Bereich h k l	-20 <= h <= 20, -16 <= k <= 19, -9 <= l <= 20
gemessene Reflexe	8482
Unabhängige Reflexe	1496 [R(int) = 0.0565]
Beobachtete Reflexe (>2 $\sigma$ )	1238

Absorptionskorrektur	None
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / Restraints / Parameter	1496 / 0 / 89
Goodness-of-fit on $F^2$	1.119
R/ wR für $ I  > 2\sigma(I)$	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0926
R für alle Reflexe	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0983
Absolute Struktur-Parameter	0.00(3)
Restelektronendichte [ $e\text{\AA}^{-3}$ ]	1.809 and -0.806

---

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ . U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	6367(1)	2504(1)	9444(1)	24(1)
C(1)	5512(8)	747(8)	9911(8)	25(3)
O(1)	6148(6)	2384(5)	8057(5)	23(2)
C(2)	7513(8)	1821(8)	8019(8)	24(3)
O(2)	7287(6)	1385(6)	8772(6)	33(2)
C(3)	6054(9)	4433(8)	10194(8)	27(3)
O(3)	6636(6)	3941(5)	9828(6)	25(2)
C(4)	5216(9)	4030(10)	10236(9)	35(4)
O(4)	5268(6)	3231(6)	10589(6)	31(2)
O(1W)	5298(15)	3750	12202(15)	56(10)
O(2W)	8294(17)	245(17)	9342(17)	63(8)

---

## 11. $[\text{Pb}_3(\text{tmciH}_{-3})(\text{tmciH}_{-2})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**Tabelle1:** Kristallographische Daten für  $[\text{Pb}_3(\text{tmciH}_{-3})(\text{tmciH}_{-2})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis
Diffraktometer	Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD
Identifizierungscode	sh2584
Zusammensetzung	C18 H37 N O18 Pb3
Formelmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	1177.06
Temperatur [K]	100(2) K
Strahlung (Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ])	0.71073 $\text{\AA}$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten	$a = 11.755(3) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 13.199(3) \text{\AA}$ $\beta = 95.826(13)^\circ$ .
	$c = 18.063(4) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	2788.0(11)
Z	4
Berechnete Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2.804
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	18.154
F(000)	2168
Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.1 x 0.1

Bereich Theta [°]	1.91 to 26.00°.
Bereich h k l	-13<=h<=14, -16<=k<=16, -22<=l<=22
gemessene Reflexe	32225
Unabhängige Reflexe	5489 [R(int) = 0.0352]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	100.00%
Absorptionskorrektur	Multiscan
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	5489 / 0 / 369
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.037
R/ wR für I>2σ(I)	R1 = 0.0181, wR2 = 0.0397
R für alle Reflexe	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0417
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.748 and -0.700

---

**Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für [Pb<sub>3</sub>(tmciH<sub>.3</sub>)(tmciH<sub>.2</sub>)]NO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.**

	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	7544(1)	5199(1)	10365(1)	16(1)
Pb(2)	5844(1)	4822(1)	8405(1)	18(1)
Pb(3)	8691(1)	3583(1)	8821(1)	19(1)
C(11)	7461(3)	2723(3)	10216(2)	18(1)
O(11)	8018(2)	3603(2)	9984(2)	17(1)
C(12)	7128(4)	2002(3)	9572(3)	20(1)
O(12)	8091(3)	1717(2)	9194(2)	27(1)
C(17)	8885(4)	1061(3)	9607(3)	34(1)
C(13)	6271(4)	2462(3)	8973(3)	21(1)
O(13)	6745(2)	3272(2)	8591(2)	20(1)
C(14)	5208(4)	2752(3)	9348(2)	20(1)
O(14)	4372(2)	3286(2)	8868(2)	22(1)
C(18)	3889(4)	2724(4)	8237(3)	31(1)
C(15)	5449(4)	3433(3)	10025(3)	19(1)
O(15)	5749(2)	4433(2)	9817(2)	16(1)
C(16)	6371(3)	2964(3)	10566(2)	17(1)
O(16)	6548(2)	3671(2)	11169(2)	19(1)
C(19)	7256(4)	3308(4)	11798(3)	30(1)
C(21)	7423(3)	6784(3)	8972(2)	18(1)
O(21)	6878(2)	5926(2)	9256(2)	17(1)
C(22)	7495(4)	6691(3)	8132(3)	21(1)
O(22)	6407(2)	6525(2)	7728(2)	23(1)
C(27)	5595(4)	7295(3)	7814(3)	29(1)
C(23)	8248(4)	5813(3)	7929(3)	19(1)
O(23)	7751(2)	4858(2)	8062(2)	20(1)
C(24)	9430(4)	5957(3)	8347(2)	19(1)
O(24)	10187(3)	5116(2)	8259(2)	22(1)
C(28)	10439(4)	4967(3)	7514(3)	32(1)
C(25)	9442(4)	6097(3)	9178(2)	18(1)
O(25)	9165(2)	5185(2)	9554(2)	17(1)

C(26)	8631(3)	6947(3)	9337(2)	17(1)
O(26)	8692(2)	7028(2)	10132(2)	20(1)
C(29)	8151(4)	7913(3)	10390(3)	31(1)
O(1W)	2281(4)	766(3)	1612(2)	35(1)
O(2W)	6199(3)	9768(3)	821(2)	46(1)
O(3W)	4052(3)	713(3)	680(2)	51(1)
N(1)	9016(4)	548(3)	1668(2)	35(1)
O(1)	8022(3)	856(3)	1558(3)	63(1)
O(2)	9830(4)	1138(4)	1665(3)	76(2)
O(3)	9190(5)	-348(3)	1793(3)	80(2)

---

## 12. $[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tmciH}_{-3})_2]$

Tabelle1: Kristallographische Daten für  $[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tmciH}_{-3})_2]$

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis
Diffraktometer	Stoe IPDS
Identifizierungscode	sh2640
Zusammensetzung	C36 H64 O30 V4
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1180.63
Temperatur [K]	100(2)
Strahlung (Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ])	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten	$a = 16.623(3) \text{\AA}$ $b = 17.682(4) \text{\AA}$ $c = 17.183(3) \text{\AA}$
Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	4712.2(16) $\text{\AA}^3$
Z	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.664
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.868
F(000)	2448
Kristallgröße [mm]	0.3 x 0.2 x 0.2
Bereich Theta [°]	2.42 to 25.00
Bereich h k l	-19<=h<=19, -20<=k<=20, -19<=l<=20
gemessene Reflexe	33246
Unabhängige Reflexe	8252 [R(int) = 0.0533]
Beobachtete Reflexe (>2 $\sigma$ )	5763
Absorptionskorrektur	empirisch
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	8252 / 0 / 656
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.912
R/ wR für I>2 $\sigma$ (I)	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0917
R für alle Reflexe	R1 = 0.0619, wR2 = 0.0998
Restelektronendichte [e $\text{\AA}^{-3}$ ]	0.779 and -0.348

---

**Tabelle 2: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tmciH}_{-3})_2]$ . U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.**

	x	y	z	U(eq)
V(3)	2285(1)	9476(1)	5726(1)	22(1)
V(4)	3139(1)	9843(1)	4268(1)	29(1)
O(25)	3169(2)	9376(1)	3482(2)	48(1)
O(2W)	4281(2)	9308(2)	5072(2)	49(1)
O(26)	2262(2)	9924(1)	6528(1)	42(1)
C(19)	3679(3)	11405(2)	4623(3)	52(1)
C(20)	2804(3)	11703(2)	4037(2)	39(1)
C(21)	2088(2)	11167(2)	4037(2)	28(1)
C(22)	2055(2)	11136(2)	4914(2)	24(1)
C(23)	2941(2)	10945(2)	5585(2)	28(1)
C(24)	3667(2)	11427(2)	5514(3)	46(1)
O(19)	3874(2)	10665(1)	4402(2)	57(1)
O(20)	2814(3)	11811(2)	3222(2)	75(1)
O(21)	2217(2)	10438(1)	3748(1)	31(1)
O(22)	1521(1)	10516(1)	4984(1)	30(1)
O(23)	3090(1)	10163(1)	5499(1)	24(1)
O(24A)	4397(3)	11150(3)	6293(4)	39(1)
O(24B)	4539(4)	11235(3)	5850(4)	37(1)
C(25)	2447(4)	12467(3)	2845(3)	71(2)
C(26)	646(2)	10539(3)	4442(3)	64(1)
C(27)	4963(4)	11610(4)	6630(3)	101(2)
C(28)	1387(2)	8179(2)	4179(2)	30(1)
C(29)	1123(2)	8285(2)	4940(2)	29(1)
C(30)	1647(2)	7726(2)	5629(2)	27(1)
C(31)	2611(2)	7882(2)	5882(2)	23(1)
C(32)	2859(2)	7773(2)	5110(2)	24(1)
C(33)	2359(2)	8313(2)	4403(2)	23(1)
C(34)	916(3)	8629(3)	2773(3)	71(1)
C(35)	610(2)	7499(2)	6262(2)	44(1)
C(36)	4303(2)	7319(2)	5822(2)	44(1)
O(28)	859(2)	8690(2)	3551(2)	46(1)
O(29)	1236(1)	9035(1)	5259(1)	31(1)
O(30)	1446(2)	7773(1)	6367(1)	37(1)
O(31)	2820(1)	8627(1)	6237(1)	24(1)
O(32)	3769(1)	7895(1)	5303(1)	31(1)
O(33)	2561(1)	9072(1)	4658(1)	20(1)
V(1)	2201(1)	5516(1)	5100(1)	22(1)
V(2)	1694(1)	3674(1)	4825(1)	23(1)
O(7)	2523(2)	6040(1)	5918(1)	32(1)
O(1W)	888(2)	5662(1)	4990(2)	31(1)
O(8)	1284(2)	3154(1)	4007(1)	31(1)
C(1)	1711(2)	4620(2)	3457(2)	24(1)
C(2)	2680(2)	4477(2)	3730(2)	29(1)

C(3)	3228(2)	5170(2)	4137(2)	29(1)
C(4)	2907(2)	5861(2)	3569(2)	30(1)
C(5)	1967(2)	6029(2)	3435(2)	27(1)
C(6)	1423(2)	5358(2)	2976(2)	25(1)
O(1)	1521(1)	4623(1)	4204(1)	23(1)
O(2)	2835(1)	3852(1)	4309(1)	31(1)
O(3)	3200(1)	5317(1)	4943(1)	28(1)
O(4)	3405(2)	6520(2)	3910(2)	43(1)
O(5)	1860(1)	6176(1)	4212(1)	27(1)
O(6)	533(1)	5460(1)	2834(1)	33(1)
C(7)	3725(2)	3677(2)	4767(3)	44(1)
C(8)	112(3)	5963(4)	2187(3)	82(2)
C(9)	4210(3)	6529(4)	3803(4)	87(2)
C(10)	2319(2)	4467(2)	6549(2)	26(1)
C(11)	1455(2)	4263(2)	6630(2)	31(1)
C(12)	1091(2)	3525(2)	6179(2)	34(1)
C(13)	1752(3)	2901(2)	6567(2)	43(1)
C(14)	2605(3)	3074(2)	6451(2)	38(1)
C(15)	2966(2)	3822(2)	6886(2)	36(1)
C(16)	900(3)	5468(2)	6871(2)	43(1)
C(17)	1403(4)	1640(3)	6778(3)	63(1)
C(18)	4209(3)	4601(3)	7211(3)	72(2)
O(10)	2183(1)	4586(1)	5686(1)	22(1)
O(11)	813(2)	4842(1)	6298(1)	32(1)
O(12)	899(2)	3567(1)	5287(1)	29(1)
O(13)	1421(2)	2186(1)	6222(2)	63(1)
O(14)	2487(2)	3069(1)	5580(1)	32(1)
O(15)	3768(2)	3954(2)	6791(1)	46(1)

### 13. $K_2[Mn(\text{inoH}_3)_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 1: Kristallographische Daten für  $K_2[Mn(\text{inoH}_3)_2\text{Mn}_2(\text{ox})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis	
Diffstraktometer	Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD	
Identifizierungscode	sh2702	
Zusammensetzung	C16 H26 K2 Mn3 O24	
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	845.39	
Temperatur [K]	100(2)	
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstanten	$a = 8.7462(5) \text{ Å}$ $b = 8.9260(5) \text{ Å}$ $c = 9.5338(6) \text{ Å}$	$\alpha = 72.353(2)^\circ$ . $\beta = 66.044(2)^\circ$ . $\gamma = 89.597(2)^\circ$ .
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	642.39(7)	
Z	1	
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	2.185	

Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.890
F(000)	427
Kristallgröße [mm]	0.1 x 0.15 x 0.25
Bereich Theta [°]	2.42 to 26.00°.
Bereich h k l	-10<=h<=10, -10<=k<=10, -11<=l<=11
gemessene Reflexe	10417
Unabhängige Reflexe	2459 [R(int) = 0.0240]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	2108
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	2459 / 0 / 226
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.06
R/ wR für  I>2σ(I)	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0675
R für alle Reflexe	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0717
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.393 and -0.715

---

**Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für K<sub>2</sub>[Mn(inoH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(ox)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O. U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.**

	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	5000	0	5000	7(1)
Mn(2)	3460(1)	-3369(1)	7893(1)	11(1)
K(1)	390(1)	-83(1)	7774(1)	22(1)
O(4)	4338(2)	1991(2)	5210(2)	11(1)
O(5)	4345(2)	-913(2)	7266(2)	11(1)
O(6)	2786(2)	-665(2)	5373(2)	11(1)
O(1)	2311(2)	1231(2)	8784(2)	17(1)
O(3)	2752(2)	-3967(2)	6118(2)	14(1)
O(2)	-2427(3)	-1087(2)	7510(3)	20(1)
C(1)	4121(3)	1505(3)	7990(3)	13(1)
C(3)	-3229(3)	310(3)	7383(3)	13(1)
C(4)	2514(3)	-1424(3)	4380(3)	11(1)
C(5)	3308(3)	-2961(3)	4462(3)	11(1)
C(2)	4833(3)	-65(3)	8093(3)	12(1)
C(6)	4782(3)	2614(3)	6229(3)	11(1)
C(7)	5613(3)	-5261(3)	9287(3)	11(1)
C(8)	-299(3)	-4169(3)	9967(3)	12(1)
O(7)	5563(2)	-4679(2)	7935(2)	14(1)
O(8)	6583(2)	-6221(2)	9597(2)	14(1)
O(9)	-1836(2)	-4140(2)	10741(2)	14(1)
O(10)	820(2)	-2984(2)	9152(2)	15(1)
O(11)	9591(3)	-5280(3)	6920(3)	24(1)
O(12)	1365(3)	2741(3)	5193(3)	25(1)

---

## 14. Fe(tmci)Cl<sub>3</sub>

**Tabelle 1:** Kristallographische Daten für Fe(tmci)Cl<sub>3</sub>

Operator	Dr. Volker Huch / Dr. Stefan Stucky
Diffraktometer	Stoe IPDS
Identifizierungscode	sh2643
Zusammensetzung	C9 H18 Cl3 Fe O6
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	384.43
Temperatur [K]	100(2)
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	P <sup>3</sup> c1
Zellkonstanten	a = 10.3844(15) Å b = 10.3844(15) Å c = 15.851(3) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1480.3(4)
Z	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.725
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.576
F(000)	788
Kristallgröße [mm]	0.40 x 0.30 x 0.14
Bereich Theta [°]	2.57 to 24.97
Bereich h k l	-12<=h<=11, -12<=k<=12, -18<=l<=18
gemessene Reflexe	9740
Unabhängige Reflexe	885 [R(int) = 0.0568]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	791
Absorptionskorrektur	empirisch
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	885 / 0 / 82
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.099
R/ wR für I>2σ(I)	R1 = 0.0228, wR2 = 0.0578
R für alle Reflexe	R1 = 0.0266, wR2 = 0.0590
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.320 and -0.184

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für Fe(tmci)Cl<sub>3</sub>. U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	3333	6667	1148(1)	16(1)
Cl(1)	1665(1)	4571(1)	1842(1)	30(1)
O(1)	1699(2)	6377(1)	239(1)	16(1)
O(2)	876(1)	3778(1)	-680(1)	19(1)
C(1)	2087(2)	5170(2)	-969(1)	14(1)
C(2)	1806(2)	6407(2)	-667(1)	14(1)
C(3)	781(3)	2507(2)	-1103(2)	38(1)

## 15. [Fe(tmci)(tmciH<sub>1</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2tmci

**Tabelle 1:** Kristallographische Daten für [Fe(tmci)(tmciH<sub>1</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2tmci

Operator	Dr. Volker Huch / Barbara Kutzky
Diffraktometer	Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD
Identifizierungscode	sh2855
Zusammensetzung	C36 H71 Cl2 Fe O32
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1142.68
Temperatur [K]	100(2)
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Zellkonstanten	a = 8.8121(2) Å b = 25.3093(6) Å c = 24.6777(6) Å
	α = 90°. β = 97.1470(10)°. γ = 90°.
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5461.1(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.390
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.465
F(000)	2412
Kristallgröße [mm]	0.46 x 0.12 x 0.08
Bereich Theta [°]	1.16 to 26.00.
Bereich h k l	-10<=h<=10, 0<=k<=31, 0<=l<=30
gemessene Reflexe	10716
Unabhängige Reflexe	10716 [R(int) = 0.0000]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	6927
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	10716 / 0 / 681
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.056
R/ wR für  I>2σ(I)	R1 = 0.0552, wR2 = 0.1460
R für alle Reflexe	R1 = 0.0852, wR2 = 0.1561
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.934 and -0.702

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) für [Fe(tmci)(tmciH<sub>1</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2tmci. U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe	1990(1)	3729(1)	2294(1)	22(1)
C(5)	2876(3)	4872(1)	2508(1)	20(1)
C(8)	841(3)	2900(1)	3045(1)	21(1)
C(20)	6866(3)	4757(1)	3930(1)	23(1)
C(7)	2461(3)	2740(1)	3278(1)	21(1)
C(3)	3324(3)	4524(1)	1571(1)	21(1)
C(11)	2993(3)	2398(1)	2375(1)	24(1)
C(10)	1373(3)	2547(1)	2123(1)	22(1)
C(2)	1715(3)	4707(1)	1356(1)	23(1)

C(22)	7775(3)	3652(1)	4084(1)	22(1)
C(23)	6180(3)	3790(1)	3801(1)	22(1)
C(1)	618(3)	4693(1)	1789(1)	21(1)
C(31)	8400(3)	3115(1)	625(1)	22(1)
C(30)	7288(3)	2674(1)	708(1)	22(1)
C(28)	5130(3)	3340(1)	606(1)	21(1)
C(19)	5719(3)	4320(1)	4011(1)	24(1)
C(25)	7581(4)	2709(1)	4077(2)	32(1)
C(27)	6307(3)	3772(1)	531(1)	23(1)
C(12)	3570(4)	2753(1)	2852(1)	22(1)
C(32)	7902(3)	3654(1)	821(1)	22(1)
C(21)	8976(3)	4075(1)	4031(1)	20(1)
C(29)	5718(3)	2813(1)	414(1)	21(1)
C(16)	2520(5)	2949(2)	4213(2)	42(1)
C(26)	9318(4)	5479(1)	4408(2)	35(1)
C(13)	393(5)	5496(1)	3000(2)	39(1)
C(15)	1575(4)	4510(2)	405(1)	40(1)
C(17)	-2386(4)	2705(2)	2602(2)	35(1)
C(9)	281(3)	2551(1)	2555(1)	21(1)
C(6)	1272(3)	5042(1)	2266(1)	23(1)
C(4)	3946(3)	4862(1)	2069(1)	20(1)
C(14)	6602(4)	4743(2)	2007(2)	38(1)
C(33)	6471(4)	4709(1)	520(2)	35(1)
C(24)	3143(4)	4603(2)	4075(2)	53(1)
C(34)	4907(4)	1911(1)	342(2)	33(1)
O(8)	789(2)	3446(1)	2882(1)	21(1)
O(18)	6070(3)	3771(1)	3217(1)	25(1)
O(12)	3770(3)	3282(1)	2655(1)	21(1)
O(10)	1410(2)	3060(1)	1868(1)	20(1)
O(3)	3323(2)	3973(1)	1728(1)	21(1)
O(22)	7105(3)	2581(1)	1265(1)	30(1)
O(20)	4764(3)	3322(1)	1149(1)	26(1)
O(1)	382(2)	4168(1)	1965(1)	21(1)
O(9)	-1147(2)	2704(1)	2278(1)	28(1)
O(14)	7035(3)	4830(1)	3374(1)	28(1)
O(4)	5368(2)	4687(1)	2325(1)	27(1)
O(16)	9377(3)	4102(1)	3485(1)	25(1)
O(5)	2798(2)	4356(1)	2755(1)	19(1)
O(11)	4037(2)	2405(1)	1991(1)	30(1)
O(23)	9897(2)	2991(1)	901(1)	29(1)
O(7)	3069(2)	3071(1)	3713(1)	28(1)
O(24)	7924(3)	3665(1)	1395(1)	28(1)
O(13)	4231(2)	4460(1)	3734(1)	27(1)
O(15)	9593(2)	4972(1)	4183(1)	27(1)
O(6)	237(2)	5042(1)	2662(1)	26(1)
O(17)	8362(2)	3165(1)	3908(1)	25(1)
O(19)	5695(2)	4257(1)	693(1)	25(1)

O(2)	1036(2)	4393(1)	911(1)	30(1)
O(21)	4574(2)	2436(1)	494(1)	29(1)
C(36)	8414(3)	4596(1)	4235(1)	22(1)
Cl(1)	1502(1)	1276(1)	3867(1)	41(1)
O(30)	2730(4)	1401(2)	4267(1)	94(1)
O(29)	2093(4)	1234(1)	3355(1)	63(1)
O(31)	824(4)	792(1)	3991(1)	66(1)
Cl(2)	482(1)	1253(1)	519(1)	54(1)
C(35)	11004(4)	2885(2)	553(2)	47(1)
C(18)	4115(6)	1945(2)	1700(2)	63(2)
O(32)	563(8)	1691(3)	3985(3)	61(2)
O(32)	306(7)	1685(3)	3713(3)	55(2)
O(27)	-1205(16)	1223(5)	469(5)	86(4)
O(27)	-625(7)	884(3)	421(3)	98(2)
O(25)	1853(7)	956(2)	475(3)	157(2)
O(26)	565(7)	1538(2)	1019(2)	91(2)
O(26)	1133(17)	1212(6)	1070(6)	98(4)
O(28)	610(4)	1604(2)	93(2)	85(1)

---

## 16. [Co(ino)(inoH<sub>-1</sub>)]NO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

Tabelle1: Kristallographische Daten für [Co(ino)(inoH<sub>-1</sub>)]NO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

Operator	Dr. Volker Huch / Barbara Kutzky
Diffraktometer	Stoe IPDS
Identifizierungscode	sh2734
Zusammensetzung	C12 H27 Co N O17
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	516.28
Temperatur [K]	200(2) K
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Pc
Zellkonstanten	a = 9.2550(19) Å b = 9.6885(19) Å c = 10.773(2) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	961.3(3)
Z	2
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.784
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.986
F(000)	538
Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.2 x 0.3
Bereich Theta [°]	2.83 to 25.99
Bereich h k l	-11<=h<=11, -11<=k<=11, -12<=l<=13
gemessene Reflexe	7373
Unabhängige Reflexe	3648 [R(int) = 0.0585]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	3444
Absorptionskorrektur	empirisch
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>

Data / Restraints / Parameter	3648 / 2 / 324
Goodness-of-fit on $F^2$	1.053
R/ wR für $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1240
R für alle Reflexe	R1 = 0.0469, wR2 = 0.1255
Absolute-Struktur Parameter	0.545(17)
Restelektronendichte [ $e\text{\AA}^{-3}$ ]	0.547 and -0.590

---

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	4026(1)	105(1)	4974(1)	12(1)
C(12)	1536(4)	-2279(4)	5984(4)	15(1)
C(9)	2176(4)	-1916(4)	3363(4)	14(1)
C(3)	5022(5)	3045(4)	4347(4)	15(1)
C(6)	7209(4)	1601(4)	6101(4)	15(1)
C(1)	5770(5)	2118(4)	6554(4)	14(1)
C(2)	5176(5)	3353(4)	5741(4)	17(1)
C(10)	2734(5)	-3165(4)	4153(4)	15(1)
C(7)	910(4)	-1035(4)	5241(4)	15(1)
C(4)	6489(4)	2532(4)	3953(4)	14(1)
C(5)	7107(4)	1282(4)	4694(4)	15(1)
C(8)	745(4)	-1381(4)	3839(4)	15(1)
C(11)	2970(4)	-2832(4)	5553(4)	14(1)
O(1)	4745(3)	1036(3)	6559(3)	14(1)
O(3)	6185(4)	99(3)	4385(4)	16(1)
O(7)	1833(4)	150(3)	5486(3)	13(1)
O(9)	3241(3)	-842(3)	3367(3)	13(1)
O(4)	6342(3)	2255(3)	2636(3)	20(1)
O(6)	3817(4)	3835(3)	6137(3)	20(1)
O(2)	3888(3)	2030(3)	4105(3)	15(1)
O(11)	4093(4)	-3665(3)	3770(3)	22(1)
O(10)	263(4)	-157(3)	3174(4)	19(1)
O(5)	7695(3)	388(4)	6787(3)	20(1)
O(12)	1759(3)	-2012(3)	7293(3)	20(1)
O(8)	4140(3)	-1850(3)	5782(3)	16(1)
O(14)	8895(6)	3796(5)	2515(5)	54(1)
O(13)	8606(6)	4904(4)	749(5)	52(1)
O(15)	10099(6)	5649(6)	2208(5)	67(2)
OW1	7012(5)	2591(4)	-285(4)	36(1)
OW2	824(4)	2824(4)	4946(4)	36(1)
N(1)	9177(5)	4788(4)	1873(5)	30(1)

---

## 17. [Co(tmci)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

**Tabelle1:** Kristallographische Daten für [Co(tmci)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Operator	Dr. Volker Huch / Barbara Kutzky
Diffraktometer	Stoe IPDS
Identifizierungscode	sh2730
Zusammensetzung	C18 H36 Co N2 O18
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	627.42
Temperatur [K]	200(2)
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	a = 6.8945(15) Å b = 9.6771(19) Å c = 10.059(2) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	648.7(2)
Z	1
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.606
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.750
F(000)	329
Kristallgröße [mm]	0.55 x 0.35 x 0.075
Bereich Theta [°]	2.75 to 26.00
Bereich h k l	-8<=h<=8, -11<=k<=11, -12<=l<=12
gemessene Reflexe	5145
Unabhängige Reflexe	2375 [R(int) = 0.0475]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	2100
Absorptionskorrektur	empirisch
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	2375 / 0 / 190
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049
R/ wR für  I>2σ(I)	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0885
R für alle Reflexe	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0908
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.357 and -0.268

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für [Co(tmci)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	0	5000	5000	21(1)
O(1)	-997(2)	2830(1)	4764(1)	26(1)
O(2)	2828(2)	4333(2)	5226(1)	25(1)
O(3)	-161(2)	4646(2)	2931(1)	26(1)
O(4)	3970(2)	4702(2)	2820(1)	31(1)
O(5)	-2648(2)	2059(2)	1938(2)	37(1)
O(6)	2318(2)	1592(2)	5875(2)	38(1)
C(1)	-547(3)	2081(2)	2424(2)	27(1)
C(2)	594(3)	3451(2)	2257(2)	24(1)
C(3)	2836(3)	3410(2)	2850(2)	25(1)

C(4)	3305(3)	3153(2)	4348(2)	24(1)
C(7)	4186(4)	4934(3)	1482(2)	48(1)
C(6)	-145(3)	1799(2)	3910(2)	26(1)
C(5)	2101(3)	1796(2)	4481(2)	27(1)
C(8)	-3272(4)	1703(3)	485(3)	49(1)
C(9)	4206(4)	1243(4)	6531(3)	56(1)
O(7)	-1128(3)	1855(2)	7230(2)	52(1)
O(8)	898(4)	3470(2)	8665(2)	64(1)
O(9)	881(4)	1336(2)	9013(2)	70(1)
N(1)	199(3)	2199(2)	8293(2)	37(1)

---

## 18. [Ni(taci)(ino)]CO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O

Tabelle1: Kristallographische Daten für [Ni(taci)(ino)]CO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Identifizierungscode	sh2586	
Zusammensetzung	C13 H33 N3 Ni O15	
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	530.13	
Temperatur [K]	200(2)	
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zellkonstanten	a = 8.0790(16) Å b = 13.519(3) Å c = 19.222(4) Å	α= 90°. β= 92.64(3)°. γ = 90°.
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2097.1(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.679	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.008	
F(000)	1120	
Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.15 x 0.1	
Bereich Theta [°]	2.60 to 25.99°.	
Bereich h k l	-9<=h<=9, -16<=k<=16, -23<=l<=23	
gemessene Reflexe	16364	
Unabhängige Reflexe	4102 [R(int) = 0.0596]	
Beobachtete Reflexe (>2σ)	2571	
Absorptionskorrektur	empirisch	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / Restraints / Parameter	4102 / 0 / 351	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.877	
R/ wR für  >2σ(l)	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0991	
R für alle Reflexe	R1 = 0.0733, wR2 = 0.1080	
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.330 and -0.274	

---

**Tabelle 2: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für [Ni(taci)(ino)]CO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.**

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	5147(1)	7889(1)	7869(1)	12(1)
C(11)	3097(4)	7794(2)	6460(2)	13(1)
O(11)	2998(3)	7867(2)	7203(1)	14(1)
C(12)	4015(4)	6853(2)	6247(2)	15(1)
O(12)	3225(3)	5974(2)	6458(2)	22(1)
C(13)	5873(4)	6868(2)	6475(2)	13(1)
O(13)	6086(3)	6803(2)	7221(1)	14(1)
C(14)	6663(4)	7807(2)	6183(2)	13(1)
O(14)	8406(3)	7842(2)	6321(1)	19(1)
C(15)	5799(4)	8759(2)	6414(2)	13(1)
O(15)	6059(3)	8905(2)	7155(1)	14(1)
C(16)	3971(4)	8702(2)	6173(2)	13(1)
O(16)	3095(3)	9599(2)	6304(1)	17(1)
C(21)	7138(4)	7933(3)	9263(2)	15(1)
N(21)	7324(4)	7909(3)	8496(1)	17(1)
C(22)	6190(5)	8857(2)	9484(2)	19(1)
O(22)	6898(4)	9754(2)	9246(1)	33(1)
C(23)	4348(5)	8854(2)	9243(2)	17(1)
N(23)	4136(5)	8976(2)	8473(2)	19(1)
C(24)	3532(4)	7899(3)	9483(2)	17(1)
O(24)	1839(3)	7901(2)	9227(1)	31(1)
C(25)	4421(4)	6948(2)	9263(2)	15(1)
N(25)	4233(4)	6783(2)	8495(1)	15(1)
C(26)	6245(4)	7006(3)	9513(2)	15(1)
O(26)	7154(4)	6159(2)	9307(2)	24(1)
C(1)	108(4)	6245(2)	7557(2)	15(1)
O(1)	131(3)	7189(2)	7459(1)	20(1)
O(2)	3531(3)	10752(2)	7391(1)	21(1)
O(3)	8698(3)	5798(2)	7608(1)	21(1)
O(2W)	549(4)	6118(2)	9492(1)	30(1)
O(1W)	9772(4)	9533(2)	5824(2)	42(1)
O(4W)	10235(12)	9683(7)	9586(5)	42(2)
O(5W)	5116(16)	4337(9)	7071(6)	66(3)
O(3W)	9894(12)	9436(7)	8837(5)	40(2)

## 19. $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_{-3})_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$

**Tabelle 1:** Kristallographische Daten für  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_{-3})_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ .

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis
Diffraktometer	Stoe IPDS
Identifizierungscode	sh2574
Zusammensetzung	C18 H46 Cs3 Nb4 O34.50
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1584.92
Temperatur [K]	200(2) K
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n
Zellkonstanten	a = 16.038(3) Å b = 16.665(3) Å c = 16.984(3) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4290.6(15)
Z	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	2.454
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.656
F(000)	3036
Kristallgröße [mm]	0.1 x 0.05 x 0.05
Bereich Theta [°]	2.44 to 26.00
Bereich h k l	-18<=h<=19, -20<=k<=20, -20<=l<=20
gemessene Reflexe	24459
Unabhängige Reflexe	8418 [R(int) = 0.1137]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	99.70%
Absorptionskorrektur	empirisch
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	8418 / 0 / 547
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.111
R/ wR für I>2σ(I)	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1214
R für alle Reflexe	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1284
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	2.619 and -1.469

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Cs}_3[\text{Nb}_4\text{O}_7(\text{inoH}_{-3})_3] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ . U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Nb(1)	4426(1)	4792(1)	3051(1)	10(1)
O(1)	4064(4)	5736(3)	3326(3)	16(1)
O(2)	5602(4)	5023(3)	3111(3)	17(1)
O(3)	4686(3)	4241(3)	4145(3)	12(1)
Nb(2)	4166(1)	3186(1)	3904(1)	10(1)
O(4)	3281(3)	3505(3)	4410(3)	13(1)
C(11)	3590(5)	4240(4)	1231(5)	16(2)
C(12)	4224(6)	3527(5)	1344(5)	19(2)
C(13)	4327(5)	3038(5)	2134(4)	12(1)
C(14)	3405(5)	2795(5)	2183(4)	15(2)

C(15)	2856(5)	3543(4)	2151(5)	14(1)
C(16)	2703(5)	3972(5)	1312(5)	18(2)
O(11)	3974(4)	4849(3)	1819(3)	14(1)
O(12)	5062(4)	3796(4)	1293(4)	23(1)
O(13)	4755(3)	3450(3)	2900(3)	12(1)
O(14)	3552(4)	2460(3)	2997(3)	13(1)
O(15)	3274(4)	4025(3)	2879(3)	14(1)
O(16)	2088(4)	4619(4)	1170(4)	25(1)
Nb(3)	3315(1)	2839(1)	5395(1)	10(1)
O(5)	3355(4)	3689(3)	6143(3)	16(1)
O(6)	2216(4)	2509(3)	5082(3)	17(1)
C(21)	5547(5)	2430(4)	5857(5)	14(2)
C(22)	5461(5)	1834(5)	6502(5)	16(2)
C(23)	4548(5)	1432(4)	6268(5)	15(2)
C(24)	4385(5)	976(4)	5441(5)	14(2)
C(25)	4499(5)	1547(4)	4770(5)	14(1)
C(26)	5376(5)	2008(5)	5018(5)	17(2)
O(21)	4944(4)	3099(3)	5762(3)	15(1)
O(22)	5693(4)	2218(3)	7303(3)	20(1)
O(23)	3869(4)	1992(3)	6217(3)	14(1)
O(24)	3517(4)	648(4)	5214(4)	24(1)
O(25)	3851(4)	2163(3)	4580(3)	13(1)
O(26)	5283(4)	2582(3)	4368(3)	15(1)
Nb(4)	3490(1)	4335(1)	7150(1)	10(1)
O(7)	2615(4)	5030(3)	6786(4)	20(1)
C(31)	3150(6)	3066(5)	8354(5)	18(2)
C(32)	3955(6)	2524(5)	8497(5)	21(2)
C(33)	4792(6)	3000(5)	8558(5)	17(2)
C(34)	4958(5)	3640(5)	9240(5)	16(2)
C(35)	4148(5)	4198(5)	9082(5)	15(2)
C(36)	3346(6)	3677(5)	9061(5)	19(2)
O(31)	2924(4)	3440(3)	7562(3)	17(1)
O(32)	3791(5)	1920(3)	7842(4)	25(1)
O(33)	4737(4)	3383(3)	7772(3)	16(1)
O(34)	5737(4)	4097(4)	9320(4)	22(1)
O(35)	3997(4)	4654(3)	8338(3)	15(1)
O(36)	2622(4)	4209(4)	8988(4)	25(1)
Cs(1)	2107(1)	1037(1)	6222(1)	30(1)
Cs(2)	2099(1)	1491(1)	3369(1)	21(1)
Cs(3)	3431(1)	5345(1)	4853(1)	21(1)
O(1W)	1563(5)	3852(4)	3484(4)	34(2)
O(2W)	3359(5)	6563(4)	6507(6)	40(2)
O(3W)	5998(5)	1662(5)	3352(5)	42(2)
O(4W)	2510(6)	7142(5)	4868(5)	47(2)
O(5W)	3151(6)	282(5)	2462(6)	50(2)
O(6W)	1338(6)	2756(6)	6883(6)	54(2)
O(7W)	4744(7)	710(6)	2243(6)	60(2)

O(8W)	4211(8)	1381(8)	10584(7)	24(3)
O(11W)	1528(8)	4869(8)	5080(7)	26(3)
O(9W)	5722(7)	1684(8)	10142(8)	80(3)
O(10W)	5950(9)	-304(8)	1950(8)	30(3)

---

## 20. $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$

Tabelle1: Kristallographische Daten für  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis
Diffraktometer	Stoe IPDS
Identifizierungscode	sh2632
Zusammensetzung	C7 H14 Cs2 Mo2 O13
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	763.88
Temperatur [K]	200(2)
Strahlung (Wellenlänge [Å])	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zellkonstanten	a = 26.670(7) Å b = 10.584(2) Å c = 12.468(3) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3181.0(13) Å <sup>3</sup>
Z	8
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	3.190
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6.154
F(000)	2832
Kristallgröße [mm]	0.25 x 0.1 x 0.1
Bereich Theta [°]	2.53 to 26.00.
Bereich h k l	-32<=h<=32, -13<=k<=13, -15<=l<=15
gemessene Reflexe	12343
Unabhängige Reflexe	2950 [R(int) = 0.0540]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	2772
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	2950 / 0 / 220
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	2.738
R/ wR für  I>2σ(I)	R1 = 0.0727, wR2 = 0.1824
R für alle Reflexe	R1 = 0.0761, wR2 = 0.1830
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	2.922 and -1.608

---

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{inoH}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ . U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	-2325(1)	4053(1)	3707(1)	32(1)
Cs(2)	-406(1)	3788(1)	5753(1)	30(1)
Mo(1)	-1319(1)	4067(1)	1937(1)	18(1)
Mo(2)	-1252(1)	1419(1)	3108(1)	22(1)
O(10)	-1914(3)	4935(10)	1586(8)	33(2)
O(7)	-681(4)	1005(8)	4382(9)	30(2)
O(8)	-1319(3)	3180(8)	3333(7)	24(2)
O(9)	-1802(4)	773(10)	3291(9)	39(2)
O(11)	-789(3)	5119(8)	2709(8)	30(2)
O(2)	-233(3)	3277(8)	775(8)	22(2)
O(3)	-725(3)	2413(7)	2328(7)	18(2)
O(4)	-1211(4)	138(8)	1983(7)	30(2)
O(5)	-1793(3)	2256(8)	1240(7)	25(2)
C(1)	-1219(4)	3140(10)	-275(10)	19(2)
C(2)	-685(4)	2411(9)	378(10)	18(2)
C(3)	-697(5)	1616(10)	1405(10)	21(2)
C(4)	-1198(5)	732(11)	958(10)	23(2)
C(5)	-1736(5)	1498(12)	342(11)	26(3)
C(6)	-1716(4)	2230(12)	-687(10)	24(2)
O(1)	-1285(3)	4143(7)	415(7)	17(2)
O(6)	-2207(3)	2940(9)	-1360(8)	33(2)
O(1W)	-1627(7)	2479(11)	6138(11)	69(4)
O(1M)	200(9)	1310(20)	6710(20)	108(7)
C(1M)	604(9)	1800(20)	7470(30)	88(8)

## 21. $[\text{Nd(tmci)}_4][\text{Nd}(\text{NO}_3)_6] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$

**Tabelle1:** Kristallographische Daten für  $[\text{Nd(tmci)}_4][\text{Nd}(\text{NO}_3)_6] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ .

Operator	Dr. Volker Huch / Christian Neis
Diffraktometer	Stoe IPDS
Identifizierungscode	sh2660
Zusammensetzung	C78 H153 N15 Nd4 O84
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	3222.11
Temperatur [K]	100(2)
Strahlung (Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ])	0.71073
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	P31c
Zellkonstanten	a = 15.3559(3) $\text{\AA}$ b = 15.3559(3) $\text{\AA}$ c = 35.7973(9) $\text{\AA}$
Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	7310.2(3) $\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 90^\circ$ . $\gamma = 120^\circ$ .

Z	2
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.464
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.500
F(000)	3276
Kristallgröße [mm]	0.52 x 0.41 x 0.21
Bereich Theta [°]	1.53 to 26.00.
Bereich h k l	-18<=h<=18, -18<=k<=18, -44<=l<=44
gemessene Reflexe	205233
Unabhängige Reflexe	9585 [R(int) = 0.0296]
Beobachtete Reflexe (>2σ)	9224
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / Restraints / Parameter	9585 / 1 / 540
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.12
R/ wR für  I>2σ(I)	R1 = 0.0385, wR2 = 0.1216
R für alle Reflexe	R1 = 0.0406, wR2 = 0.1255
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.421 and -0.674

---

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) für [Nd(tmc)<sub>4</sub>][Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]·1.5CH<sub>3</sub>CN. U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Nd(2)	3333	6667	5980(1)	14(1)
O(65)	2110(3)	6259(3)	5407(1)	16(1)
O(17)	3992(3)	5401(3)	6122(1)	18(1)
O(58)	5225(3)	7248(3)	5832(1)	18(1)
O(38)	4480(3)	7020(3)	6584(1)	18(1)
O(56)	752(3)	6915(3)	5627(1)	23(1)
O(48)	5971(3)	6585(3)	6373(2)	35(1)
O(15)	2666(3)	8034(3)	5054(1)	28(1)
O(28)	4911(4)	8809(4)	6880(2)	44(1)
Nd(1)	10000	0	8688(1)	18(1)
O(42)	10779(3)	-462(3)	9269(1)	22(1)
O(52)	12045(3)	1282(3)	9628(1)	31(1)
O(13)	9277(3)	441(3)	8086(1)	21(1)
O(64)	8046(3)	-1190(3)	8557(1)	22(1)
O(44)	9315(3)	-1913(3)	8832(1)	17(1)
O(63)	10738(4)	2248(4)	7799(1)	32(1)
O(54)	7335(3)	-2760(3)	9055(1)	26(1)
O(23)	7377(3)	109(3)	8300(1)	27(1)
Nd(3)	10000	0	6310(1)	21(1)
N(2)	8649(3)	433(4)	6823(1)	20(1)
N(1)	9425(4)	1178(4)	5766(1)	23(1)
O(91)	9583(3)	857(3)	6875(1)	27(1)
O(92)	8293(3)	-147(3)	6553(1)	24(1)
O(93)	8101(4)	583(4)	7038(1)	35(1)
O(94)	9039(4)	249(3)	5729(1)	28(1)

O(95)	9882(3)	1563(3)	6076(1)	27(1)
O(96)	9367(4)	1709(4)	5524(1)	43(1)
Nd(4)	6667	3333	8391(1)	23(1)
O(97)	7871(4)	3577(4)	8961(1)	34(1)
O(98)	8338(3)	4915(3)	8631(1)	28(1)
O(99)	958(4)	5988(5)	4171(2)	52(2)
N(3)	5471(4)	3915(4)	8924(2)	31(1)
O(100)	5793(3)	3718(3)	7824(1)	26(1)
O(101)	4983(3)	1732(3)	8164(1)	27(1)
O(102)	9115(4)	3907(5)	7656(2)	49(2)
N(4)	5355(4)	1547(4)	7882(2)	27(1)
C(42)	10717(5)	-382(5)	9664(2)	26(1)
C(52)	11095(5)	706(5)	9784(2)	29(1)
C(92)	12656(6)	2260(6)	9789(3)	50(2)
C(13)	8995(4)	1177(4)	8000(2)	24(1)
C(63)	9947(5)	2235(5)	8019(2)	25(1)
C(33)	8588(4)	1437(4)	8674(2)	21(1)
C(23)	8196(4)	1121(4)	8271(2)	24(1)
C(73)	6651(6)	-159(6)	8002(2)	39(2)
C(93)	10853(6)	2719(5)	7444(2)	37(2)
C(64)	7436(4)	-2199(4)	8412(2)	22(1)
C(54)	7527(4)	-2934(4)	8674(2)	22(1)
C(94)	6284(6)	-3134(7)	9133(2)	45(2)
C(65)	2258(4)	6341(4)	5008(1)	22(1)
C(15)	2996(5)	7403(5)	4890(2)	26(1)
C(75)	3046(6)	8986(5)	4875(2)	40(2)
C(56)	977(4)	7295(4)	6002(2)	22(1)
C(96)	-304(5)	6265(5)	5563(2)	38(2)
C(58)	6181(4)	7964(4)	6001(2)	17(1)
C(48)	6220(4)	7620(4)	6388(2)	22(1)
C(38)	5526(4)	7719(4)	6663(2)	22(1)
C(28)	5668(4)	8780(5)	6663(2)	27(1)
C(18)	5611(4)	9145(4)	6268(2)	23(1)
C(88)	6521(10)	6318(10)	6571(3)	76(3)
C(76A)	5130(11)	9087(12)	7240(4)	39(3)
C(76B)	5177(10)	9600(10)	7110(4)	31(3)
N(1LM)	6572(7)	11784(6)	6411(3)	65(2)
C(2LM)	6977(6)	2043(6)	6680(2)	44(2)
C(3LM)	7530(6)	2383(6)	7042(2)	45(2)

## B Literaturverzeichnis

- [1] Schultz, C.; Dinkel, C. *Nachr. Chem.* **2002**, *50*, 590-595.
- [2] Streb, H.; Irvine, R. F.; Berridge, M. J.; Schulz, I. *Nature* **1983**, *306*, 67-69.
- [3] Anderson, R. C.; Wallis, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2931-2935.
- [4] Annyal, S. J.; McHugh, D. J. *Chem. Ind.* **1955**, 947-948.
- [5] Annyal, S. J.; Hickman, R. J. *Carbohydr. Res.* **1971**, *20*, 97-&.
- [6] Annyal, S. J.; Bethell, G. S.; Beveridge, R. J. *Carbohydr. Res.* **1979**, *73*, 9-18.
- [7] Annyal, S. J.; Odier, L.; Tate, M. E. *Carbohydr. Res.* **1995**, *266*, 143-146.
- [8] Takahashi, H.; Kittaka, H.; Ikegami, S. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 9707-9710.
- [9] Takahashi, H.; Kittaka, H.; Ikegami, S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2705-2716.
- [10] Zaschka, A. unveröffentlichte Ergebnisse, Saarbrücken, 2009.
- [11] Annyal, S. J. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1695-1702.
- [12] Annyal, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 415-428.
- [13] Hancock, R. D.; Hegetschweiler, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2137-2140.
- [14] Zheng, Y. J.; Ornstein, R. L.; Leary, J. A. *Theochem-J. Mol. Struct.* **1997**, *389*, 233-240.
- [15] Bebendorf, J.; Burgi, H. B.; Gamp, E.; Hitchman, M. A.; Murphy, A.; Reinen, D.; Riley, M. J.; Stratemeier, H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7419-7429.
- [16] Boever, C.; Gislason, J.; Jensen, W. P.; Jacobson, R. A. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 284-287.
- [17] Hegetschweiler, K. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 239-249.
- [18] Hegetschweiler, K.; Kradolfer, T.; Gramlich, V.; Hancock, R. D. *Chem.-Eur. J.* **1995**, *1*, 74-88.
- [19] Pearson, R. G. *Chemical Hardness*; Wiley-Vch: Weinheim, 1997.
- [20] Sander, J. Dissertation, Saarbrücken, 2002.
- [21] Huppert, J. Dissertation, Saarbrücken, 2006.
- [22] Huppert, J. Diplomarbeit, Saarbrücken, 2002.
- [23] Weber, M.; Kuppert, D.; Hegetschweiler, K.; Gramlich, V. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 859-868.
- [24] Bartholomä, M. Dissertation, Saarbrücken, 2007.
- [25] Carter, R. D.; Dill, K. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *108*, 83-86.
- [26] Carter, R. D.; Dill, K. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *125*, L9-L11.
- [27] Morgenstern, B. Diplomarbeit, Saarbrücken, 1998.
- [28] Hausherr-Primo, L.; Hegetschweiler, K.; Ruegger, H.; Odier, L.; Hancock, R. D.; Schmalle, H. W.; Gramlich, V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1689-1701.
- [29] Hegetschweiler, K.; Hausherr-Primo, L.; Koppenol, W. H.; Gramlich, V.; Odier, L.; Meyer, W.; Winkler, H.; Trautwein, A. X. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1995**, *34*, 2242-2243.
- [30] Morgenstern, B.; Sander, J.; Huch, V.; Hegetschweiler, K. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5307-5310.
- [31] Kästele, X.; Klüfers, P.; Kopp, F.; Schuhmacher, J.; Vogt, M. *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 6326-6346.
- [32] Morgenstern, B.; Kutzky, B.; Neis, C.; Stucky, S.; Hegetschweiler, K.; Garribba, E.; Micera, G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3903-3915.
- [33] Eliel, E. L.; Haubenst.H; Acharya, R. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2351-&.
- [34] Biamonte, M. A.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 695-717.

- [35] Stetter, H.; Steinacker, K. H. *Chem. Ber.-Recl.* **1953**, 86, 790-793.
- [36] Johnstone, R. A. W.; Rose, M. E. *Tetrahedron* **1979**, 35, 2169-2173.
- [37] Kwart, H.; Price, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5123-5129.
- [38] Sureshan, K. M.; Shashidhar, M. S.; Praveen, T.; Das, T. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4477-4503.
- [39] Dill, K.; Huang, L. *Carbohydr. Res.* **1991**, 215, 351-356.
- [40] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie : 100 Tabellen*; 5., überarb. Aufl. ed.; Thieme: Stuttgart [u.a.], 1995.
- [41] Lindner, E.; Vonau, G.; Eberle, H. J. *Chem. Ber.-Recl.* **1981**, 114, 810-813.
- [42] Dueno, E. E.; Chu, F. X.; Kim, S. I.; Jung, K. W. *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, 1843-1846.
- [43] Pretsch, C., Seibl, Simon *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*; Springer Verlag: Heidelberg, 1976.
- [44] Freeman, H. C.; Langs, D. A.; Nockolds, C. E.; Oh, Y. L. *Aust. J. Chem.* **1996**, 49, 413-424.
- [45] Criegee, R. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1958**, 70, 173-179.
- [46] Perlin, A. S. *Advances in Carbohydrate Chemistry* **1959**, 14, 9-61.
- [47] Lena, J. I. C.; Ferreira, M. D. R.; Hernando, J. I. M.; Altinel, E.; Arseniyadis, S. *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 3179-3182.
- [48] Burke, L. D.; Nugent, P. F. *Gold Bull.* **1998**, 31, 39-50.
- [49] Burke, L. D.; Nugent, P. F. *Gold Bull.* **1997**, 30, 43-53.
- [50] Łuczak, T. *J. Appl. Electrochem.* **2007**, 37, 653-660.
- [51] Łuczak, T.; Holze, R.; Beltowskabrzewinska, M. *Electroanalysis* **1994**, 6, 773-778.
- [52] Stiefel, E. I.; Brown, G. F. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 434-&.
- [53] Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751-767.
- [54] Freytag, M. Dissertation, München, 2004.
- [55] Brese, N. E.; Okeeffe, M. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47, 192-197.
- [56] Richens, D. T.; Smith, C. G.; Sawyer, D. T. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 706-712.
- [57] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; Steudel, R. *Anorganische Chemie : Prinzipien von Struktur und Reaktivität*; 3., durchges. Aufl. ed.; de Gruyter: Berlin 2003.
- [58] Evans, D. F. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.
- [59] Grant, D. H. *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 39-40.
- [60] Corsi, D. M.; Platas-Iglesias, C.; van Bekkum, H.; Peters, J. A. *Magn. Reson. Chem.* **2001**, 39, 723-726.
- [61] Hedinger, R.; Kradolfer, T.; Hegetschweiler, K.; Worle, M.; Dahmen, K. H. *Chem. Vapor Depos.* **1999**, 5, 29-35.
- [62] Morgenstern, B.; Steinhauser, S.; Hegetschweiler, K.; Garribba, E.; Micera, G.; Sanna, D.; Nagy, L. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3116-3126.
- [63] Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. *Talanta* **1996**, 43, 1739-1753.
- [64] Henry, R. P.; Mitchell, P. C.; Prue, J. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1156-1159.
- [65] Komura, A.; Hayashi, M.; Imanaga, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 2927-2931.
- [66] Jiang, F. L.; Anderson, O. P.; Miller, S. M.; Chen, J.; Mahroof-Tahir, M.; Crans, D. C. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5439-5451.
- [67] Wieghardt, K.; Bossek, U.; Nuber, B.; Weiss, J.; Bonvoisin, J.; Corbella, M.; Vitols, S. E.; Girerd, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7398-7411.

- [68] Lethbridge, Z. A. D.; Congreve, A. F.; Esslemont, E.; Slawin, A. M. Z.; Lightfoot, P. J. *Solid State Chem.* **2003**, 172, 212-218.
- [69] Coronado, E.; Galan-Mascaros, J. R.; Marti-Gastaldo, C.; Martinez, A. M. *Dalton Trans.* **2006**, 3294-3299.
- [70] Hausherr-Primo, L. Dissertation, ETH Zürich, 1995.
- [71] Gao, Y.; Guery, J.; Jacoboni, C. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, 49, 147-151.
- [72] Aruffo, A. A.; Murphy, T. B.; Johnson, D. K.; Rose, N. J.; Schomaker, V. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 1164-1169.
- [73] Bertrand, J. A.; Fujita, E.; Eller, P. G.; Vanderveer, D. G. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3571-3574.
- [74] Vandersluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 194-201.
- [75] Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7-13.
- [76] Spek, A. L., *PLATON FOR WINDOWS*, Utrecht, 2000.
- [77] Antti, B. M. *Acta Chem. Scand. A* **1976**, 30, 24-30.
- [78] Bkouche-Waksman, I.; LHaridon, P. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, 33, 11-21.
- [79] Hegetschweiler, K.; Gramlich, V.; Ghisletta, M.; Samaras, H. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2341-2346.
- [80] Hegetschweiler, K.; Finn, R. C.; Rarig, R. S.; Sander, J.; Steinhauser, S.; Wörle, M.; Zubietta, J. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 39-47.
- [81] Kessler, V. G.; Turevskaya, E. P.; Belokon, A. I.; Turova, N. Y. *Polyhedron* **2002**, 21, 1629-1634.
- [82] Ma, L.; Liu, S. C.; Zubietta, J. *Polyhedron* **1989**, 8, 1571-1573.
- [83] Kessler, V. G.; Turova, N. Y.; Panov, A. N.; Starikova, Z. A.; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Y. T.; Benlian, D. *Polyhedron* **1998**, 17, 4189-4193.
- [84] Taylor, G. E.; Waters, J. M. *Tetrahedron Letters* **1981**, 22, 1277-1278.
- [85] Liu, S. C.; Shaikh, S. N.; Zubietta, J. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 723-732.
- [86] McKee, V.; Wilkins, C. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 523-528.
- [87] Hegetschweiler, K.; Worle, M.; Meienberger, M. D.; Nesper, R.; Schmalle, H. W.; Hancock, R. D. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 250, 35-47.
- [88] Hegetschweiler, K.; Hagrman, P. J.; Zubietta, J. *Monogr. Ser. Int. Conf. Coord. Chem.* **2005**, 7, 61.
- [89] Meienberger, M. D.; Morgenstern, B.; Stucky, S.; Hegetschweiler, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 129-137.
- [90] CSD, Cambridge Structural Database 5.30, 2008
- [91] Schwesinger, R.; Piontek, K.; Littke, W.; Schweikert, O.; Prinzbach, H.; Kruger, C.; Tsay, Y. H. *Tetrahedron Letters* **1982**, 23, 2427-2430.
- [92] Schwesinger, R.; Piontek, K.; Littke, W.; Prinzbach, H. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1985**, 24, 318-319.
- [93] Sander, J.; Hegetschweiler, K.; Morgenstern, B.; Keller, A.; Amrein, W.; Weyhermüller, T.; Müller, I. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, 40, 4180-4182.
- [94] DIAMOND, Crystal and Molecular Structure Visualization, Version 3.1f, Bonn, Germany, 2008.
- [95] Delangle, P.; Husson, C.; Lebrun, C.; Pecaut, J.; Vottero, P. J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2953-2962.
- [96] Bünzli, J. C. G.; Klein, B.; Wessner, D.; Schenk, K. J.; Chapuis, G.; Bombieri, G.; Depaoli, G. *Inorg. Chim. Acta-Letters* **1981**, 54, L43-L46.
- [97] Gabelica, V.; De Pauw, E. *Mass Spectrom. Rev.* **2005**, 24, 566-587.
- [98] Ralph, S. F.; Sheil, M. M.; Hick, L. A.; Geue, R. J.; Sargeson, A. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4417-4424.
- [99] Hunt, S. M.; Sheil, M. M.; Belov, M.; Derrick, P. J. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 1812-1822.

- [100] Hegetschweiler, K.; Ghisletta, M.; Gramlich, V. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2699-2704.
- [101] Sheldrick, G. M., *SHELXS97*, Program for the solution of crystal structures, Göttingen, 1997.
- [102] Sheldrick, G. M., *SHELXL97*, Program for the refinement of crystal structures, Göttingen, 1997.
- [103] Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*; 74. ed.; CRC Press Inc.: Boca Raton, Florida, 1993-1994.
- [104] Hegetschweiler, K., *TITKURVE*, Version 1.1, unveröffentlicht, 1993.