

**SYNTHESE UND KOMPLEXBILDUNG
VON *CIS*-INOSIT-DERIVATEN MIT ERHÖHTER
ZÄHNIGKEIT**

Dissertation

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

von

Mandy Wild

Saarbrücken

2013

| | |
|----------------------|--|
| Tag des Kolloquiums: | 12.04.2013 |
| Dekan: | Prof. Dr. V. Helms |
| Berichterstatter: | Prof. Dr. K. Hegetschweiler Prof. Dr. A. Speicher |
| Vorsitz: | Prof. Dr. J. Jauch |
| Akad. Mitarbeiter: | Dr. A. Ullrich |

Phantasie ist wichtiger als Wissen,

denn Wissen ist begrenzt.

Albert Einstein

Ich danke ...

Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler für die interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung dieser Arbeit sowie für sein Engagement, dem Arbeitskreis – trotz teilweise widriger Umstände – stets optimale Arbeitsbedingungen zu schaffen,

der Firma Bayer HealthCare AG für die gute Zusammenarbeit und das Interesse an meiner Arbeit im Rahmen der bestehenden Kooperation,

Dr. Christian Neis in seiner Funktion als Teamleiter im Rahmen dieses Projektes für seine wertvollen Tipps im Zusammenhang mit dieser Arbeit,

Anton Zschka und Susanne Harling für das Messen von Elementaranalysen,

Dr. Volker Huch für das Messen der Kristalle und Dr. Christian Neis für das Lösen und Verfeinern der Kristallstrukturen,

Anton Zschka für die Bereitstellung des Liganden *cis*-Inosit. Ohne seine jahrelange Erfahrung mit der äußerst anfälligen Synthese dieser Verbindung wären die Ausbeuten sicherlich stets schlechter ausgefallen,

Dr. Bernd Morgenstern für die Unterstützung bei NMR-Messungen sowie für seine Bereitschaft, die NMR-Hardware stets „am Laufen zu halten“, um somit einen reibungslosen Laboralltag zu ermöglichen,

Jan Bernarding für seine wertvollen Ergebnisse im Rahmen seiner Bachelorarbeit,

Anna Goldammer und Dr. Christian Neis für die kritische Durchsicht meines Manuskriptes, den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises (Philipp Altenhofer, Matthias Basters, Martin Becker, Sergej Gisbrecht, Anna Goldammer, Dr. Volker Huch, Angela Klein, Dr. Nadine Koch, Silvia Lauria, Dr. Günter Merten, Dr. Bernd Morgenstern, Dr. Christian Neis, Dr. Thomas Schweizer, Dr. Stefan Stucky, Beate Tiefenbrunner, Dr. Sabine Wilbrand und Anton Zschka) für die gute Arbeitsatmosphäre und ihre stete Hilfsbereitschaft,

meiner Familie, insbesondere meinen Eltern sowie meinem Freund Martin für ihre Unterstützung, Geduld und Liebe.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

| | |
|----------|---|
| AAV | Allgemeine Arbeitsvorschrift |
| ax | axial |
| äq | Äquivalent |
| COSY | Correlated Spectroscopy |
| CSD | Cambridge Structural Database |
| CT | Computertomographie |
| DMAP | 4-(Dimethylamino)-pyridin |
| δ | chemische Verschiebung [ppm] |
| eq | äquatorial |
| ESI | Elektrosprayionisation |
| I | Ionenstärke |
| KZ | Koordinationszahl |
| L | Ligand |
| LFSE | Ligandenfeldstabilisierungsenergie |
| M | Metallzentrum |
| M | Molarität [mol/l] |
| MRT | Magnetresonanztomographie |
| ORTEP | Oakridge Thermal Ellipsoid Plot |
| Redox | Reduktion/Oxidation |
| T | Temperatur |
| TFA | Trifluoressigsäure |
| TIPS | Triisopropylsilyl- |
| TMS | Tetramethylsilan |
| TMAH | Tetramethylammoniumhydroxid |
| TMACl | Tetramethylammoniumchlorid |
| TMSP | Natrium(trimethylsilyl)propionat-d ₄ |
| SG | Schutzgruppe |

LIGANDABKÜRZUNGEN

| | |
|----------|--|
| bci | 1,1'- <i>O</i> -(Ethan-1,2-diyl)-bis(<i>cis</i> -inosit) |
| Bis-TACI | all- <i>cis</i> -N ¹ ,N ² -Bis(2,4,6, trihydroxy-3,5-di-aminocyclohexyl)ethan-1,2-diamin |
| BT-DO3A | 10-[2,3-Dihydroxy-(1-hydroxymethyl)-propyl]-1,4,7,10-tetraaza-cyclododecan-1,4,7-triacetat |
| DOTA | 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure |
| DTPA | Diethylentriaminpentaessigsäure |
| EOB-DTPA | S-4-(4-Ethoxybenzyl)-3,6,9-tris(carboxylatomethyl)-3,6,9-triazaundecandisäure |
| ino | <i>cis</i> -Inosit |
| Inota | <i>cis</i> -Inosit-1,3,5-tri- <i>O</i> -acetat |
| macita | 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(methylamino)- <i>cis</i> -inosit-tri-N,N',N''-essigsäure |
| macitp | 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(methylamino)- <i>cis</i> -inosit-tri-N,N',N''-propion-säure |
| taci | 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit |
| tacita | 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit-tri-N,N',N''-essigsäure |
| tacitp | 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy- <i>cis</i> -inosit-tri-N,N',N''-propionsäure |
| tmci | 1,3,5-Tri- <i>O</i> -methyl- <i>cis</i> -inosit |
| tpci | 1,3,5-Tri- <i>O</i> -propyl- <i>cis</i> -inosit |

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|-------------|---|----|
| I. | KURZZUSAMMENFASSUNG | 1 |
| II. | ABSTRACT | 2 |
| III. | ZUSAMMENFASSUNG | 3 |
| 1 | EINLEITUNG | 5 |
| 1.1 | Inosite | 5 |
| 1.1.1 | Vorkommen und Bedeutung der einzelnen Isomere und ihrer Derivate..... | 7 |
| 1.1.2 | Synthesestrategien zur Darstellung der Inosite | 8 |
| 1.1.3 | Komplexchemische Eigenschaften der Inosite | 12 |
| 1.2 | Motivation und Ziel der Arbeit | 15 |
| 2 | LIGANDSYNTHESEN | 17 |
| 2.1 | Syntheseplanung | 18 |
| 2.1.1 | Syntheseplanung des Liganden 1,1'- <i>O</i> -(Ethan-1,2-diyl)-bis(<i>cis</i> -inosit) (bcl)..... | 18 |
| 2.1.1.1 | Spaltung der C-O-Bindung (1)..... | 19 |
| 2.1.1.2 | Spaltung der C-O-Bindung (2)..... | 22 |
| 2.1.1.3 | Spaltung der C-C-Bindung (3) | 24 |
| 2.1.2 | Syntheseplanung der Verbindung 1,1'- <i>N</i> -(Ethan-1,2-diyl)-bis(<i>cis</i> -inosamin) | 24 |
| 2.1.3 | Syntheseplanung des Liganden <i>cis</i> -Inosit-1,3,5-tri- <i>O</i> -acetat..... | 26 |
| 2.2 | Synthese und Charakterisierung der <i>cis</i> -Inosit-Derivate..... | 26 |
| 2.2.1 | Synthese des Liganden 1,1'- <i>O</i> -(Ethan-1,2-diyl)-bis(<i>cis</i> -inosit) (bcl)..... | 26 |
| 2.2.1.1 | Die Verbindung 1,2:4,5-Di- <i>O</i> -isopropyliden- <i>cis</i> -inosit (1) | 26 |
| 2.2.1.2 | Die Verbindung 3,3'- <i>O</i> -(Ethan-1,2-diyl)-bis(1,2:4,5-di- <i>O</i> -isopropyliden- <i>cis</i> -inosit) (2) | 30 |
| 2.2.1.3 | Die Verbindung 1,1'- <i>O</i> -(Ethan-1,2-diyl)-bis(<i>cis</i> -inosit) (bcl) (3) | 32 |
| 2.2.2 | Syntheseversuche zur Darstellung der Verbindung 1,1'- <i>N</i> -(Ethan-1,2-diyl)-bis(<i>cis</i> -inosamin)..... | 39 |
| 2.2.2.1 | Die Verbindung 3-Benzyl-1,2:4,5-di- <i>O</i> -isopropyliden- <i>cis</i> -inosit (4)..... | 39 |
| 2.2.2.2 | Die Verbindung 3-Benzyl-1,2:4,5-di- <i>O</i> -isopropyliden- <i>cis</i> -inosose (5) | 41 |
| 2.2.2.3 | Syntheseversuche zur Darstellung von 1,1'- <i>N</i> -(Ethan-1,2-diyl)-bis(3-benzyl-1,2:4,5-di- <i>O</i> -isopropyliden- <i>cis</i> -inosamin) | 43 |
| 2.2.3 | Synthese des Liganden <i>cis</i> -Inosit-1,3,5-tri- <i>O</i> -acetat (Inota)..... | 44 |
| 2.2.3.1 | Die Verbindung <i>cis</i> -Inosit-1,3,5-orthobenzoat (6)..... | 44 |
| 2.2.3.2 | Die Verbindung <i>cis</i> -Inosit-1,3,5-orthobenzoat-2,4,6-tri- <i>O</i> - <i>tert</i> -butylacetat (7) | 44 |
| 2.2.3.3 | Die Verbindung <i>cis</i> -Inosit-1,3,5-tri- <i>O</i> -essigsäure (8) | 46 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 3 | POTENTIOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN | 53 |
| 3.1 | Grundlagen | 53 |
| 3.2 | Bestimmung der pK_s -Werte des Liganden Inota | 57 |
| 3.3 | Untersuchung der Komplexbildung des Liganden Inota mit Alkali- und Erdalkalimetallen . | 62 |
| 3.3.1 | Komplexbildung mit Alkalimetallen | 62 |
| 3.3.2 | Komplexbildung mit Erdalkalimetallen | 63 |
| 3.4 | Untersuchung der Komplexbildung des Liganden Inota mit Elementen der ersten Übergangsreihe..... | 66 |
| 3.5 | Untersuchung der Komplexbildung des Liganden Inota mit Vertretern der Seltenerd- metalle | 77 |
| 3.5.1 | Komplexbildung mit Europium | 77 |
| 3.5.2 | Komplexbildung mit Gadolinium | 82 |
| 4 | STRUKTURELLE UNTERSUCHUNGEN | 87 |
| 4.1 | Koordinationsgeometrien | 87 |
| 4.2 | Koordinationsverbindungen von bcl | 90 |
| 4.2.1 | Die Verbindungen $Ti_2Ca_2(bclH_6)_2 \cdot 17.5H_2O$ | 90 |
| 4.2.2 | Untersuchung der Komplexbildung von bcl mit Tantal..... | 96 |
| 4.2.3 | Untersuchung der Komplexbildung von bcl mit Lutetium | 96 |
| 4.3 | Koordinationsverbindungen von Inota..... | 100 |
| 4.3.1 | Verbindungen der Struktur $[M^{II}(H_2O)_6][M^{II}(Inota)]_2 \cdot xH_2O$ | 100 |
| 4.3.2 | Die Verbindung $[Nd(H_2O)_8]_2[Nd_{18}(InotaH_2)_{12}(H_2O)_6] \cdot 93H_2O$ | 111 |
| 5 | POTENTIELLE KOMPLEXANWENDUNG | 118 |
| 5.1 | Kontrastmittel..... | 118 |
| 5.2 | Potentielle Kandidaten | 120 |
| 6 | EXPERIMENTELLER TEIL | 122 |
| 6.1 | Chemikalien | 122 |
| 6.2 | Analytik..... | 123 |
| 6.3 | Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)..... | 126 |
| 6.4 | Synthese der organischen Verbindungen | 127 |
| 6.4.1 | 1,2:4,5-Di- <i>O</i> -isopropyliden- <i>cis</i> -inosit (1) | 127 |
| 6.4.2 | 3,3'- <i>O</i> -(Ethan-1,2-diyl)-bis(1,2:4,5-di- <i>O</i> -isopropyliden- <i>cis</i> -inosit) (2) | 128 |
| 6.4.3 | 1,1'- <i>O</i> -(Ethan-1,2-diyl)-bis(<i>cis</i> -inosit) (3) | 129 |
| 6.4.4 | 3-Benzyl-1,2:4,5-di- <i>O</i> -isopropyliden- <i>cis</i> -inosit (4)..... | 130 |
| 6.4.5 | 3- Benzyl-1,2:4,5-di- <i>O</i> -isopropyliden- <i>cis</i> -inosose (5) | 131 |
| 6.4.6 | <i>cis</i> -Inosit-1,3,5-orthobenzoat (6)..... | 131 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 6.4.7 | <i>cis</i> -Inosit-1,3,5-orthobenzoat-2,4,6-tri- <i>O</i> - <i>tert</i> -butylacetat (7) | 132 |
| 6.4.8 | <i>cis</i> -Inosit-1,3,5-tri- <i>O</i> -essigsäure (8) | 133 |
| 6.5 | Synthese der Komplexverbindungen | 134 |
| 6.5.1 | Ti ₂ Ca ₂ (bclH ₆) ₂ · 17.5H ₂ O | 134 |
| 6.5.2 | [Lu ₃ (bclH ₆)]Cl ₃ | 134 |
| 6.5.3 | Na ₃ Inota · 2.5H ₂ O | 135 |
| 6.5.4 | K ₃ Inota · 2.5H ₂ O | 136 |
| 6.5.5 | [Mn(H ₂ O) ₆][Mn(Inota)] ₂ | 136 |
| 6.5.6 | [Fe(H ₂ O) ₆][Fe(Inota)] ₂ · 0.75H ₂ O | 136 |
| 6.5.7 | [Co(H ₂ O) ₆][Co(Inota)] ₂ · 0.75H ₂ O | 137 |
| 6.5.8 | [Ni(H ₂ O) ₆][Ni(Inota)] ₂ · 0.75H ₂ O | 137 |
| 6.5.9 | [Cu(H ₂ O) ₆][Cu(Inota)] ₂ · 0.60H ₂ O | 138 |
| 6.5.10 | [Zn(H ₂ O) ₆][Zn(Inota)] ₂ · 0.50H ₂ O | 138 |
| 6.5.11 | [Nd(H ₂ O) ₈] ₂ [Nd ₁₈ (InotaH ₂) ₁₂ (H ₂ O) ₆] · 93H ₂ O | 138 |
| A | KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG | 139 |
| B | LITERATURVERZEICHNIS | 180 |

I. KURZZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit konnte erstmals die Verbindung *cis*-Inosit-1,3,5-tri-*O*-acetat (Inota) durch selektive Alkylierung des Liganden *cis*-Inosit dargestellt werden. Zudem gelang die Verknüpfung zweier *cis*-Inosit-Einheiten zur Verbindung 1,1'-*O*-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosit) (bcl). Konformationsanalysen der Liganden sowie der Zwischenprodukte erfolgten in Lösung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Zudem konnten von mehreren organischen Vorstufen Einkristalle gezüchtet werden, die sich für eine röntgenkristallographische Untersuchung eigneten.

Mittels potentiometrischen Titrations wurden die pK_s -Werte des Liganden Inota sowohl im KCl- als auch im Tetramethylammoniumchlorid-Medium bestimmt. Die Untersuchung der Komplexbildung von Inota erfolgte zum einen in Lösung durch potentiometrische Titrations in Gegenwart der Metalle Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Gd^{3+} und Eu^{3+} , zum anderen im Festkörper durch Röntgendiffraktometrie geeigneter Einkristalle der Metallkomplexe mit Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} und Nd^{3+} . Speziell letztere Struktur zeichnet sich durch einen supramolekularen Aufbau in Form eines achtzehnkernigen Ringsystems aus. Zudem konnte die Kristallstruktur der Verbindung $Ti_2Ca_2(bclH_{-6})_2 \cdot 17.5H_2O$ aufgeklärt werden.

Des Weiteren wurden Metallkomplexe von bcl mit Lu^{3+} und Ta^{5+} synthetisiert und hinsichtlich ihrer Eignung als potentielle Röntgenkontrastmittel untersucht.

II. ABSTRACT

In the present work the new compound *cis*-inositol-1,3,5-tri-*O*-acetate (Inota) has been synthesized by selective alkylation of the ligand *cis*-inositol. In addition, the combination of two *cis*-inositol units to 1,1'-*O*-(ethane-1,2-diyl)-bis(*cis*-inositol) (bcl) was successfully achieved. Conformational analysis of the ligands and their intermediates in solution was studied by NMR-spectroscopy. Furthermore, single crystals of some intermediates could be obtained which were suitable for X-ray crystal structure analysis.

The pK_a values of Inota were determined by potentiometric titration experiments in KCl as well as tetramethylammonium chloride medium. Complex formation was studied in solution by potentiometric titration experiments with Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Gd^{3+} and Eu^{3+} , as well as in solid state by X-ray diffraction of single crystals with Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Nd^{3+} . Especially in the latter case, the structure is characterized by supramolecular assembling in terms of an eighteen membered ring system. The crystal structure of the complex $Ti_2Ca_2(bclH_6)_2 \cdot 17.5H_2O$ could also be determined.

Additionally, metal complexes of bcl with Lu^{3+} and Ta^{5+} have been synthesized and examined in terms of a potential application as X-ray contrast agent.

III. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit konnten ausgehend von *cis*-Inosit Syntheserouten zur Darstellung der neuen Liganden 1,1'-*O*-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosit) (bcl) und *cis*-Inosit-1,3,5-tri-*O*-acetat (Inota) entwickelt werden. Durch den Einsatz selektiver Schutzgruppen zur Blockierung von 1,2- bzw. 1,3-Diolen gelang der Aufbau wertvoller *cis*-Inosit-Derivate, die sich in S_N2 -Reaktionen zum einen mit 1,2-Di-tosyl-ethan und zum anderen mit Bromessigsäure-*tert*-butylester alkylieren ließen. Konformationsanalysen der Liganden sowie der Zwischenprodukte erfolgten in Lösung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und konnten im Festkörper bei den Verbindungen 1,2:4,5-Di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit, 3,3'-*O*-(Ethan-1,2-diyl)-bis(1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit), 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit, 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosose und *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat-2,4,6-tri-*O*-*tert*-butylacetat mit Kristallstrukturen belegt werden. Sowohl in Lösung als auch im Festkörper konnte gezeigt werden, dass das Cyclohexangrundgerüst bei einer Acetalschützung der 1,2-Diol-Funktionalitäten in den Positionen 1,2 und 4,5 eine nahezu ideale Wannenkongformation einnimmt. Der freie Ligand bcl hingegen besitzt, ähnlich der Ausgangsverbindung *cis*-Inosit, eine starke Dynamik, die mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie untersucht und aufgeklärt werden konnte.

Das Konformerengleichgewicht des Liganden Inota dagegen liegt vollständig auf der Seite des Konformeren, bei dem die Essigsäuresubstituenten äquatorial orientiert vorliegen. In unkomplexierter Form neigt er jedoch auf Grund der Anordnung der Donoratome zur Ausbildung stabiler sechsgliedriger Lactone.

Zur Untersuchung der Affinität zu Alkalimetallen wurden die pK_s -Werte von Inota sowohl im KCl- als auch im Tetramethylammoniumchlorid-Medium bestimmt. Ein signifikanter Einfluss des Leitelektrolyten konnte jedoch nicht festgestellt werden. Die Untersuchung der Komplexbildung von Inota erfolgte in Lösung durch potentiometrische Titrations mit den Metallen Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Gd^{3+} und Eu^{3+} . Mit Ausnahme von Cu^{2+} wird mit den zweiwertigen Metallionen unter den gewählten Titrationsbedingungen ausschließlich die Bildung von [ML]-Komplexen beobachtet. Mehrkernige Komplexspezies, wie [M₃L]- und [M₃L₂]-Teilchen konnten in der Untersuchung des Systems Cu^{2+} -Inota durch Titra-

tionen in verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnissen belegt werden. Ähnliche Komplexspezies werden auch für die dreiwertigen Metallionen Gd^{3+} und Eu^{3+} vermutet, jedoch konnte hier kein Teilchenmodell für eine gemeinsame Auswertung der verschiedenen Metall-Ligand-Verhältnisse gefunden werden. Die Ausbildung mononuklearer Komplexe konnte für die Metalle Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} anhand von Kristallstrukturen belegt werden. Die Koordination des Zentralatoms erfolgt dabei sowohl durch die Carboxylat- als auch durch die Etherfunktionen in einer verzerrt trigonal-prismatischen Umgebung. Der Verzerrungsgrad ist dabei abhängig von der Ionengröße und der Elektronenkonfiguration der komplexierten Metallionen.

Daneben konnte die Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{Nd}_{18}(\text{InotaH}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 93\text{H}_2\text{O}$ aufgeklärt werden. Sie beweist mit der Ausbildung eines achtzehnkernigen Nd^{3+} -Clusters unter Beteiligung von zwölf Inota-Einheiten die Fähigkeit des Liganden, auch polynukleare Strukturen zu stabilisieren.

Mit der Verbindung $\text{Ti}_2\text{Ca}_2(\text{bclH}_6)_2 \cdot 17.5\text{H}_2\text{O}$ gelang zudem die Züchtung einer kristallinen Verbindung unter Beteiligung des Liganden bcl. Sie zeigt eine Bandstruktur bestehend aus $\text{Ti}_2(\text{bclH}_6)_2$ -Untereinheiten mit triaxialen Koordinationsmodus. Die zusätzlich vorhandenen Ca^{2+} -Ionen befinden sich sowohl zwischen als auch innerhalb dieser Einheiten.

Des Weiteren wurden Metallkomplexe von bcl mit Lu^{3+} und Ta^{5+} synthetisiert und hinsichtlich ihrer Eignung als Röntgenkontrastmittel für die Computertomographie untersucht. Es konnte in allen Fällen die Ausbildung polynuklearer Strukturen bestätigt werden, jedoch erwiesen sich die dargestellten Substanzen angesichts ihrer ungenügenden Hydrophilie für eine weitere Untersuchung hinsichtlich einer potentiellen medizinischen Anwendung als ungeeignet.

1 EINLEITUNG

1.1 Inosite

Im Jahre 1850 isolierte J. Scherer aus Muskelfleisch eine Verbindung, die er folgendermaßen beschrieb: *„Aus der oben mitgetheilten Zusammensetzung [C₆H₁₂O₆], aus der Unfähigkeit, unter den gewöhnlichen Bedingungen der geistigen Gährung zur unterliegen, aus der Fähigkeit, in Milchsäure überzugehen, geht die Aehnlichkeit dieses Körpers mit dem Milchzucker hervor, von dem er sich jedoch wesentlich durch die 4 Aeq. Wasser, sowie durch die Eigenschaft unterscheidet, das Kupferoxydhydrat nicht zu reduciren und die Pettenkofer'sche Reaction nicht zu geben. – Ich schlage für diesen Körper nach seinem ersten Fundorte den Namen „Inosit“ vor.“* [J. Scherer]. ^[1] Die Bedeutung dieser Bezeichnung geht dabei auf das griechische Wort für Muskel (inos, gr.: Muskel, Sehne) ^[2] zurück, und durch die scheinbare Ähnlichkeit der gefundenen Verbindung zu der Verbindungsklasse der Kohlenhydrate trägt das erste entdeckte Isomer (*myo*-Inosit) auch den Trivialnamen „Muskelzucker“. Nach der heutigen Definition haben die Inosite jedoch nur die allgemeine Summenformel (C₆H₁₂O₆) mit den Hexosen, den entsprechenden Kohlenhydratisomeren, gemeinsam und sind nicht in dieser Stoffklasse anzusiedeln. Inosite sind Hexahydroxycyclohexane und damit in der Grup-

pe der Cyclite (Cycloalkane mit mindestens drei Hydroxygruppen an Ringkohlenstoffatomen) einzuordnen. Je nach Stellung der Hydroxyfunktionalitäten am Cyclohexanringkörper können dabei neun verschiedene Konfigurationsisomere unterschieden werden, wobei es sich bei zwei Verbindungen um ein optisch aktives Enantiomerenpaar handelt. Die Benennung dieser chiralen Vertreter erfolgt nach der Nomenklatur der Kohlenhydrate und wird daher als D- und L-*chiro*-Inosit bezeichnet. ^[3] Abbildung 1.1 zeigt die verschiedenen Inosite in ihrer energetisch günstigsten Konformation. Dabei handelt es sich jeweils um das Sesselkonformer mit größtmöglicher Anzahl an äquatorial orientierten Hydroxyfunktionen.

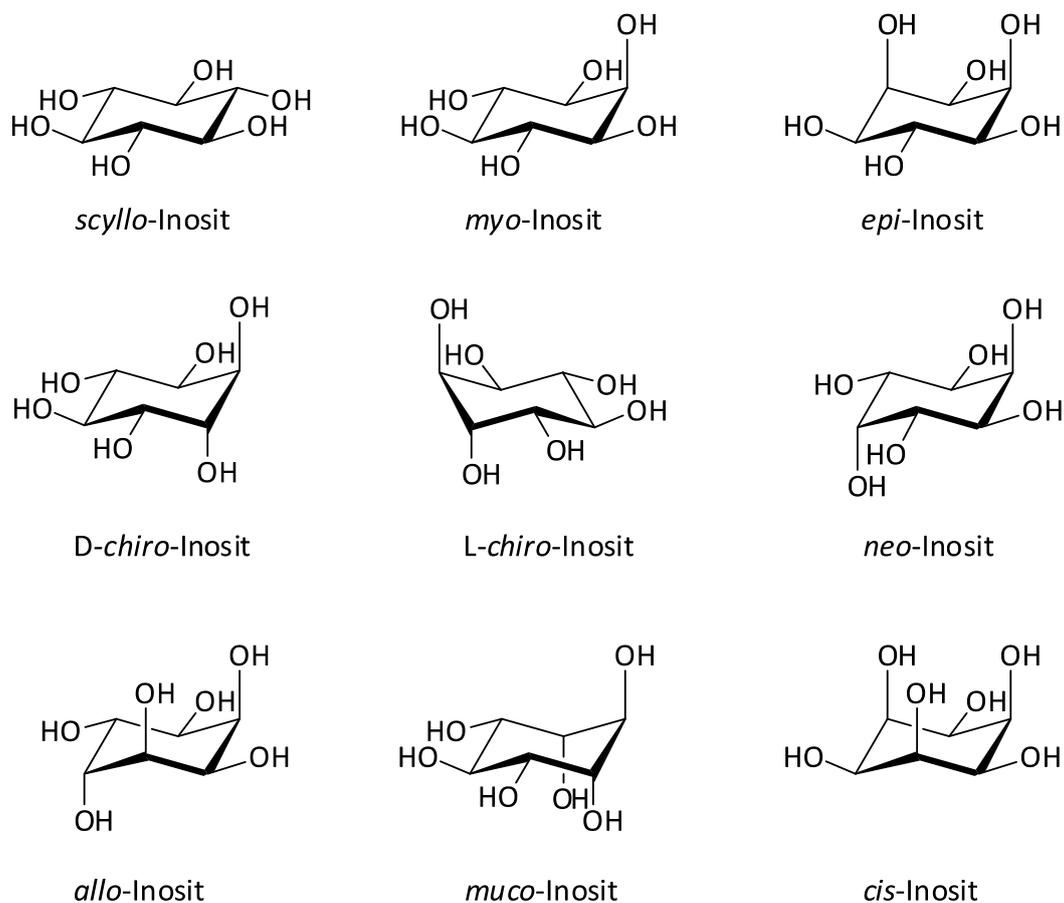


Abbildung 1.1: Übersicht über die einzelnen Inosit-Vertreter.

Die abgebildeten Konformere können durch Inversion des Cyclohexanringes in eine zweite Sesselform überführt werden. Dabei wechseln jeweils die axialständigen Substituenten in eine äquatoriale Position und umgekehrt. Die Isomere *allo*-, *muco*- und *cis*-Inosit besitzen in beiden Sesselkonformationen jeweils drei äquatorial und drei axial orientierte OH-Gruppen, eine Inversion dieser Verbindungen liefert daher keine unterscheidbaren Konformere. Die

Lage der Konformerengleichgewichte der übrigen Vertreter ist in Lösung abhängig von der Temperatur und dem verwendeten Lösungsmittel.

Seit der Entdeckung der Inosite stieg das Interesse an diesen Verbindungen stetig an. Dies resultiert vor allem aus der herausragenden biologischen Bedeutung des *myo*-Inosits und seiner Derivate für den menschlichen Organismus. Aber nicht nur aus biologischer Sicht enthält diese Stoffklasse interessante Verbindungen. Mit ihrem im Vergleich zu offenkettigen Polyalkoholen recht starren Cyclohexanringgerüst sowie der verhältnismäßig großen Anzahl an funktionellen Gruppen im Vergleich zur Molekülgröße stellen sie potentielle Kandidaten für metallkomplexierende Ligandmoleküle dar. In den folgenden Abschnitten soll daher auf die biologische Bedeutung, die Synthese und die koordinativen Fähigkeiten der einzelnen Stereoisomere näher eingegangen werden.

1.1.1 Vorkommen und Bedeutung der einzelnen Isomere und ihrer Derivate

Von den neun möglichen Inositen konnten neben dem *myo*-Inosit bisher vier weitere Vertreter (*scyllo*-, *neo*-, *D-chiro*- und *L-chiro*-Inosit) in der Natur nachgewiesen werden. Die übrigen Diastereomere (*allo*-, *muco*-, *epi*- und *cis*-Inosit) konnten bislang nur auf synthetische Weise dargestellt werden, sie werden deshalb als nicht-natürlich eingestuft. *Myo*-Inosit gilt dabei als wichtigster Vertreter der natürlichen Isomere. Es wurde anfänglich als ein B-Vitamin angesehen.^[4; 5] Da es der Mensch jedoch selbst aus D-Glucose-6-phosphat mit Hilfe der Enzyme *myo*-Inosit-phosphat-Synthase^[6] (Isomerisierung) und Inosit-Monophosphatase^[7] (Dephosphorylierung) synthetisieren kann, ist diese Einstufung heute umstritten. In freier Form findet man *myo*-Inosit neben dem Muskelfleisch unter anderem auch im Blut. Da die Konzentration in fetalem Blut bis zu zwanzigmal höher ist als in mütterlichem Blut, geht man davon aus, dass es eine wesentliche Rolle bei Wachstumsprozessen spielt.^[8] Diese Vermutung wird durch experimentelle Studien bei der Fischzucht unterstützt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Wachstumsrate bei Tilapia, einer Gattung der Buntbarschfamilie, mit einer Inosit angereicherten Fütterung wesentlich höher liegt.^[9] Neben dem freien *myo*-Inosit üben vor allem die phosphorylierten Derivate weitere wichtige Aufgaben aus. So ist 1D-*myo*-Inosit-1,4,5-triphosphat (IP₃) als niedermolekularer sekundärer Botenstoff an der Signalübertragung der Zellen durch Regulation der Ca²⁺-Konzentration beteiligt.^[10; 11] Eben-

falls im Fokus der Inosit-Forschung steht die therapeutische Anwendung von *myo*-Inosit und seiner Derivate. Eine verminderte Konzentration von *myo*-Inosit konnte in Zusammenhang mit verschiedenen psychischen Erkrankungen, wie z.B. Depressionen, gebracht werden. ^[12] Daher wurde in verschiedenen Studien die Rolle von *myo*-Inosit bei der Behandlung solcher Krankheiten untersucht. ^[13] Ein weiteres Beispiel stellt die Phytinsäure dar. Dabei handelt es sich um das sechsfach phosphorylierte *myo*-Inosit-Derivat (*myo*-Inosit-hexaphosphat, IP₆), welches in vielen Pflanzen, z.B. in Hülsenfrüchten, als Phosphatspeicher fungiert. Für den Menschen ist Phytinsäure unverdaulich. Auf Grund der Fähigkeit, Kationen zu komplexieren und damit Mineralstoffe der Aufnahme im Dünndarm zu entziehen, ging man lange Zeit von einem schädigenden Effekt dieses Derivates für den Menschen aus. Jedoch konnte bereits in Tierversuchen eine antioxidative und krebshemmende Wirkung beobachtet werden. ^[14; 15; 16] Bereits kurze Zeit nach der Entdeckung des ersten Inosits konnten drei weitere Vertreter isoliert werden. Die beiden Enantiomere des *chiro*-Inosits konnten in Form ihrer Monomethylether D-Pinit (3-*O*-Methyl-*chiro*-Inosit) und L-Quebrachit (2-*O*-Methyl-*chiro*-Inosit) in verschiedenen Pinienarten ^[17] bzw. in dem Saft von Gummibäumen ^[18; 19] gefunden werden. Auch diese Isomere sind Gegenstand der aktuellen Forschung. So wird unter anderem eine Insulinaktivität des *chiro*-Inosits (bzw. des D-Pinit) diskutiert. ^[20] Zur gleichen Zeit wurde aus verschiedenen Organen der Haifische eine Verbindung extrahiert, die jedoch erst rund 50 Jahre später als *scyllo*-Inosit identifiziert wurde. ^[21]

Als letztes der natürlichen Inosite wurde *neo*-Inosit zunächst als Nebenprodukt bei der Synthese von *chiro*-Inosit isoliert ^[22] und später auch in verschiedenen Pflanzen und Säugetierzellen nachgewiesen. ^[23; 24]

1.1.2 Synthesestrategien zur Darstellung der Inosite

Bis auf *myo*-Inosit sind alle im Handel erhältlichen Isomere recht teuer. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die Preise der verschiedenen Isomere in ihrer größten Verpackungseinheit. Vor allem die unnatürlichen Vertreter sind nur in Kleinstmengen bzw. überhaupt nicht käuflich erwerbbar. Um auch die selteneren Isomere untersuchen zu können, wurde eine Vielzahl verschiedener Syntheseansätze zur Darstellung der Inosite entwickelt.

Tabelle 1.1: Übersicht über die Preise der Inosit-Isomere bei Sigma-Aldrich Deutschland (Stand Februar 2012). Angegeben sind jeweils die Preise für die größte verfügbare Verpackungseinheit. Zum besseren Vergleich sind zusätzlich die daraus berechneten Preise pro g Substanz angegeben.

| Isomer | Packungsgröße | Preis | Preis pro g |
|-------------------|---------------|-----------------|-------------|
| <i>myo</i> | 1 kg | 419.50 € | 0.42 € |
| D/L- <i>chiro</i> | 1 g | 241 € | 241 € |
| <i>allo</i> | 25 mg | 65.30 | 2612 € |
| <i>scyllo</i> | 100 mg | 719 € | 7190 € |
| <i>cis</i> | 25 mg | 137.50 € | 5500 € |
| <i>neo</i> | 25 mg | 255 € | 10200 € |
| <i>epi</i> | | nicht verfügbar | |
| <i>muco</i> | | nicht verfügbar | |

Dabei sind vier verschiedene Synthesestrategien zu unterscheiden. Die ersten beiden Methoden sind stark an die Biosynthese der natürlichen Inosite angelehnt. So lassen sich die einzelnen Isomere leicht ineinander umwandeln. Aus dem am häufigsten vorkommenden Isomer *myo*-Inosit sind viele der übrigen Isomere in kurzen Synthesesequenzen darstellbar. So unterscheiden sich *epi*-, *chiro*-, *neo*- und *scyllo*-Inosit nur durch die Position einer Hydroxyfunktion von *myo*-Inosit und lassen sich leicht daraus synthetisieren.^[25; 26; 27; 28] Aber auch für *allo*-Inosit, welches sich durch die Stellung zweier Hydroxyfunktionen von *myo*-Inosit unterscheidet, sind Syntheserouten beschrieben.^[25] Durch die Anwesenheit von mehreren gleichwertigen funktionellen Gruppen ist der Einsatz von Schutzgruppen notwendig. Verschiedene Acetale und Orthoester haben sich als geeignete Substituenten erwiesen und wurden an vielen Beispielen dokumentiert.^[29] Zudem ist je nach Wahl der Reagenzien die Schützung verschiedener Hydroxygruppen möglich. So verwendeten Sureshan *et al.*^[25] Isopropyliden-Acetale und erhielten damit eine Blockierung der Sauerstoffe in den Positionen 2, 3, 5 und 6, während sich mit 2,3-Butadion nur die transständigen Hydroxyfunktionen in den Positionen 1, 3, 4 und 6 schützen lassen.^[26] Dadurch wird eine selektive Modifikation im ersten Fall zu *allo*-Inosit (Abbildung 1.2a) und im zweiten zu *neo*-Inosit (Abbildung 1.2b) möglich. Durch den Einsatz von chiralen Schutzgruppen wie (1R)-(+)-Camphor-dimethylacetal sind zudem auch die chiralen Inosit-Isomere leicht zugänglich (Abbildung 1.2c).^[28]

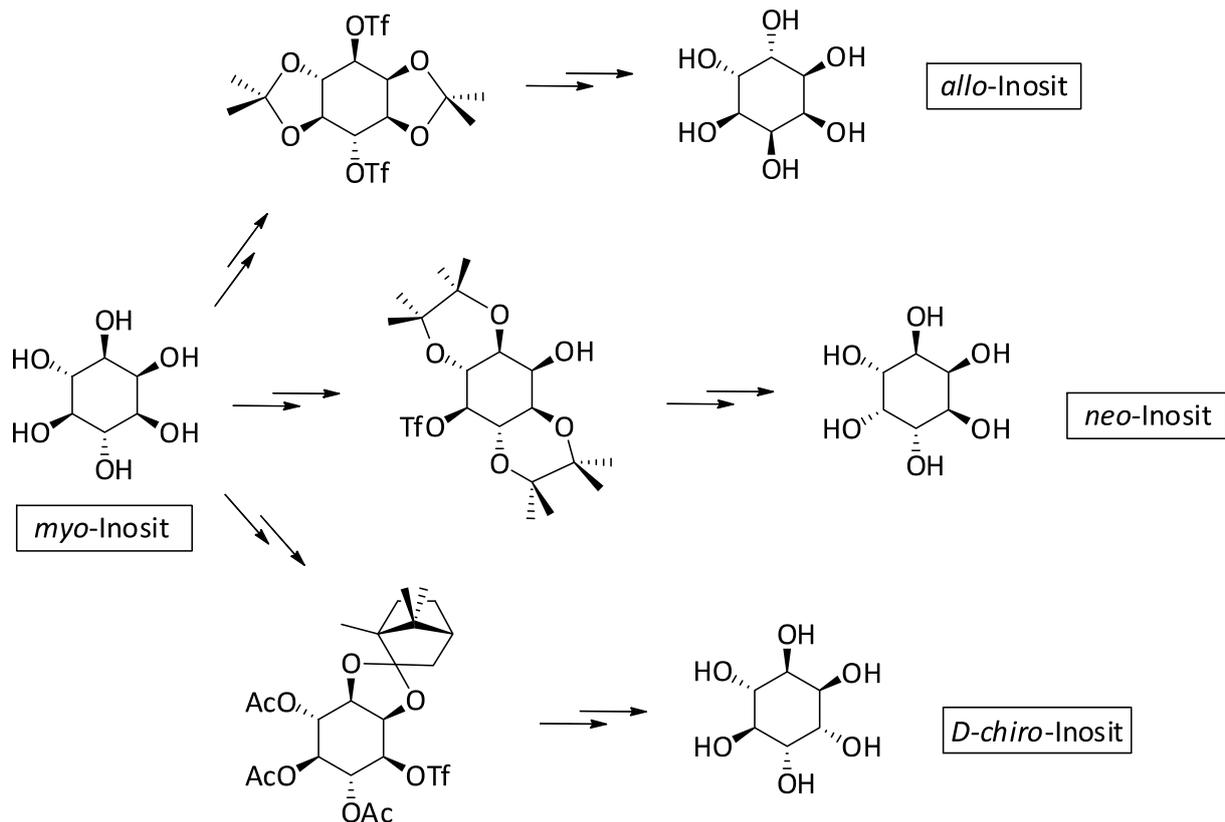


Abbildung 1.2: Isomerisierung von myo-Inositol zu a) *allo*-Inositol, b) *neo*-Inositol und c) *D-chiro*-Inositol. Dargestellt sind jeweils die wichtigsten Zwischenprodukte.

Des Weiteren ist es möglich mit der metallvermittelten Ferrier-II-Carbocyclisierung geeignete Pyranosederivate in entsprechende Cyclohexanone umzuwandeln, welche sich dann selektiv zu Inositol-Derivaten reduzieren lassen. Als Katalysatoren eignen sich hierbei Palladium(II)- und Quecksilber(II)chlorid. Mit dieser Methode gelang Ikegami *et al.* ^[30] der Aufbau aller neun Inositol-Isomere. Abbildung 1.3 zeigt den postulierten Mechanismus der Palladium-katalysierten Umlagerung am Beispiel von (*Z*)-Methyl-6-*O*-acetyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-5-en- α -*D*-glucosid, einer Vorstufe zur Darstellung von sechs der neun möglichen Isomere. In einem ersten Schritt erfolgt hierbei die Oxypalladierung der Enolfunktion. Das entstehende Halbacetal ist nicht stabil und reagiert unter Abspaltung von Methanol unter Bildung eines acyclischen Zwischenproduktes, welches in einer intramolekularen Aldolkondensation weiterreagiert. Unter Regeneration des Katalysators erfolgt die Freisetzung der polyfunktionalisierten Cyclohexanone als Isomerengemisch.

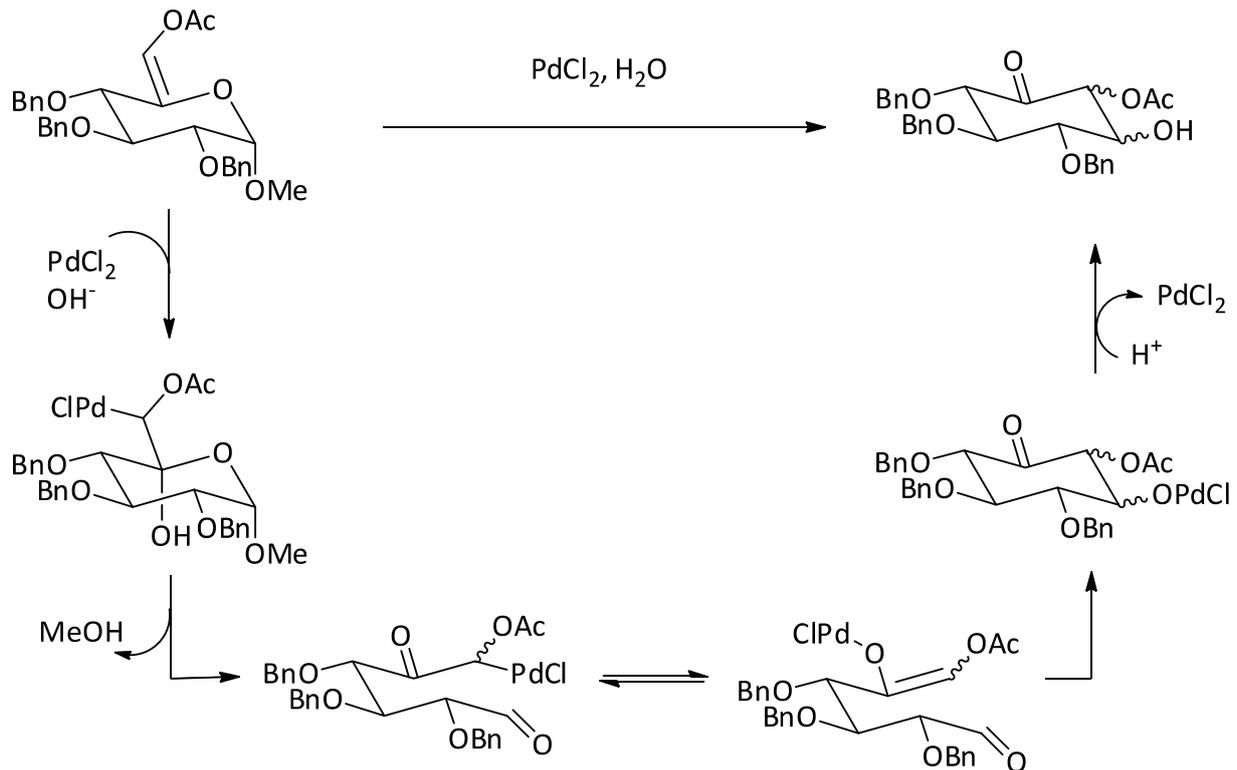


Abbildung 1.3: Postulierter Mechanismus der Ferrier-II-Umlagerung am Beispiel von (Z)-Methyl-6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl-5-en- α -D-glucosid.

Neben der Synthese aus Zucker- bzw. Pseudozuckerderivaten besteht auch die Möglichkeit Inosite aus aromatischen Vorstufen darzustellen. Angyal *et al.* ^[31] entwickelten vor allem für das all-*cis*-Isomer eine einfache einstufige Synthese aus Tetrahydroxychinon. Dabei wird diese Verbindung unter erhöhtem Druck an Palladium zunächst zu Hexahydroxybenzol hydriert. Durch weitere Hydrierung entstehen neben dem gewünschten *cis*-Isomer auch andere Inosite sowie weitere Cyclite mit verminderter Sauerstoffanzahl. Trotz der großen Menge an Nebenprodukten gelingt eine einfache Isolierung des *cis*-Inosits mittels Ionenaustauschchromatographie. Hierbei macht man sich die hohe Komplexstabilität entsprechender Calciumkomplexspezies zu Nutze.

Kondurite (Tetrahydroxycyclohexene) stellen ebenfalls interessante Vorstufen für Inosite dar. Diese sind leicht aus *para*-Benzochinon zu synthetisieren und die vorhandene Doppelbindung mit gängigen Dihydroxylierungsmethoden zu modifizieren. ^[32; 33; 34] Altenbach *et al.* ^[35] gelang mit dieser Syntheseroute die Darstellung von sieben der neun möglichen Isomere.

1.1.3 Komplexchemische Eigenschaften der Inosite

Die Inosite stellen auf Grund ihrer Gestalt und ihrer im Verhältnis zur Molekülgröße hohen Anzahl an funktionellen Gruppen potentiell gute Komplexbildner dar, unter denen das all-*cis*-Isomer aus komplexchemischer Sicht eine herausragende Sonderstellung einnimmt. Das starre Cyclohexangrundgerüst führt im Vergleich zu acyclischen Analoga zu einer hohen Vororientierung des Liganden, wodurch ausschließlich eine faciale Koordination an ein Metallzentrum ermöglicht werden kann. Die Zähigkeit ist dabei auf maximal tridentat beschränkt. Eine solche tridentate faciale Koordination ist je nach Stellung der Hydroxygruppen auf zwei Arten möglich. Eine Komplexierung von Metallkationen über drei axial orientierte Sauerstoffatome in alternierender Position bezeichnet man als triaxiale Koordination (Abbildung 1.4a). Ersetzt man einen dieser axial orientierten Reste durch die äquatorial ständige Hydroxygruppe, die zu den beiden verbleibenden axialen Positionen benachbart ist, so spricht man von einer side-on-Koordination (Abbildung 1.4b). Diese Kavitäten werden jedoch nicht in allen Isomeren gleichermaßen ausgebildet. So weisen z.B. die chiralen Isomere überhaupt keine dieser Koordinationsnischen auf. *cis*-Inosit hingegen bildet beide Koordinationsmodi gleichzeitig aus. Es besitzt neben einer triaxialen sogar drei side-on Kavitäten und kann daher gleichzeitig an bis zu drei Metallzentren binden.

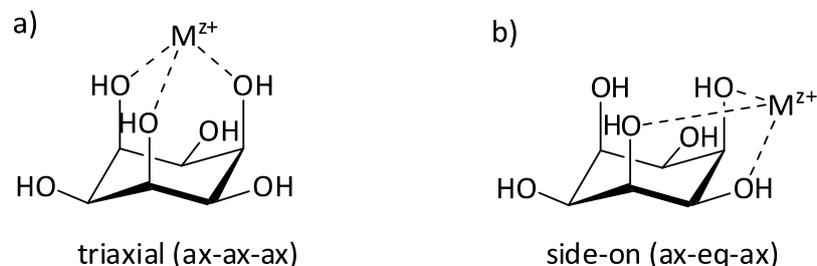


Abbildung 1.4: Mögliche Koordinationsmodi a) triaxial, b) side-on des Liganden *cis*-Inosit.

Die Ausbildung dieser Koordinationsnischen ist in der Verbindung *cis*-Inosit zudem unabhängig von dem vorliegenden Konformerengleichgewicht. Auf Grund der all-*cis*-Stellung der funktionellen Gruppen sind beide Sesselkonformationen identisch. Dies bedeutet zudem eine günstige Vororientierung des Liganden, da eine Sesselinversion für die Metallkomplexierung, wie sie z.B. beim *scyllo*-Isomer zur Ausbildung der Kavitäten nötig ist, entfällt.

Welcher dieser beiden Koordinationsmodi eingenommen wird, hängt von der Größe des zu komplexierenden Kations ab. So konnte für Zucker und Polyole durch Elektrophorese-

versuche gezeigt^[36; 37] und durch theoretische Berechnungen belegt^[38] werden, dass Kationen mit einem Radius zwischen 0.6 Å und 0.8 Å die triaxiale, Kationen mit einem Radius größer als 0.8 Å hingegen die side-on Nische bevorzugen. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass die Ausbildung von Chelatsechsringen von kleineren und von Chelatfünfringen von größeren Kationen bevorzugt wird, was zur Minimierung der Ringspannung beiträgt.^[39] Durch Komplexierung im triaxialen Koordinationsmodus werden drei Chelatsechsringe erzeugt, wohingegen die Besetzung der side-on Kavität zur Ausbildung von zwei fünf- und einem sechsgliedrigen Ring führt.

Eine genaue Beschreibung der Koordinationsweise des *cis*-Inosits konnte durch Röntgenstrukturanalysen verschiedener Einkristalle erhalten werden. Dabei wird obige Regel mit wenigen Ausnahmen bestätigt.^[40] Eine triaxiale Koordination des Liganden *cis*-Inosit wurde für die Metallkationen $M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Ru^{4+} und Os^{4+} beobachtet. Es handelt sich bei allen Beispielen um Strukturen des Typs $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{M}^{(2x-2)}(\text{inoH}_x)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Das Zentralatom M wird dabei zentrosymmetrisch von jeweils zwei Ligandeneinheiten facial komplexiert (Abbildung 1.5). Eine Besonderheit stellt in diesen Strukturen das Gegenion $[\text{K}_2(\text{ino})_2]^{2+}$ dar. Das entsprechend obiger Definition eher als großes Kation einzuordnende Kaliumion wird hierbei sowohl durch die side-on Kavität einer Ligandeneinheit, als auch durch die triaxiale Nische eines weiteren Inosit-Moleküls gebunden. Dies geschieht – wie in Abbildung 1.5 gezeigt – paarweise unter Ausbildung des Dikations $[\text{K}_2(\text{ino})_2]^{2+}$.

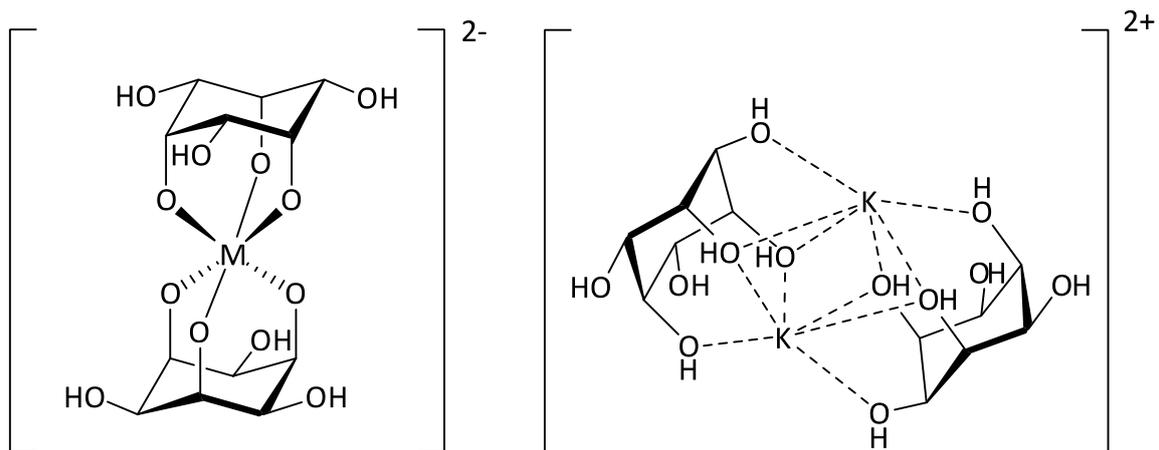


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Komplexbildung in Strukturen des Typs $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{M}^{(2x-2)}(\text{inoH}_x)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,^[40] koordinierende Wassermoleküle am K^+ -Ion sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Im trinuklearen Blei(II)-*cis*-Inosit-Komplex $\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ ^[40] werden die Kationen gemäß der Größenannahme in den drei side-on Kavitäten facial gebunden. Die Besetzung von weiteren drei Koordinationsstellen pro Bleikation erfolgt durch eine zweite Inosit-Einheit, so dass sich $[\text{M}_3\text{L}_2]$ -Komplexe ausbilden (Abbildung 1.6). Die axial orientierten Sauerstoffdonoren wirken sowohl intra- als auch intermolekular verbrückend, wodurch die einzelnen $[\text{M}_3\text{L}_2]$ -Einheiten unter Ausbildung von $(\text{PbO})_2$ -Vierringen miteinander verbunden werden.

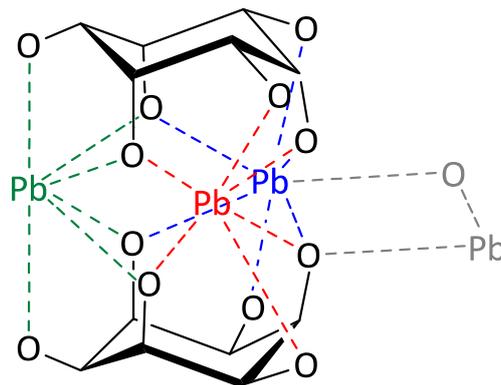


Abbildung 1.6: schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse im Komplex $\text{Pb}_3(\text{inoH}_{-3})_2$, ^[40] die Pb^{2+} -Ionen sowie ihre Bindungen sind der Übersicht halber farbig dargestellt. Die Verknüpfung der $[\text{M}_3\text{L}_2]$ -Einheiten untereinander ist in grau angedeutet.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass *cis*-Inosit auf Grund seiner Koordinationsvielfalt in der Lage ist, komplexe mehrkernige Strukturen oxophiler Metallionen zu stabilisieren und die Koordination an gegebene Verhältnisse anzupassen. Interessant sind hierbei Festkörperstrukturen mit Nb^{5+} - und Ta^{5+} -Ionen. ^[40; 41] Die Grundlage dieser komplexen Strukturen bilden mehrkernige Polyoxometallat-Kerne, die nach außen hin durch Inosit-Moleküle abgeschirmt werden. Dabei werden überwiegend die triaxialen Kavitäten von den kleinen hochgeladenen Kationen besetzt.

Eine weitere Koordinationsmöglichkeit der Inosite zeigt das Isomer *myo*-Inosit. Wu *et al.* ^[42; 43] gelang die Synthese von Einkristallen der Zusammensetzung $[\text{M}^{\text{III}}(\text{myo-Inosit})(\text{H}_2\text{O})_7]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{Pr}^{3+}$ und Nd^{3+} . Die Bindung des Metallions erfolgt über eine bidentate ax-eq-Koordinationsstelle (Abbildung 1.7a). Ähnliche Strukturen sind auch mit den Kationen Ca^{2+} und Mg^{2+} bekannt. ^[44; 45]

Ebenfalls bekannt sind Metallkomplexe unter Beteiligung der Verbindung *scyllo*-Inosit. Morin *et al.* ^[46] gelang durch Einbringen von Pyridylmethylresten die Synthese eines hexadentaten *scyllo*-Inosit-Derivates sowie eines entsprechenden Ag^+ -Komplexes (Abbildung 1.7b). Der vorhandene Orthoester dient zum einen als Schutzgruppe in der Synthese und zum anderen zur Fixierung des all-axialen Sesselkonformers, wodurch ein Umklappen des Cyclohexangrundgerüsts in die all-äquatoriale Konformation verhindert wird.

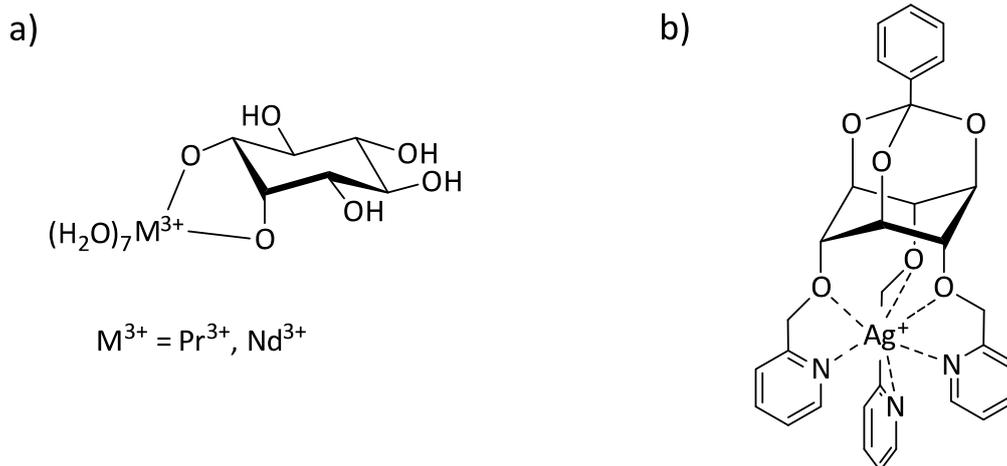


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung der Komplexstrukturen a) $[\text{M}^{\text{III}}(\text{myo}\text{-Inosit})(\text{H}_2\text{O})_7]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und b) eines Ag^+ -Komplexes eines *scyllo*-Derivates.

1.2 Motivation und Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese neuer Chelatliganden auf der Basis der Verbindung *cis*-Inosit (ino). Bei dem Design neuer Derivate soll vor allem der Aspekt der komplexchemischen Fähigkeiten im Vordergrund stehen. Daher soll durch gezielte und selektive Einführung von weiteren Donoratomen die Zähigkeit erhöht und dadurch die Ausbildung neuer Koordinationsmuster ermöglicht werden. Angestrebt werden dabei vorzugsweise mehrkernige Strukturen. Untersucht werden soll die Stabilität von Komplexen mit den Alkali- und Erdalkalimetallen, mit den Elementen der ersten Übergangsreihe sowie im Hinblick auf eine mögliche medizinische Anwendung insbesondere mit den Lanthanoiden sowie dem schweren Übergangsmetall Tantal. Die Charakterisierung der Verbindungen soll in Lösung durch potentiometrische

metrische und spektroskopische Methoden erfolgen und falls möglich, die Ergebnisse durch Röntgenstrukturanalysen entsprechender Einkristalle gestützt werden.

Eine interessante Anwendung solcher Verbindungen könnte im Bereich der Computertomographie (CT) liegen. Zur besseren Darstellung von Organen oder Blutgefäßen werden oftmals Kontrastmittel eingesetzt. Diese absorbieren Röntgenstrahlung entweder stärker (röntgenpositive Kontrastmittel) oder schwächer (röntgennegative Kontrastmittel) als normales Weichteilgewebe. Die Absorption der Röntgenstrahlung ist unter anderem abhängig von der Dichte und der Ordnungszahl der bestrahlten Elemente.^[47] Eine effiziente Absorption und damit eine hohe Kontraststeigerung werden daher besonders von schweren Elementen erreicht. In der Praxis kommen vor allem iodierte Benzolderivate^[48] als röntgenpositive Kontrastmittel zur Anwendung. Mehrkernige Komplexverbindungen mit den Lanthanoiden sowie dem schweren Übergangsmetall Tantal könnten daher potentielle Kandidaten für neue, leistungsfähige Kontrastmittel darstellen. Die Bildung mehrkerniger Strukturen mit dem Basisliganden *cis*-Inosit konnte bereits beobachtet werden.^[40; 41] Entsprechend dem HSAB-Prinzip^[49] zeigen vor allem harte Sauerstoffdonoren eine hohe Selektivität für kleine hochgeladene Metallkationen wie Ta⁵⁺. Zudem neigen sie zur Ausbildung von Oxobrücken, was für eine Vernetzung mehrerer Metallionen und damit zum Aufbau von mehrkernigen Strukturen von Vorteil sein kann. Da die freien Ionen der zu untersuchenden Metalle prinzipiell toxisch sind, müssen entsprechende Komplexe über eine hohe Stabilität unter physiologischen Bedingungen verfügen und einem weitreichenden Anforderungsprofil bezüglich der Verträglichkeit entsprechen. Eigenschaften wie die Wasserlöslichkeit sowie der Metallgehalt und die Stabilität der synthetisierten Komplexverbindungen sollen als Hauptkriterien für eine mögliche weiterreichende Untersuchung dienen.

2

LIGANDSYNTHESEN

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese mehrkerniger Metallkomplexe angestrebt. Wie bereits an einigen Beispielen beobachtet werden konnte, ist in der Verbindungsklasse der Inosite vor allem das Isomer *cis*-Inosit auf Grund der Anordnung der Ligandatome prädestiniert für diese Problemstellung.^[40; 41] Im Folgenden wurde daher für eine Derivatisierung diese Verbindung favorisiert. Durch Einführung zusätzlicher koordinierender Donorgruppen kann die Zähigkeit des Liganden *cis*-Inosit erhöht werden. Dies steigert zum einen die Zahl der denkbaren Koordinationsformen und erhöht damit die Strukturvielfalt möglicher Komplexstrukturen. Zum anderen wirkt sich eine höhere Zähigkeit auf Grund des Chelateffektes positiv auf die Stabilität der Komplexe aus. Je nach Wahl der eingeführten Seitenketten kann zusätzlich Einfluss auf die Löslichkeit möglicher Komplexspezies genommen werden. Ebenfalls denkbar ist die Verknüpfung zweier bzw. mehrerer Ligandeneinheiten. Beide Modifizierungen wurden in dieser Arbeit durchgeführt.

2.1 Syntheseplanung

Hinter dem Entwurf einer neuen Verbindung steht in vielen Fällen die Absicht, einen bestimmten Zweck zu erfüllen, so dass oftmals eine Syntheseroute an Hand eines gewünschten Zielmoleküls erarbeitet werden muss. Die Syntheseplanung einer solchen neuen Verbindung lässt sich von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachten. Lässt man Faktoren wie Kosten, Patentrecht und Umweltverträglichkeit außen vor und beschränkt sich bei der Betrachtung auf die synthetische Durchführbarkeit, so lassen sich drei Strategien der modernen Synthese unterscheiden.^[50] Der Aufbau einer neuen Verbindung kann daher an funktionellen Gruppen, am Molekülgerüst und Baustein-orientiert erfolgen. Oftmals sind diese drei Taktiken aber auch eng miteinander verwoben, so dass sich eine Synthese nicht streng in eine der Kategorien einordnen lässt. In einer retrosynthetischen Betrachtung der Zielverbindung wird diese in einfache formale Bausteine, die sogenannten Synthons, zerlegt und anschließend in reelle Synthesebausteine transformiert. Die Verbindung *cis*-Inosit lässt sich nach der Methode von Angyal *et al.*^[36] in guten Ausbeuten darstellen und eignet sich daher als Ausgangsverbindung für eine bausteinorientierte Syntheseplanung.

2.1.1 Syntheseplanung des Liganden 1,1'-*O*-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosit) (bcl)

In Anlehnung an den Liganden Bis-TACI^[51; 52] sollte *cis*-Inosit ebenfalls über eine Ethylen-Einheit verbrückt werden. Die Verbrückung erfolgt hierbei über ein Stickstoffatom eines geschützten *taci*-Derivates mit Hilfe einer doppelten reduktiven Aminierung an Glyoxal (Abbildung 2.1). Aufgrund der fehlenden Stickstofffunktionalitäten kann die Verknüpfung der Inosit-Einheiten daher nicht analog erfolgen.

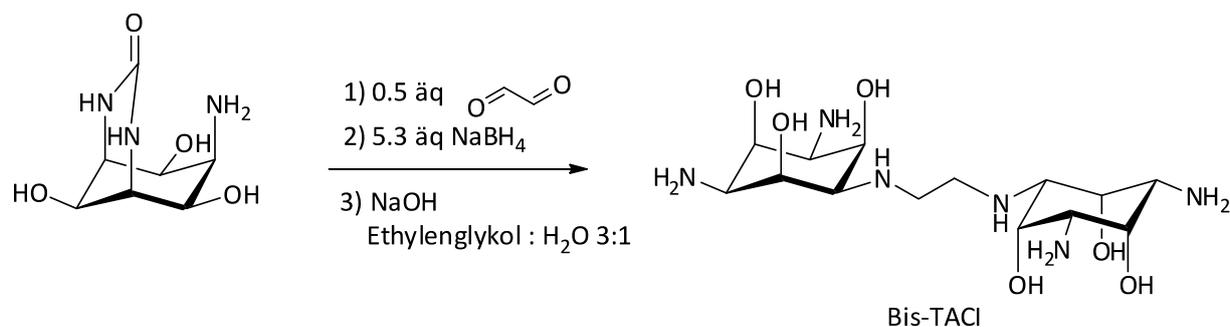


Abbildung 2.1: Ausschnitt der Synthesesequenz zur Darstellung des Liganden Bis-TACI.^[51; 52]

Betrachtet man das Zielmolekül in Abbildung 2.2 und versucht dieses in einfache Synthesebausteine zu zerlegen, so lässt sich erkennen, dass theoretisch ein Abbau über drei verschiedene Bindungen möglich ist. Zum einen ist eine Spaltung der C-O-Bindungen (1) und (2), welche sowohl symmetrisch an jeweils beiden Positionen oder auch nacheinander erfolgen kann, möglich, zum anderen ist auch eine Zerlegung der C-C-Bindung (3) denkbar.

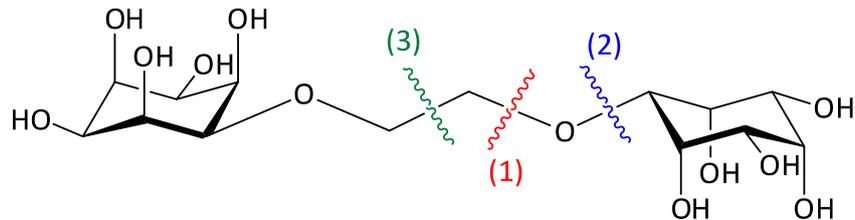


Abbildung 2.2: Zielmolekül 1,1'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-Inosit) (bcl), sowie mögliche retrosynthetische Bindungsbrüche.

2.1.1.1 Spaltung der C-O-Bindung (1)

Zerlegt man gleichzeitig beide C-O-Bindungen (1) so erhält man ein Akzeptor- und zwei identische Donorsynthons. Die Spaltung dieser Bindungen entspricht aus retrosynthetischer Sicht einer Etherspaltung, die Bildung dieser Bindung erfolgt daher z.B. durch eine nukleophile Substitution. Transformiert man die formalen Synthons in reale Synthesebausteine, so könnte die Synthese durch Reaktion eines geschützten *cis*-Inosit-Derivates und einer mit Abgangsgruppen modifizierten Ethan-Verbindung erfolgen (Abbildung 2.3).

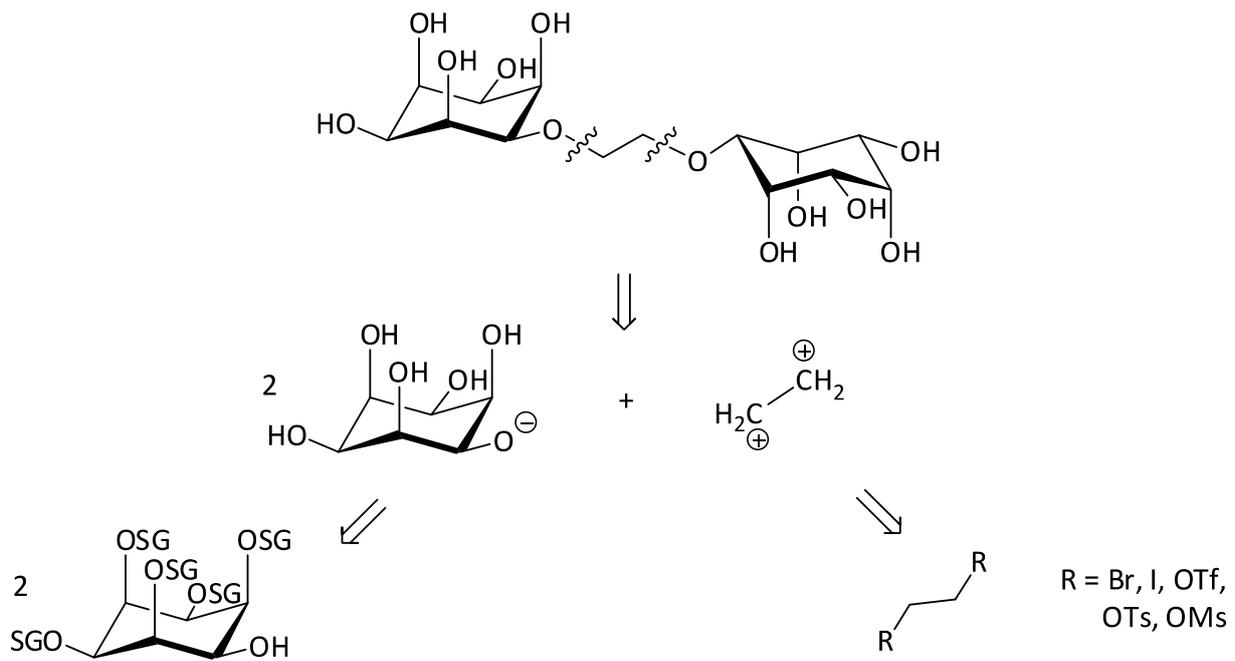


Abbildung 2.3: Retrosynthetische Zerlegung der Verbindung bcl an der C-O-Bindung (1).

Als Brückenreagenzien sind verschiedene Ethan-Derivate denkbar. 1,2-Di-brom-ethan und 1,2-Di-iod-ethan sind käuflich zu erwerben. Ethan-Derivate mit noch besseren Abgangsgruppen, wie 1,2-Di-tosyl-ethan, 1,2-Di-mesyl-ethan und 1,2-Di-triflyl-ethan sind in einfachen Syntheseschritten in großen Mengen darstellbar.^[53] Um Nebenreaktionen, wie z.B. eine höhere Vernetzung der *cis*-Inosit-Einheiten oder eine Ringbildung einer Inosit-Einheit mit dem Brückenreagenz zu vermeiden, müssen die an der Reaktion unbeteiligten Hydroxyfunktionen geschützt werden. Auf Grund der Anordnung der Funktionalitäten zueinander, haben sich Orthoester, welche in einem Schritt die axial angeordneten OH-Gruppen in den Positionen 1, 3 und 5 schützen, in vielen Syntheseproblemen als sinnvolle Schutzgruppen für Inosite erwiesen.^[29] Da hier eine fünffache Schützung angestrebt wird, müssten nun selektiv zwei der drei verbleibenden äquatorialen Hydroxyfunktionen geschützt werden. Diese sind jedoch reaktiv identisch, wodurch sich Produktgemische der einfach, zweifach und dreifach geschützten Derivate ergeben sollten. Neben selektiven Schutzgruppen für 1,3-Diole sind auch gängige Verfahren zur Schützung von benachbarten Diolen bekannt.^[54] Hierbei können z.B. aus geeigneten Carbonylverbindungen wie Cyclohexanon oder Aceton und 1,2-Diolen Ketale gebildet werden. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen sollten sich auf diese Weise vier der sechs Hydroxyfunktionalitäten schützen lassen. Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit die Schutzgruppen unter sehr milden sauren Bedingungen wieder abspal-

ten zu können. Des Weiteren sind sie basenstabil, wodurch eine Entschützung während der eigentlichen Reaktion, der nukleophilen Substitution, nicht zu befürchten ist. Für die verbleibende fünfte Hydroxygruppe wäre eine silylhaltige Schutzgruppe, wie z.B. eine Triisopropylsilyl- oder Trimethylsilylgruppe denkbar.

Zur Verbrückung der geschützten *cis*-Inosit-Derivate muss zur Steigerung der Nukleophilie die verbleibende Hydroxyfunktion deprotoniert werden. Da das Brückenreagenz nur in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden kann, sollten nicht-nukleophile starke Basen verwendet werden. Hierbei eignen sich z.B. Natriumhydrid oder Lithiumdiisopropylamid.

Des Weiteren ist ein schrittweiser Abbau der beiden möglichen C-O-Bindungen (1) denkbar. Obwohl damit die Synthesesequenz um mindestens einen Reaktionsschritt erweitert wird, kann möglicherweise eine höhere Ausbeute erwartet werden. Der Vorteil liegt darin begründet, dass jeweils eine der Komponenten, anders als in der Drei-Komponenten-Reaktion, im Überschuss eingesetzt werden kann. In einem ersten Veretherungsschritt kann wiederum ein fünffach geschütztes *cis*-Inosit-Derivat mit einem Überschuss des Verbrückungsreagenzes umgesetzt werden. Durch Reaktion des erhaltenen Produktes, einem sechsfach substituierten Inosit-Derivat, mit wiederum einem Überschuss der anderen Inosit-Komponente, könnte die zweite Verbrückung realisiert werden.

Eine weitere Möglichkeit, ein vollständig substituiertes *cis*-Inosit-Derivat herzustellen, wurde von der Firma *toroma organics* ^[55] entwickelt. Dabei wird ein fünffach geschütztes *cis*-Inosit-Derivat mit Allylbromid verethert. In einer folgenden Ozonolyse wird dann die allylische Doppelbindung in einen Aldehyd umgewandelt, welcher mit NaBH₄ zum entsprechenden Alkohol reduziert wird. Durch Umwandlung der Hydroxyfunktion in eine Abgangsgruppe wird die gewünschte Verbindung erhalten.

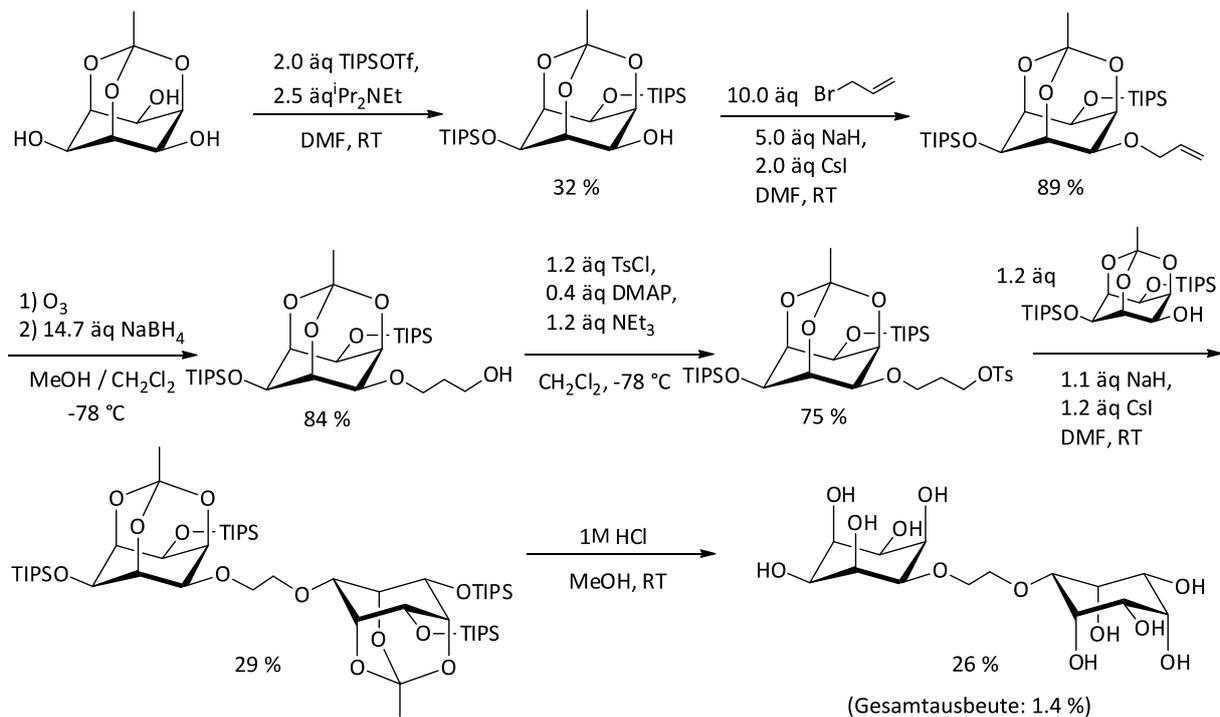


Abbildung 2.4: Syntheseroute der Firma *toroma organics* ^[55] zur Darstellung des Liganden bcl.

2.1.1.2 Spaltung der C-O-Bindung (2)

Zerlegt man das Zielmolekül an den Etherbindungen (2) (Abbildung 2.2), so erhält man das umgekehrte Polaritätsmuster wie bei der Spaltung der Etherbindungen (1). In diesem Fall werden ein Donor- und zwei identische Akzeptorsynthons erhalten. Als mögliche Synthesebausteine kommen bei dieser Reaktion Ethylenglykol und ein aktiviertes *epi*-Inosit-Derivat in Frage. Ethylenglykol ist käuflich zu erwerben und benötigt keiner weiteren Derivatisierung. Da *epi*-Inosit nicht als Ausgangsverbindung zur Verfügung steht, es sich aber nur durch die Stellung einer Hydroxygruppe von *cis*-Inosit unterscheidet, bietet es sich an, diese Isomere ineinander umzuwandeln. Um eine selektive Isomerisierung zu gewährleisten, muss auch hier eine fünffach geschützte *cis*-Inosit-Verbindung eingesetzt werden. Dabei kann z.B. auf die bereits vorgeschlagene Verbindung der ersten Syntheseariate zurückgegriffen werden (Kapitel 2.1.1.1). Die verbleibende Funktionalität könnte wiederum in einen Sulfonsäureester überführt werden, welcher dann durch Angriff eines Hydroxidions in das entsprechend geschützte *epi*-Inosit-Derivat isomerisiert wird. Durch erneute Überführung in eine Abgangsgruppe sollte das gewünschte aktivierte *epi*-Inosit-Derivat erhalten werden (Abbildung 2.5).

In ähnlicher Weise wird diese Synthesemethode von Ikegami *et al.* [30] bei der Synthese von verschiedenen Inositen angewandt.

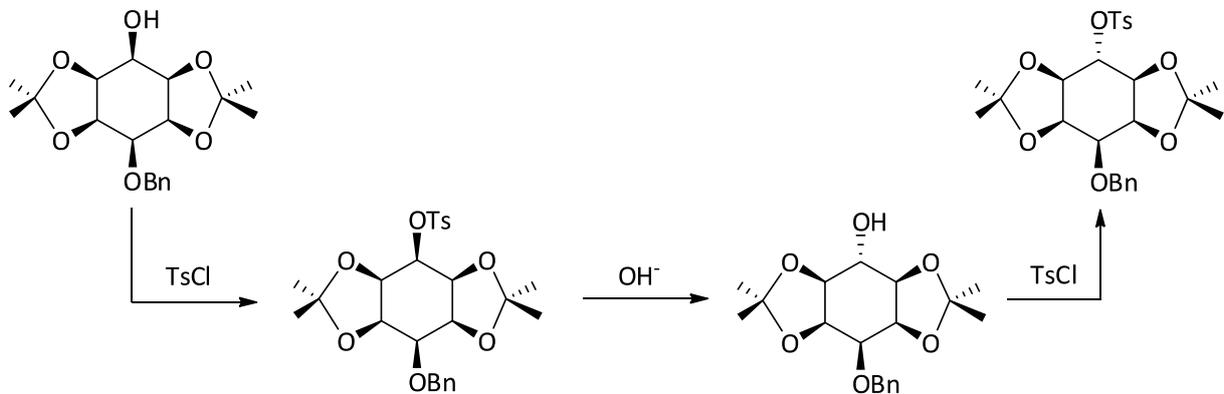


Abbildung 2.5: Mögliche Syntheseroute zur Isomerisierung von *cis*-Inosit in *epi*-Inosit.

Die große Anzahl linear aufeinander aufbauender Schritte machen diese Syntheseroute jedoch unrentabel. McCasland *et al.* [56] synthetisierten bereits 1955 in nur einem Schritt aus *epi*-Inosit die vollständig geschützte Verbindung 4-Brom-4-desoxy-*myo*-inosit-pentaacetat. Dabei wird *epi*-Inosit mit Essigsäureanhydrid und Acetylbromid in einem Druckreaktionsgefäß für mehrere Stunden bei 130°C zur Reaktion gebracht. Da die eingesetzten Edukte in der durchgeführten Synthesesequenz stereospezifisch und in dem dem *cis*-Inosit ähnlichen Molekülteil abreagieren, sollte die gleiche Reaktion mit *cis*-Inosit zu einem vollständig geschützten 6-Brom-6-desoxy-*epi*-inosit-Derivat führen (Abbildung 2.6). Jedoch ist die Wahl der Abgangsgruppe der gewünschten aktivierten *epi*-Inosit-Verbindung auf Bromid beschränkt, welches eine schlechtere Austrittstendenz als Sulfonsäureesterderivate aufweist.

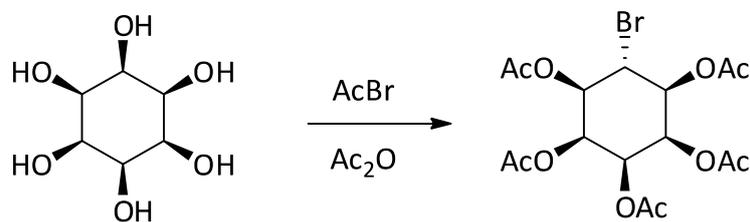


Abbildung 2.6: Mögliche Syntheseroute zur Darstellung eines aktivierten *epi*-Inosit-Derivates nach McCasland *et al.* [56]

2.1.1.3 Spaltung der C-C-Bindung (3)

Eine weitere Möglichkeit einer symmetrischen Zerlegung des Zielmoleküls besteht im Abbau der C-C-Bindung (3) (Abbildung 2.2). Um die retrosynthetische Spaltung dieser Bindung zu ermöglichen, muss diese zunächst in eine C-C-Doppelbindung überführt werden, da sonst keine sinnvollen Synthons denkbar sind. Der Aufbau einer solchen Doppelbindung würde sich dann theoretisch durch eine Olefinmetathese^[57] realisieren lassen. Dabei findet unter Einwirken geeigneter Metallcarbene eine Umalkylierung von Doppelbindungen statt. Handelt es sich dabei nur um eine Doppelbindungskomponente spricht man von Homometathese. Als Katalysatoren werden hierbei Schrock-Carbene und die von diesen abgeleiteten, jedoch luftstabileren Grubbs-Katalysatoren^[58] verwendet. Als Ausgangssubstanz für eine solche Reaktion müsste ein ebenfalls fünffach geschütztes *cis*-Inosit-Derivat mit einem Vinylrest substituiert werden. Der dabei gebildete Vinylether stellt jedoch eine für die Olefinmetathese unbrauchbare Verbindung dar, da durch Umsetzung mit dem verwendeten Katalysator ein Fischer-Carben gebildet wird, welches in Olefinmetathesen unreaktiv ist.^[59]

2.1.2 Syntheseplanung der Verbindung 1,1'-N-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosamin)

Eine weitere Möglichkeit, auf die koordinationschemischen Eigenschaften Einfluss zu nehmen, besteht im Austausch der Heteroatome. Daher wird neben der Verknüpfung zweier *cis*-Inosit-Einheiten auch die Synthese der in Abbildung 2.7 dargestellten Verbindung angestrebt.

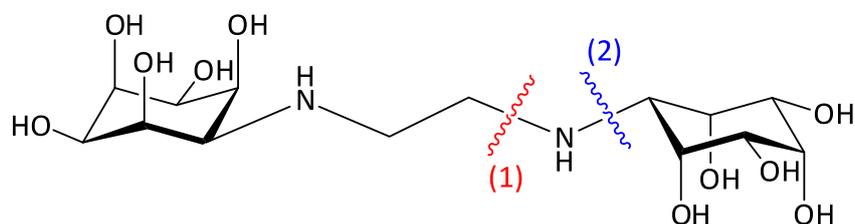


Abbildung 2.7: Zielmolekül 1,1'-N-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosamin) sowie mögliche retrosynthetische Bindungsbrüche.

In Analogie zur Verbindung 1,1'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosit) ist die Zerlegung des Zielmoleküls auf zwei Arten denkbar. Die symmetrische Spaltung der C-N-Bindungen (1) ergibt wiederum zwei identische Donor- und ein Akzeptorsynthons. Dieses Polaritätsmuster entspricht

den Verhältnissen der Synthese des Liganden Bis-TACI. ^[51] Das hierfür benötigte *cis*-Inosamin kann durch Oxidation der verbleibenden Hydroxyfunktion eines entsprechend fünffach geschützten *cis*-Inosits zum Keton (= *cis*-Inosose) und anschließender reduktiven Aminierung mit Ammoniak dargestellt werden. Aus sterischen Gründen ist zu vermuten, dass die Hydridübertragung auf die Iminbindung von der weniger gehinderten Seite erfolgt, wodurch die Aminfunktion *cis*-ständig zu den restlichen OH-Gruppen verbleiben sollte. Durch Umsetzung dieses *cis*-Inosamins mit Glyoxal kann der Aufbau des Zielmoleküls erfolgen (Abbildung 2.8a). Der Abbau der C-N-Bindung (2) liefert Synthons mit umgekehrtem Polaritätsverhältnis. Als elektrophile Inosit-Komponente würde sich jedoch ebenfalls das bereits erwähnte Keton *cis*-Inosose eignen, welches direkt durch doppelte reduktive Aminierung mit Ethylendiamin zur Zielverbindung reagieren sollte (Abbildung 2.8b).

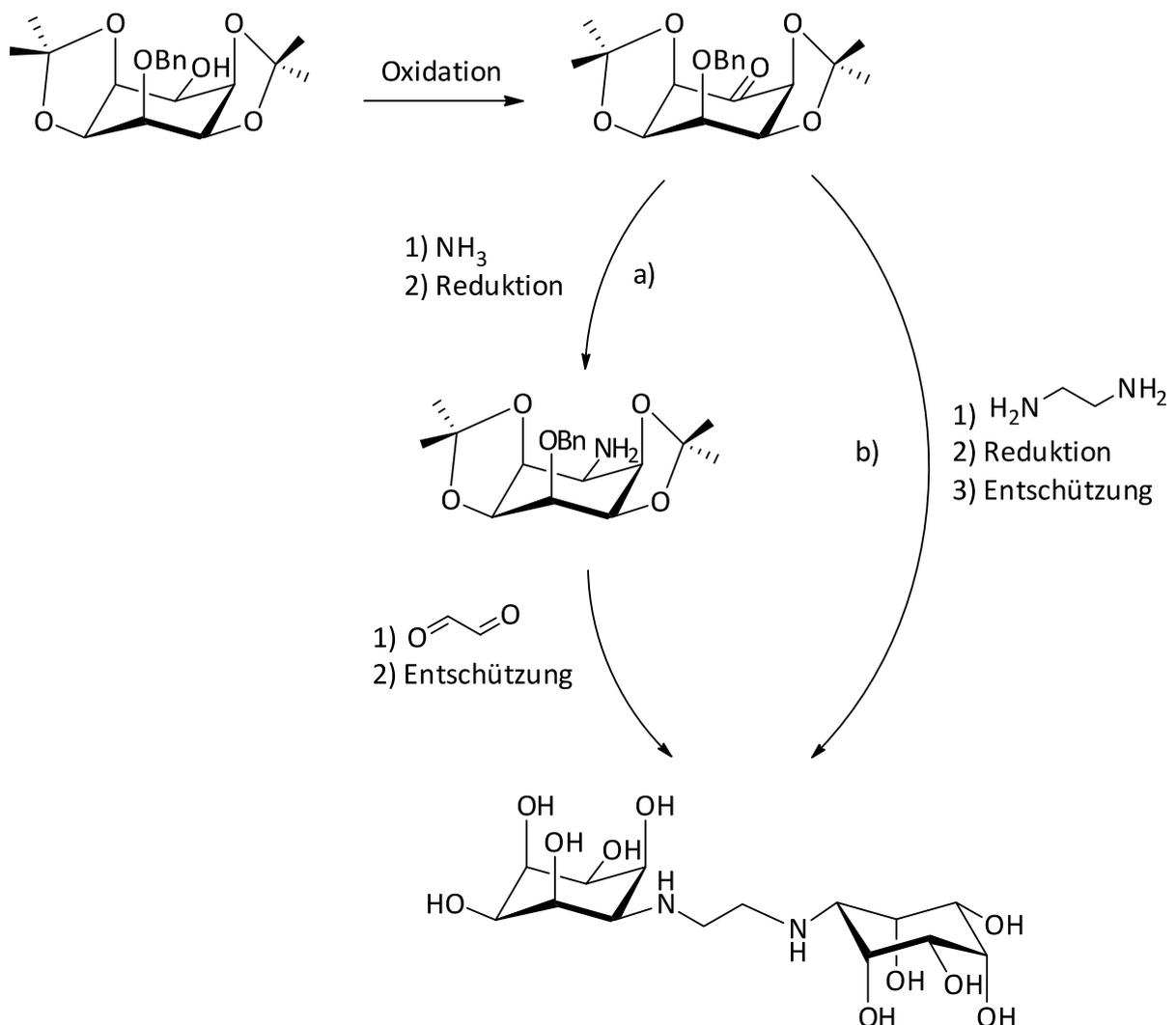


Abbildung 2.8: Mögliche Synthesesequenzen zur Darstellung der Verbindung 1,1'-N-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosamin).

2.1.3 Syntheseplanung des Liganden *cis*-Inosit-1,3,5-tri-*O*-acetat

Neben der Verknüpfung zweier Ligandeneinheiten soll die Zähigkeit des *cis*-Inosits auch durch Einführung zusätzlicher Donorgruppen erhöht werden. Hierbei werden Carbonsäurereste favorisiert, welche mit den äquatorialen Hydroxyfunktionen verethert werden sollen. Ähnliche Liganden wie z.B. 1,3,5-Tri-*O*-methyl-*cis*-Inosit (tmci) und 1,3,5-Tri-*O*-propyl-*cis*-Inosit (tpci) wurden bereits von B. Kutzky^[40] synthetisiert, so dass im Wesentlichen auf diese Synthesestrategie zurückgegriffen werden konnte. Dabei werden in einem ersten Schritt die axialen OH-Gruppen in einen Orthoester überführt und in einem zweiten Schritt die äquatorialen Hydroxyfunktionen mit Bromessigsäure-*tert*-butylester alkyliert. Die Entfernung der Schutzgruppen erfolgt zunächst im sauren Milieu, dabei werden sowohl die *tert*-Butylgruppen entfernt, als auch der Orthoester in einen normalen Ester überführt. Die Abspaltung dieses Esters erfolgt dann im Basischen (Abbildung 2.9).

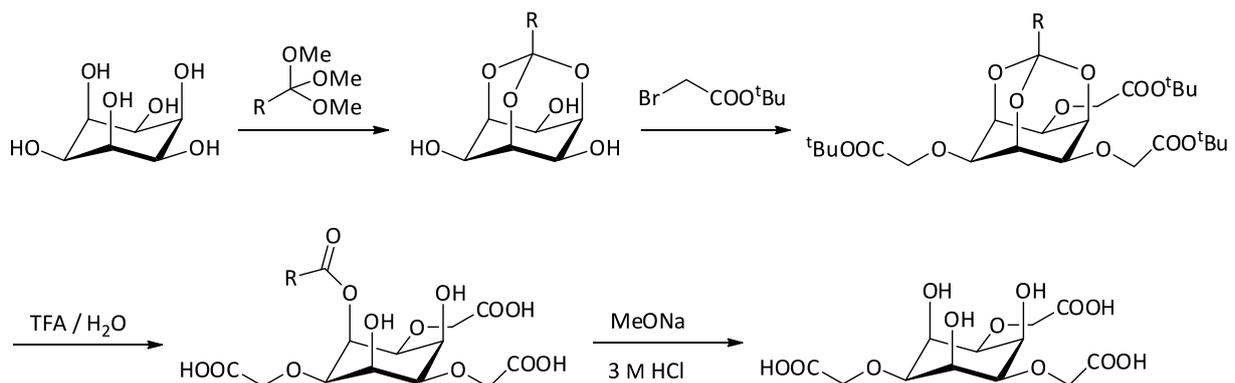


Abbildung 2.9: Mögliche Synthesesequenz zur Darstellung der Verbindung *cis*-Inosit-1,3,5-tri-*O*-acetat.

2.2 Synthese und Charakterisierung der *cis*-Inosit-Derivate

2.2.1 Synthese des Liganden 1,1'-*O*-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosit) (bcl)

2.2.1.1 Die Verbindung 1,2:4,5-Di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit (1)

In einem ersten Schritt erfolgt durch Umsetzung des *cis*-Inosits mit 2-Methoxypropen eine Schützung von vier der sechs Hydroxyfunktionalitäten. Dazu wurde wie von Martin-Lomas *et al.*^[60] an verschiedenen *myo*-Inosit-Derivaten angewendet, *cis*-Inosit in absolutem DMF sus-

pendiert und säurekatalytisch mit 2-Methoxypropen ketalisiert. Durch Wechselwirkung des Protons mit der Doppelbindung wird diese positiviert, wodurch der Angriff der Alkoholfunktion erleichtert wird. Unter Abspaltung von Methanol und Ringschluss erfolgt dann der Angriff der zweiten Hydroxyfunktion.

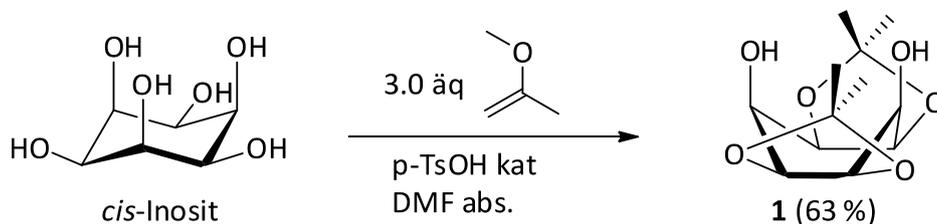


Abbildung 2.10: Darstellung von 1,2:4,5-Di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit (1. Synthesestufe).

Infolge der stereochemischen Verhältnisse des *cis*-Inosits sind neben der einfach und der dreifach geschützten Verbindung nur die zweifach geschützten Isomere 1,2:3,4- und 1,2:4,5-Di-*O*-isopropyliden-*cis*-Inosit denkbar. Alle Verbindungen sollten sich auf Grund der erwarteten Signanzahl sowie der Integrationsverhältnisse mittels NMR-Spektroskopie unterscheiden lassen. Geht man davon aus, dass die Schutzgruppen eine Sesselinversion verhindern, so besäße die Verbindung 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden-*cis*-Inosit in einer idealen Sesselkonformation keine Symmetrieelemente (C_1 -Symmetrie). Folglich würde man für jedes Ringproton und jede Methylgruppe ein eigenes Signal erwarten. Die Verbindung 1,2:4,5-Di-*O*-isopropyliden-*cis*-Inosit sollte nur insgesamt sechs Resonanzen liefern, da hierbei jeweils zwei chemisch äquivalente axiale und äquatoriale Ringprotonen sowie zwei chemisch äquivalente Methylgruppen vorliegen (C_2 -Symmetrie). Betrachtet man jedoch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der erhaltenen Verbindung (Abbildung 2.11), so beobachtet man für die Ringprotonen nur zwei Signale im Verhältnis 1 : 2 und zwei Signale für die Methylgruppen im Verhältnis 1 : 1.

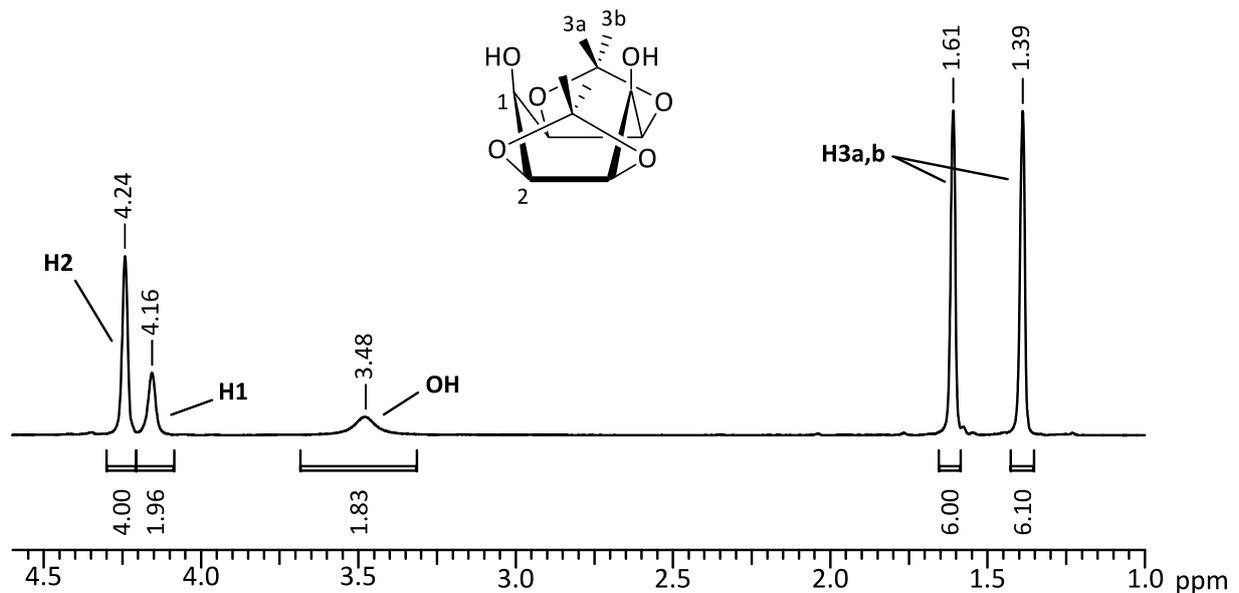


Abbildung 2.11: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-*cis*-inosit.

Diese Beobachtung deutet auf eine höhere Symmetrie hin, in der sowohl die Methylgruppen, als auch die Ringprotonen ineinander überführt werden. Weder die einfach oder die dreifach ketalisierte Verbindung, noch die zweifach ketalisierten Isomere 1,2:3,4- und 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-*cis*-Inosit erfüllen in einer regulären Sesselkonformation diese Bedingung. Nimmt man jedoch eine ideale Wannenkonformation an, so besitzt die Verbindung 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-*cis*-Inosit C_{2v} -Symmetrie, welche mit der beobachteten Signalzahl vereinbar ist. Die Resonanzen der Ringprotonen müssten sich auf Grund ihrer chemischen Umgebung jeweils zu einem Dublett (H2) bzw. Triplet (H1) aufspalten. Die Signale sind jedoch leicht verbreitert, wodurch die Aufspaltung nicht erkennbar ist.

Die beobachtete Signalverbreiterung könnte alternativ aus einer sehr schnell verlaufenden Umwandlung der beiden Sesselkonformere resultieren. Die Protonen beider Konformere könnten dann nur noch in einer gemittelten chemischen Umgebung wahrgenommen werden, eine Unterscheidung zwischen axialen und äquatorialen Protonen wäre nicht mehr möglich, so dass auch hier für die Verbindung 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-*cis*-Inosit die beobachtete Signalzahl erwartet werden würde.

Durch Umkristallisation aus Essigsäureethylester konnten Einkristalle gezüchtet werden, die röntgenkristallographisch untersucht werden konnten und das Ergebnis der NMR-Spektren

bestätigen. Die Kristallstruktur (Abbildung 2.12) wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ verfeinert und zeigt, dass die Struktur im Festkörper in einer Wannenkongformation vorliegt.

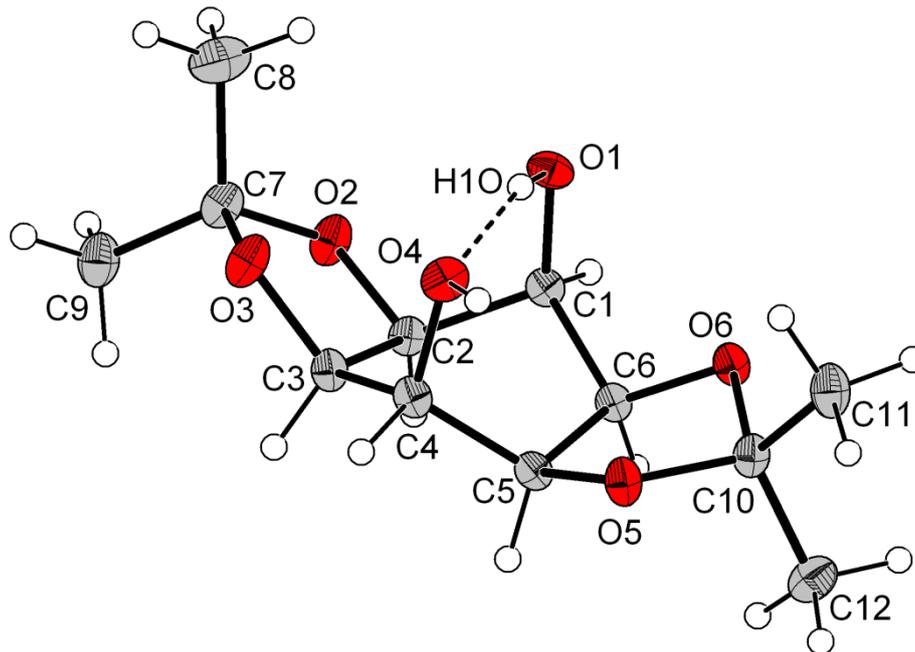


Abbildung 2.12: Kristallstruktur der Verbindung 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-*cis*-inositol als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

Die Puckering Parameter nach Cremer und Pople^[61] betragen $Q = 0.77 \text{ \AA}$, $\theta = 87^\circ$ und $\phi = 14^\circ$ und zeigen damit nur geringe Abweichungen von einer idealen Wannenstruktur.* Diese Konformation, wie sie sowohl in Lösung als auch im Festkörper beobachtet wird, wird vor allem durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung vom Wasserstoffatom H10 zum Sauerstoffatom O4 begünstigt (Tabelle 2.1). Zusätzlich werden im Vergleich zu einer idealen Sesselkonformation die Abstände der axialständigen Substituenten sowie der Methylgruppen zueinander maximiert und damit die Abstoßungskräfte minimiert.

Tabelle 2.1: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindung $O_{D(\text{onor})}-H \cdots O_{A(\text{kzeptor})}$ im Festkörper von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-*cis*-inositol gemessen in DIAMOND.^[62]

| $O_D-H \cdots O_A$ | O_D-H | $H \cdots O_A$ | O_D-O_A | $O_D-H \cdots O_A$ |
|--------------------------|---------|----------------|-----------|--------------------|
| O(1)-H(10) \cdots O(4) | 0.919 | 1.813 | 2.680 | 156.54 |

* Die totale Puckering Amplitude Q ist definiert als $Q^2 = \sum_j^n z_j^2$, wobei z_j für die Abweichung des Atoms C(j) von der mittleren Ebene des C_6 -Ringes steht. Q beträgt für eine ideale Sesselkonformation 0.63 \AA für $r(C-C) = 1.54 \text{ \AA}$. θ und ϕ beschreiben die unterschiedlichen Konformationen: $\theta = 0$ oder $\theta = \pi$ (Sessel); $\theta = \pi/2$, $\phi = 0$ (Wanne); $\theta = \pi/2$, $\phi = \pi/2$ (Twist).

2.2.1.2 Die Verbindung 3,3'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(1,2:4,5-di-O-isopropyliden-*cis*-inosit) (**2**)

Ausgehend von der Darstellung von Kronenethern auf Inosit-Basis ^[63; 64; 65] erfolgte die Verbrückung zweier *cis*-Inosit-Einheiten durch Umsetzung von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-*cis*-inosit mit 1,2-Di-tosyl-ethan. Dazu wurde die Inosit-Komponente in absolutem DMF gelöst und mit Hilfe der starken, nicht-nukleophilen Base Natriumhydrid deprotoniert. Das *cis*-Inosit-Alkoholat reagiert unter Konfigurationserhalt nach einem S_N2-Mechanismus mit dem zugegebenen Brückenreagenz 1,2-Di-tosyl-ethan unter Abspaltung von Natriumtosylat zum gewünschten Produkt.

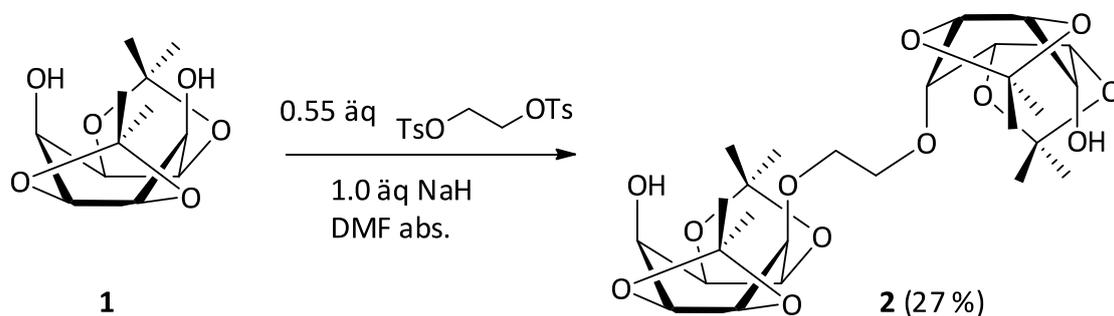


Abbildung 2.13: Darstellung von 3,3'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(1,2:4,5-di-O-isopropyliden-*cis*-inosit) (2. Synthesestufe).

Auf eine Schützung der fünften Hydroxyfunktion wurde in diesem Fall verzichtet. Auf Grund der vorliegenden Wannenkongformation der Verbindung 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-*cis*-inosit stehen beide freien Hydroxyfunktionen in axialer Position. In dieser Anordnung ist, wie mit Festkörperstrukturen bewiesen werden konnte, die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung möglich, wodurch die Abstraktion des involvierten Protons erschwert werden sollte. Die Schützung einer der beiden verbleibenden freien Hydroxygruppen erfolgt, wie an Hand der Festkörperstruktur der Verbindung 3-O-Benzyl-1,2:4,5-di-O-isopropyliden-*cis*-inosit belegt werden konnte (siehe auch Kapitel 2.2.2.1), unter Erhalt dieser Wasserstoffbrückenbindung. Versuche, obige Synthese mit den Verbindungen 3-O-Benzyl-1,2:4,5-di-O-isopropyliden-*cis*-inosit und 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-3-O-trimethylsilyl-*cis*-inosit durchzuführen, zeigten keine Produktbildung und bestätigen diese Annahme.

Des Weiteren konnte auch in Syntheseansätzen mit *cis*-Inosit-Derivaten, bei denen die reagierende OH-Gruppe in der reaktiveren äquatorialen Position orientiert ist, keine höheren Ausbeuten erzielt werden. Die Firma *toroma organics* ^[55] verwendete in einer zweistufigen

Verbrückungsreaktion *cis*-Inosit-2,4-di-*O*-triisopropyl-1,3,5-orthoacetat und erhielt das gewünschte verbrückte Derivat in ähnlichen Ausbeuten (Abbildung 2.14).

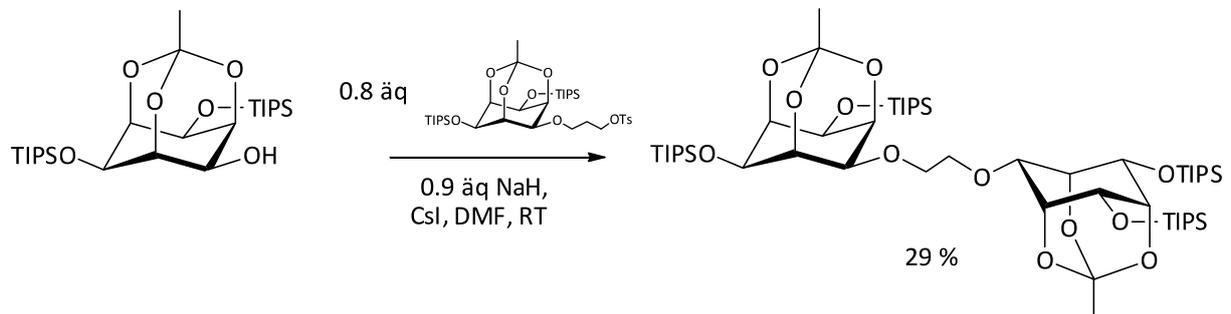


Abbildung 2.14: Ausschnitt der *toroma organics* -Synthesesequenz (6. Synthesestufe) zur Darstellung verbrückter *cis*-Inosit-Derivate. ^[55]

Ebenfalls durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Essigsäureethylester konnten Einkristalle erhalten werden, welche einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden (Abbildung 2.15). Die Struktur wurde ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst und verfeinert. Die einzelnen Moleküle besitzen C_{2h} -Symmetrie. In Analogie zum Edukt zeigt die Verbindung eine fast ideale Wannenkongformation beider Inositsechsringe. Die Puckering Parameter betragen $Q = 0.75 \text{ \AA}$, $\theta = 87^\circ$ und $\phi = 172^\circ$. Die Wasserstoffatome H10 der axial orientierten freien OH-Gruppen beider Untereinheiten bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den verbrückenden Ether-Sauerstoffatomen O4 aus (Tabelle 2.2). Die Anordnung der Inosit-Einheiten an der Ethylenbrücke entspricht einer antiperiplanaren Konformation (Torsionswinkel $(O4-C1EN-C1EN-O4) = 180^\circ$).

Tabelle 2.2: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindung $O_{D(\text{onor})}-H \cdots O_{A(\text{kzeptor})}$ im Festkörper von 3,3'-*O*-(Ethan-1,2-diyl)-bis(1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inositol), gemessen in DIAMOND. ^[62]

| $O_D-H \cdots O_A$ | O_D-H | $H \cdots O_A$ | O_D-O_A | $O_D-H \cdots O_A$ |
|--------------------------|---------|----------------|-----------|--------------------|
| O(1)-H(10) \cdots O(4) | 0.999 | 1.740 | 2.686 | 156.48 |

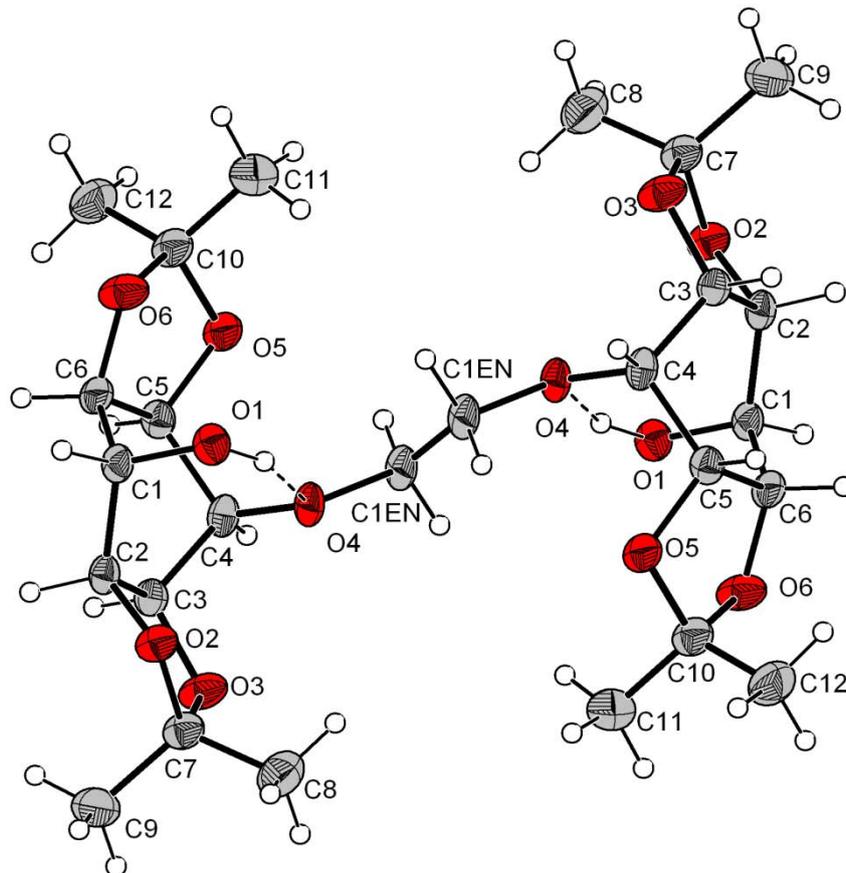


Abbildung 2.15: Kristallstruktur der Verbindung 3,3'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(1,2:4,5-di-O-isopropyliden-*cis*-inosit) als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

2.2.1.3 Die Verbindung 1,1'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosit) (**3**)

Um eine Spaltung der aufgebauten Etherbindungen zu verhindern, wurde die Entschützung der Verbindung 3,3'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(1,2:4,5-di-O-isopropyliden-*cis*-inosit) unter milden sauren Bedingungen durchgeführt. Da Ketale stark säurelabil sind, erfolgt die Abspaltung hier bereits in 0.1 M Salzsäure.

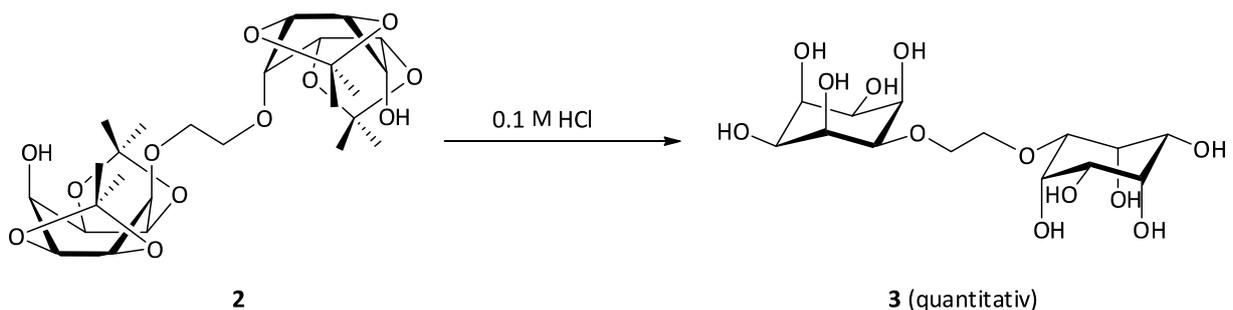


Abbildung 2.16: Darstellung von 1,1'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosit) (**3**, Synthesestufe).

Durch die Abspaltung der Schutzgruppen wird die Bewegungsbarriere, welche die Cyclohexanringe in die Wannenform zwang, wieder aufgehoben, so dass die Sesselform nun wieder die energetisch günstigste Konformation darstellen sollte und zusätzlich eine Sesselinversion wieder möglich wird. Weitere Dynamik erlangt die Verbindung auf Grund der freien Drehbarkeit um die C-C- und C-O-Einfachbindungen der Ethylenbrücke. In welcher Konformation die Substanz in Lösung vorzugsweise existiert, ist nicht eindeutig vorhersagbar, daher wird im folgenden Abschnitt auf die wichtigsten konformereren Grenzstrukturen näher eingegangen.

Auf Grund der Sesselinversion können die verbrückenden Sauerstoffatome sowohl axial, als auch äquatorial orientiert sein. Dadurch ergeben sich für die Ausrichtung der Ethylenbrücke an beiden Inosit-Einheiten die drei Anordnungsmöglichkeiten $O_{eq}-O_{eq}$, $O_{ax}-O_{ax}$ und $O_{ax}-O_{eq}$. In jeder dieser Anordnungen können die Inosit-Einheiten bezüglich der Ethylenbrücke eine gestaffelte sowie eine ekliptische Orientierung einnehmen. Die sich daraus ergebenden sechs Konformere sind in Abbildung 2.17 graphisch in Form von Strukturformeln sowie zur besseren Übersicht als Newman-Projektionen dargestellt.

Die Konformere mit gleicher Orientierung der verbrückenden Sauerstoffatome ($O_{eq}-O_{eq}$ bzw. $O_{ax}-O_{ax}$) besitzen eine zweizählige Achse und mindestens eine Spiegelebene. In der gestaffelten Anordnung befindet sich diese Ebene senkrecht zur C_2 -Achse, wodurch sich für die Konformere **1a** und **2a** die Punktgruppe C_{2h} ergibt. Die Spiegelebenen der Konformere **1b** und **2b** beinhalten die C_2 -Achse, sie besitzen damit C_{2v} -Symmetrie. In den Anordnungen **3a** und **3b** fehlt die zweizählige Achse, die Symmetrie erniedrigt sich dadurch zur Punktgruppe C_s .

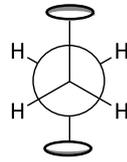
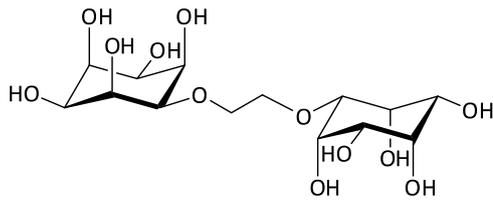
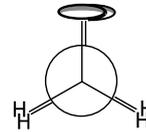
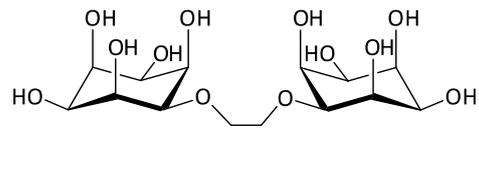
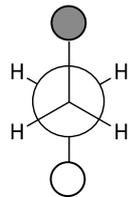
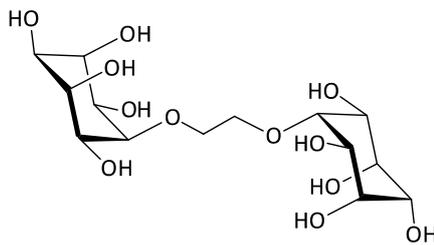
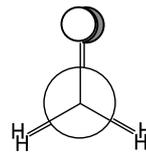
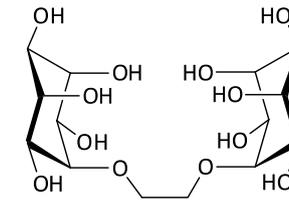
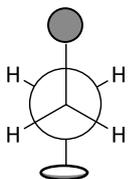
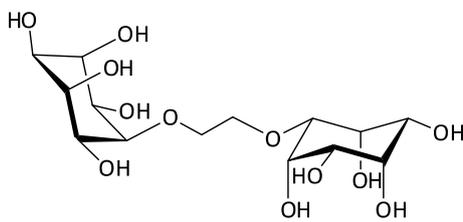
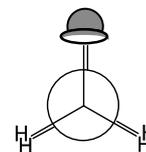
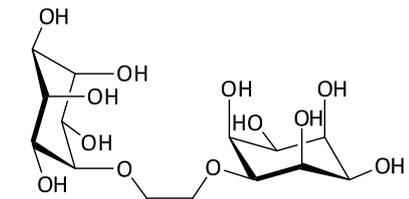
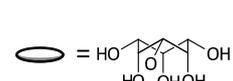
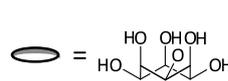
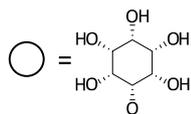
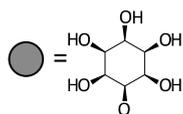
1) $O_{eq}-O_{eq}$ 1a (C_{2h})1b (C_{2v})2) $O_{ax}-O_{ax}$ 2a (C_{2h})2b (C_{2v})3) $O_{ax}-O_{eq}$ 3a (C_s)3b (C_s)

Abbildung 2.17: Konformationsanalyse der Verbindung 1,1'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosit). Die einzelnen Konformere sind jeweils als Strukturformeln sowie als Newman-Projektion dargestellt.

Diese Betrachtungen wurden zur Aufklärung des erhaltenen Protonenspektrums der Verbindung **1** herangezogen (Abbildung 2.18). Die beobachteten Resonanzen sind zum Teil stark überlagert und weisen eine deutliche Verbreiterung auf, was auf eine erhebliche Dynamik im Molekül hindeutet.

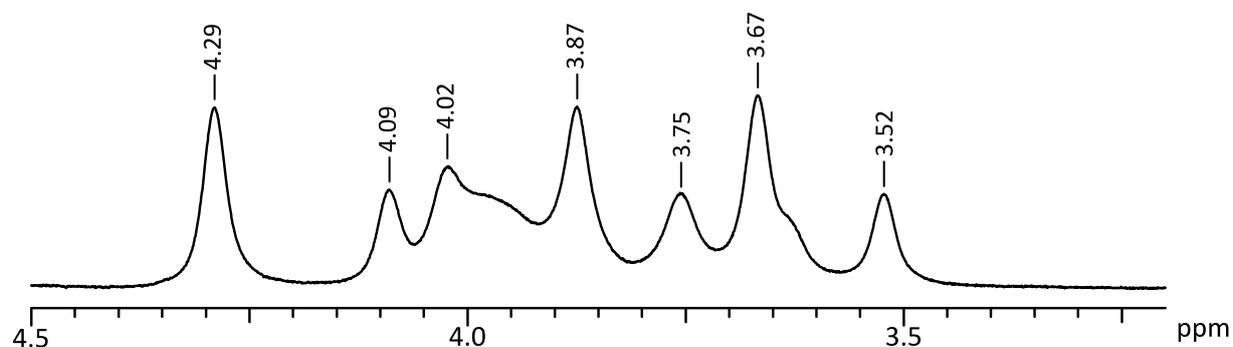
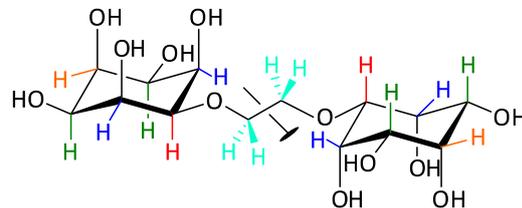


Abbildung 2.18: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 1,1'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosit).

Zur Ermittlung der theoretisch erwarteten Signalanzahl werden jedoch nur die Konformere **1a**, **2a** und **3a** berücksichtigt. Auf Grund der vorhandenen Symmetrieelemente werden sowohl in der ekliptischen als auch in der gestaffelten Anordnung jeweils dieselben H-Atome ineinander überführt. Zudem sollte die gestaffelte Konformation infolge geringerer sterischer Wechselwirkungen die energetisch günstigere Orientierung darstellen. Wie Abbildung 2.19 zeigt, werden für Konformer **1a** fünf Signale mit einem Integrationsverhältnis von 2 : 4 : 4 : 2 : 4 erwartet. Auf Grund der vorhandenen Spiegelebene sind jeweils zwei axial orientierte und zwei äquatorial orientierte Ringprotonen chemisch äquivalent. Die C_2 -Achse überführt zusätzlich die entsprechenden Protonen beider Inosit-Untereinheiten ineinander. Beides gilt analog auch für die Protonen der Ethylenbrücke, wodurch für alle vier Protonen nur ein Signal erwartet wird. Konformer **2a** besitzt die gleiche Symmetrie wie **1a**, die vorangegangenen Überlegungen gelten daher auch für diese Konformation. Im Falle des C_5 -symmetrischen Konformers **3a** sind die *cis*-Inosit-Untereinheiten wegen der fehlenden C_2 -Achse nicht mehr ineinander überführbar, daher finden sich chemisch äquivalente Protonen nur noch innerhalb der Cyclohexanringe. Des Weiteren wirkt sich die geringere Symmetrie auch auf die Protonen der Ethylenbrücke aus, hierbei sind nur noch die Protonen, welche am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind, chemisch äquivalent. Die theoretisch erwartete Signalzahl dieses Konformers erhöht sich damit auf zehn mit einem Integrationsverhältnis

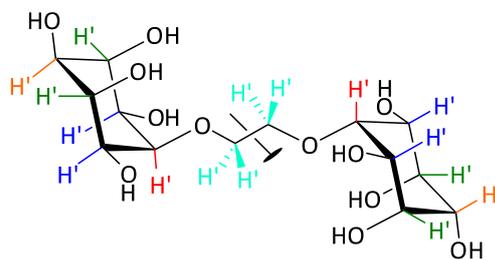
von 1 : 2 : 2 : 1 : 2 : 2 : 1 : 2 : 2 : 1. In Abbildung 2.19 sind diese Überlegungen nochmals graphisch wiedergegeben.

1) $O_{eq}-O_{eq}$



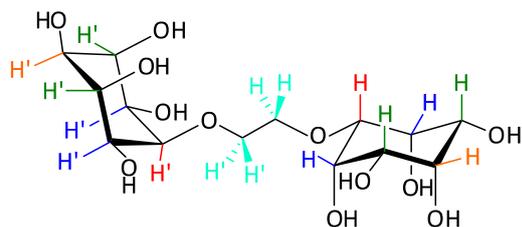
1a (C_{2h})
2 : 4 : 4 : 2 : 4

2) $O_{ax}-O_{ax}$



2a (C_{2h})
2 : 4 : 4 : 2 : 4

3) $O_{ax}-O_{eq}$



3a (C_s)
1 : 2 : 2 : 1 : 2 : 2 : 1 : 2 : 2 : 1

Abbildung 2.19: Ermittlung der theoretisch erwarteten Protonenresonanzen der Verbindung 1,1'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inositol).

Die Geschwindigkeit dynamischer Molekülbewegungen, wie z.B. die Sesselinversion von Cyclohexanderivaten, liegt oft in einem ähnlichen Frequenzbereich wie die Messfrequenzen der NMR-Spektroskopie. ^[66; 67] Demzufolge wirken sich Konformerengleichgewichte auf die Gestalt von NMR-Spektren aus, da sich durch die Konformerenumwandlung die Positionen der Protonen am Ringsystem von axial zu äquatorial (bzw. von äquatorial zu axial) ändern und damit die Protonen eine andere chemische Umgebung erfahren. Dies führt auch zu einer Änderung der chemischen Verschiebung der Protonenresonanzen. Insgesamt können daher für die Verbindung bcl bis zu zwanzig Signale erwartet werden. Wie das erhaltene Protonenspektrum (Abbildung 2.18) jedoch zeigt, weisen die Resonanzen eine starke Verbreite-

rung sowie eine starke Überlagerung der Signale möglicher Konformere auf. Durch Variation der Messtemperatur kann die Inversionsgeschwindigkeit der Konformere beeinflusst werden, was demnach Einfluss auf das Aussehen von ^1H -NMR-Spektren hat. Abbildung 2.20 zeigt ^1H -NMR-Spektren der Verbindung *bcl*, die in einem Temperaturbereich von 10 °C - 75 °C aufgenommen wurden.

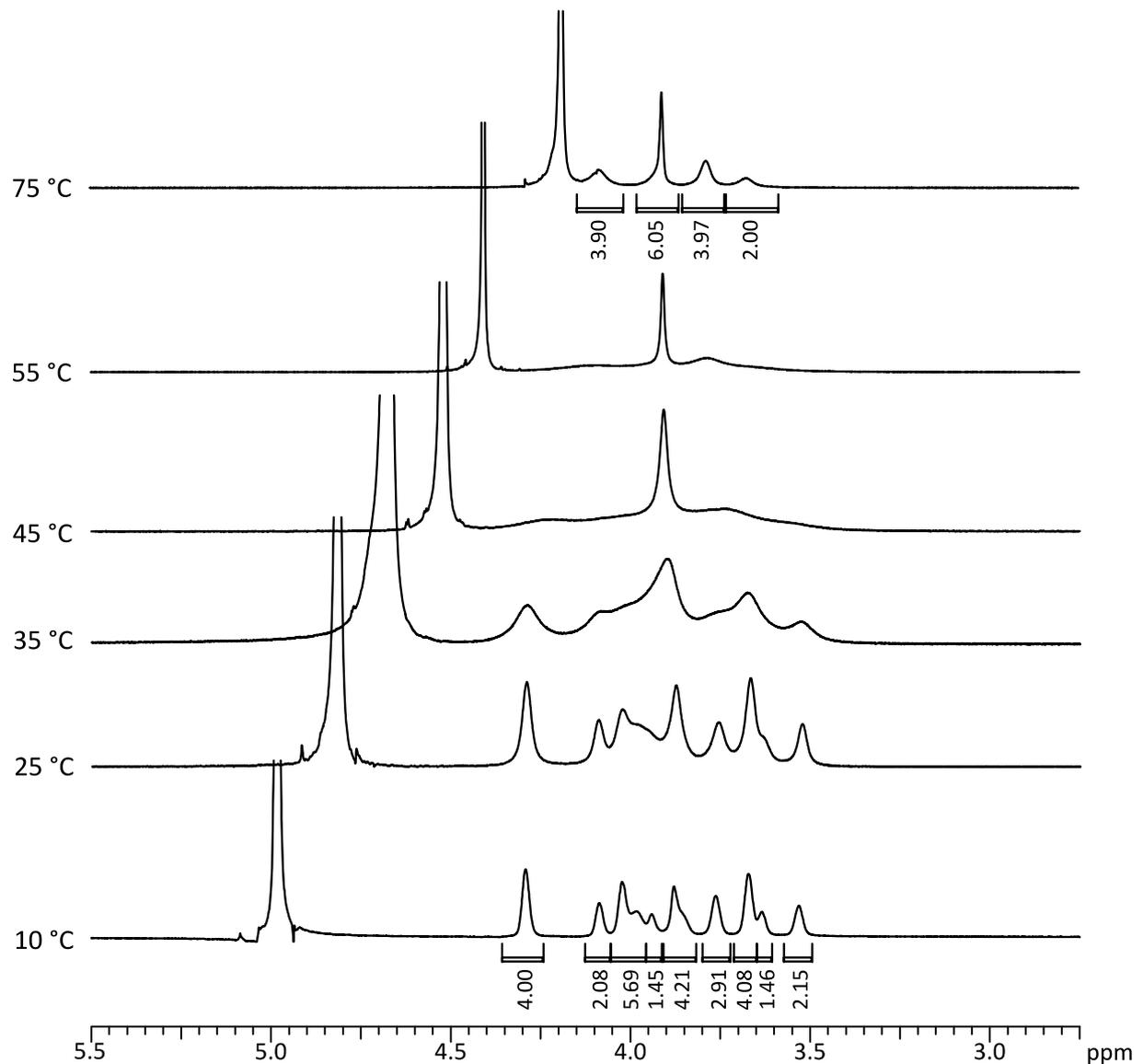


Abbildung 2.20: Einfluss der Messtemperatur von ^1H -NMR-Spektren auf die Sesselinversion der Verbindung 1,1'-*O*-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosit).

Kühlt man die Probe von Raumtemperatur auf 10 °C ab, so wird die Dynamik der Inversion verlangsamt, wodurch die Signale schärfer und die Überlagerungen einzelner Signale verringert werden. Es lassen sich nun elf Signale identifizieren, die den Protonen der in Abbildung 2.19 dargestellten Konformere entsprechen könnten. Jedoch verläuft die Sesselinversion bei

einer Messtemperatur von 10 °C noch zu schnell, um eine vollständige Trennung aller Signale zu erreichen. Des Weiteren sollten die erwarteten Ringprotonenresonanzen des Konformers **3a** entsprechend der Verknüpfung der Inosit-Einheiten mit der Ethylenbrücke auf Grund einer gleichartigen chemischen Umgebung ähnliche chemische Verschiebungen zu den Resonanzen der Konformere **1a** und **2a** aufweisen. Daher wird vermutet, dass die Resonanzen der Protonen des Inosit-Rings mit äquatorialer Verbrückung (**3a**) mit den Signalen des Konformeren **1a** zusammenfallen bzw. die Resonanzen der Protonen des Inosit-Ringes mit axialer Verbrückung (**3a**) mit den Signalen des Konformers **2a**. Eine Trennung der Protonen der Ethylenbrücke des Konformers **3a** scheint sich in Form eines elften Signales bereits anzudeuten.

Durch Temperaturerhöhung wird die Sesselinversion weiter beschleunigt, wodurch die Signale eine noch stärkere Verbreiterung erfahren. Sie überlagern sich so stark, dass sie nur noch als Signalhaufen auftreten. Bei einer Messtemperatur von 75 °C ist die Konformerenumwandlung so schnell, dass die jeweiligen Protonen beider Konformere nur noch in einer gemittelten chemischen Umgebung wahrgenommen werden können, wodurch die Resonanzen isochron werden. Im erhaltenen Spektrum sind jedoch nur vier statt den erwarteten fünf Signalen zu sehen, die Integrationen zeigen allerdings, dass sich Signale der Ringprotonen mit denen der Brücke überlagern.

Da die Substanz keinerlei Kristallisationstendenzen zeigte, wurden zur weiteren Charakterisierung zusätzlich Massenspektren herangezogen. Hierbei konnten in ESI-Massenspektren Signale detektiert werden, welche der gewünschten Zielverbindung zugeordnet werden können (Abbildung 2.21).

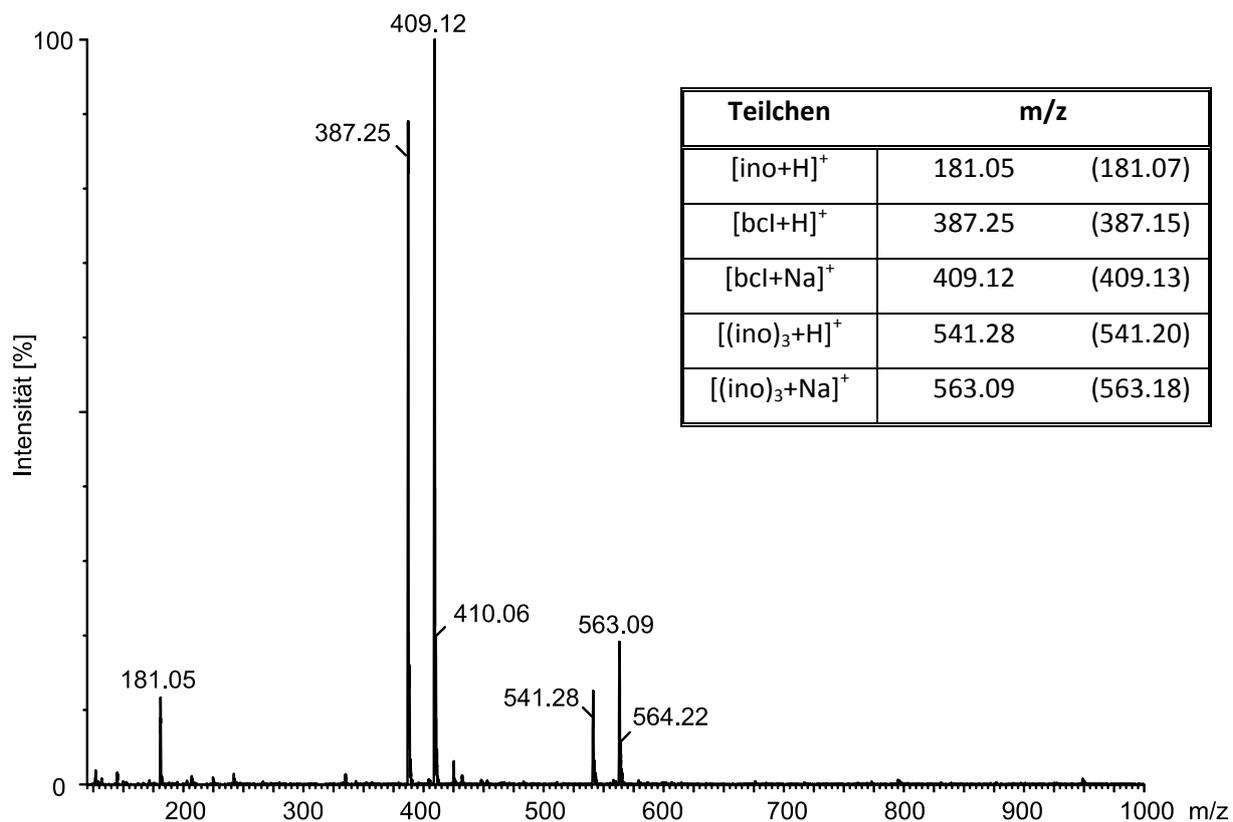


Abbildung 2.21: Massenspektrum (ESI⁺) von 1,1'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosit) (bcl) und Zuordnung der detektierten Teilchen (Signal mit dem höchsten Vorkommen). Die berechneten m/z Verhältnisse sind in Klammern angegeben.

2.2.2 Syntheseveruche zur Darstellung der Verbindung 1,1'-N-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosamin)

2.2.2.1 Die Verbindung 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit (**4**)

Ausgehend von 1,2:4,5-Di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit (**1**) wurde eine der verbleibenden freien Hydroxyfunktionen nach einer Vorschrift von Martin-Lomas *et al.* [68] als Benzylether geschützt. Dazu wurde die Verbindung (**1**) in absolutem DMF gelöst und durch Zugabe von Natriumhydrid deprotoniert. Die Veretherung erfolgte nach Zugabe von Benzylbromid (Abbildung 2.22).

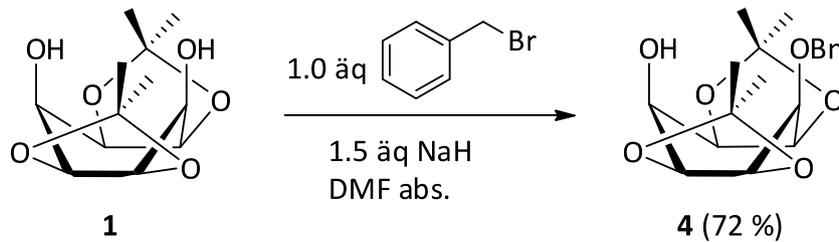


Abbildung 2.22: Darstellung von 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit (1. Synthesestufe).

Nach Umkristallisation aus Wasser konnten von der Verbindung 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit Einkristalle erhalten werden, welche mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und das Molekül besitzt im Kristall C_1 -Symmetrie.

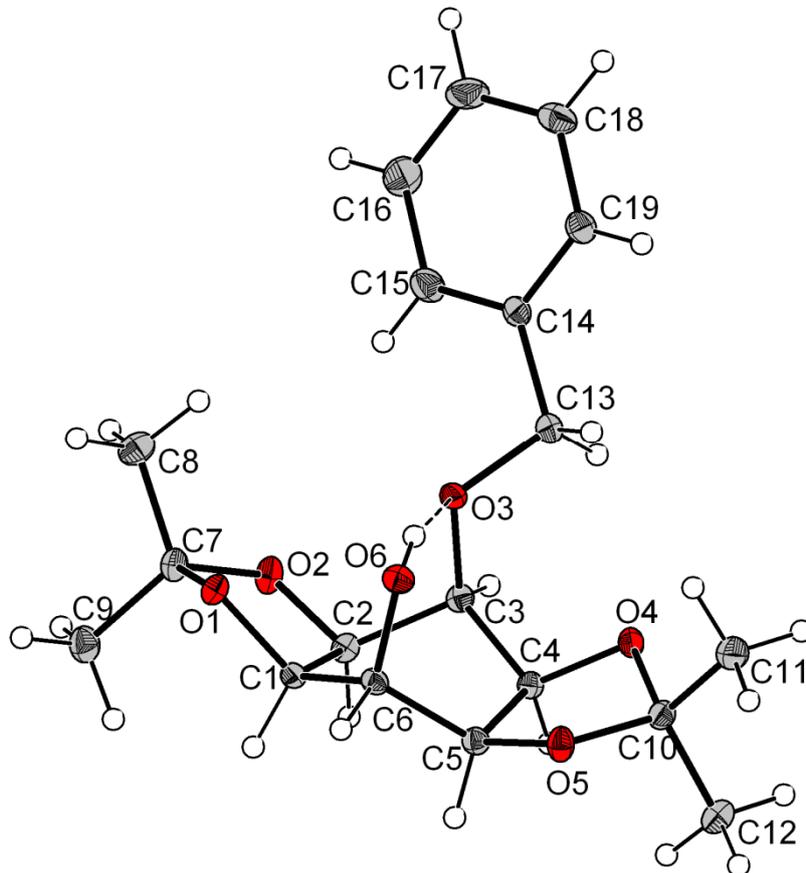


Abbildung 2.23: Kristallstruktur der Verbindung 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

Die Einführung einer fünften Schutzgruppe hat keinen Einfluss auf die Konformation des Cyclohexangrundgerüsts. Die Verbindung kristallisiert wie die Verbindungen (1) und (2) ebenfalls in einer nahezu idealen Wannenkonformation ($Q = 0.76 \text{ \AA}$, $\theta = 89^\circ$ und $\phi = 106^\circ$). Die Konformation wird wiederum durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der freien Hydroxyfunktion O6 und dem gegenüberliegenden Ethersauerstoff O3 stabilisiert (Tabelle 2.3).

Tabelle 2.3: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindung $\text{O}_{\text{D}(\text{onor})}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}(\text{kzeptor})}$ im Festkörper von 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit gemessen in DIAMOND. ^[62]

| $\text{O}_{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$ | $\text{O}_{\text{D}}-\text{H}$ | $\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$ | $\text{O}_{\text{D}}-\text{O}_{\text{A}}$ | $\text{O}_{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$ |
|---|--------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| $\text{O}(6)-\text{H}(6\text{O})\cdots\text{O}(3)$ | 0.860 | 1.861 | 2.673 | 157.10 |

2.2.2.2 Die Verbindung 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosose (5)

Mittels Swern-Oxidation wurde die letzte verbleibende Hydroxyfunktion der Verbindung (4) zum Keton oxidiert. Die Bildung des Oxidationsmittels erfolgte unter Verwendung von DMSO und Essigsäureanhydrid nach einer Vorschrift von Gigg *et al.*, ^[69] welche diese Methode bereits an ketal- und benzylgeschützten *myo*-Inosit-Derivaten erfolgreich angewendet haben. Das intermediär gebildete Sulfonium-Ion wird in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion von der vorhandenen Hydroxyfunktion der Inosit-Komponente angegriffen. Dieses Zwischenprodukt zerfällt nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat unter Bildung eines Schwefel-Ylids, welches nach Umlagerung das Keton und Dimethylsulfid freisetzt.

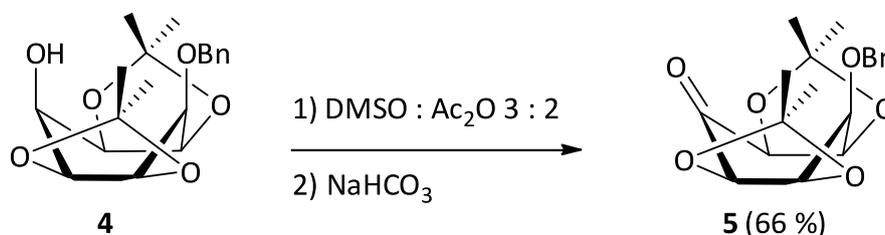


Abbildung 2.24: Darstellung von 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosose (2. Synthesestufe).

Aus Essigsäureethylester konnten von Verbindung (**5**) Einkristalle gezüchtet werden, welche röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Die Struktur wurde in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst und verfeinert. Die asymmetrische Einheit wird von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen der Verbindung 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosose gebildet, welche sich geringfügig in Bindungslängen und -winkeln unterscheiden. Die Spannungsfreiheit der Ketalrüfinge wird auch hier durch die Konformationsanpassung des Cyclohexansechsrings ermöglicht. Die Struktur kristallisiert wiederum in einer nahezu idealen Wannenkonformation ($Q = 0.77 \text{ \AA}$, $\theta = 86^\circ$ und $\phi = 0^\circ$; $Q = 0.77 \text{ \AA}$, $\theta = 86^\circ$ und $\phi = 1^\circ$).

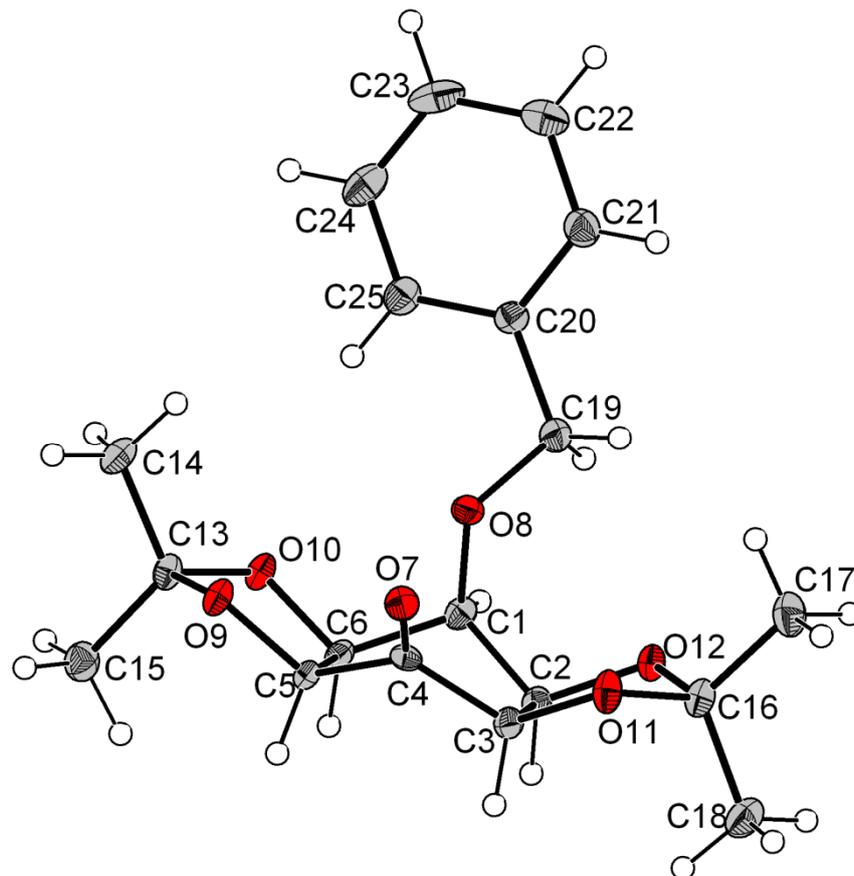


Abbildung 2.25: Kristallstruktur der Verbindung 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosose als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

2.2.2.3 Syntheseveruche zur Darstellung von 1,1'-N-(Ethan-1,2-diyl)-bis(3-benzyl-1,2:4,5-di-O-isopropyliden-*cis*-inosamin)

Zur Darstellung der Verbindung 1,1'-N-(Ethan-1,2-diyl)-bis(3-benzyl-1,2:4,5-di-O-isopropyliden-*cis*-inosamin) wurde die vollständig geschützte *cis*-Inosose (**5**) mit Ethylendiamin umgesetzt. Entsprechend der Synthesevorschrift des Liganden Bis-TACI ^[51] wird durch Reaktion zwischen den primären Aminfunktionen und der Ketogruppe die Ausbildung von Iminen erwartet. In Abbildung 2.26 sind die Bedingungen, unter denen die Reaktion durchgeführt wurde, dargestellt.

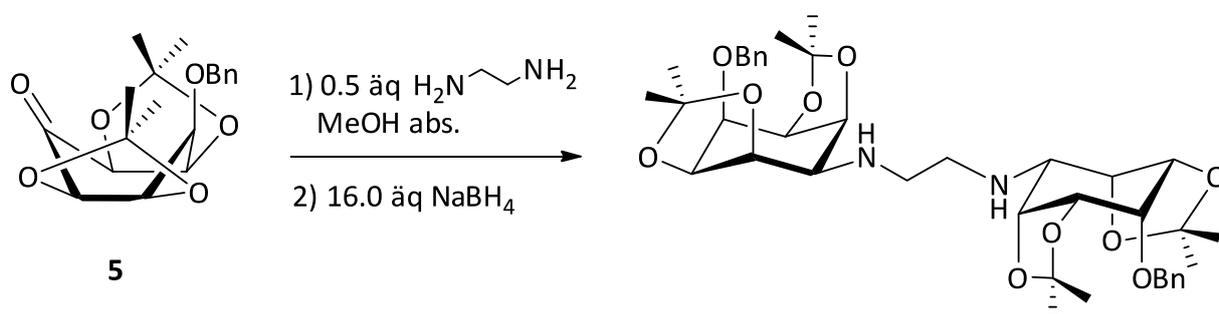


Abbildung 2.26: Synthesebedingungen zur Verknüpfung von 3-Benzyl-1,2:4,5-di-O-isopropyliden-*cis*-inosose mit Ethylendiamin.

Nachdem das Keton in Methanol suspendiert und mit Ethylendiamin versetzt wurde, färbte sich die Reaktionslösung orangerot und wechselte nach Zugabe des Reduktionsmittels NaBH₄ zu gelb. Im ¹H-NMR-Spektrum des erhaltenen Rohproduktes konnten jedoch keine Signale, welche auf eine erfolgreiche Verbrückung zweier Inosit-Einheiten hindeuten (CH₂-Gruppen), auffindig gemacht werden. Die erhaltenen Signale wiesen auf eine Reduktion der Ketogruppe hin.

Die Reaktion wurde daher unter Verwendung des abgeschwächten Reduktionsmittels NaBH(OAc)₃, welches nur mit den reaktiven Imin-Zwischenstufen reagiert, wiederholt. ^[70]

Des Weiteren wurde versucht, die Di-imin-Vorstufe der Verbindung 1,1'-N-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosamin) zu isolieren. In Analogie zur Verknüpfung von Ketopiniensäure mit Ethylendiamin ^[71] wurde die Inosose (**5**) in Dichlormethan unter Einfluss von katalytischen Mengen Essigsäure mit Ethylendiamin umgesetzt. Das ¹H-NMR-Spektrum der aufgearbeiteten Rohsubstanz zeigte die Signale des Eduktes.

2.2.3 Synthese des Liganden *cis*-Inosit-1,3,5-tri-*O*-acetat (Inota)

2.2.3.1 Die Verbindung *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat (**6**)

Die Darstellung der Verbindung *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat erfolgte nach einer Synthesevorschrift von B. Kutzky, ^[40] welche diese Verbindung als Edukt zur Synthese der Liganden 1,3,5-Tri-*O*-methyl-*cis*-inosit (tmci) und 1,3,5-Tri-*O*-propyl-*cis*-Inosit (tpci) einsetzte. Dazu wird *cis*-Inosit in salzsaurem Methanol suspendiert und mit Trimethylorthobenzoat verestert (Abbildung 2.27).

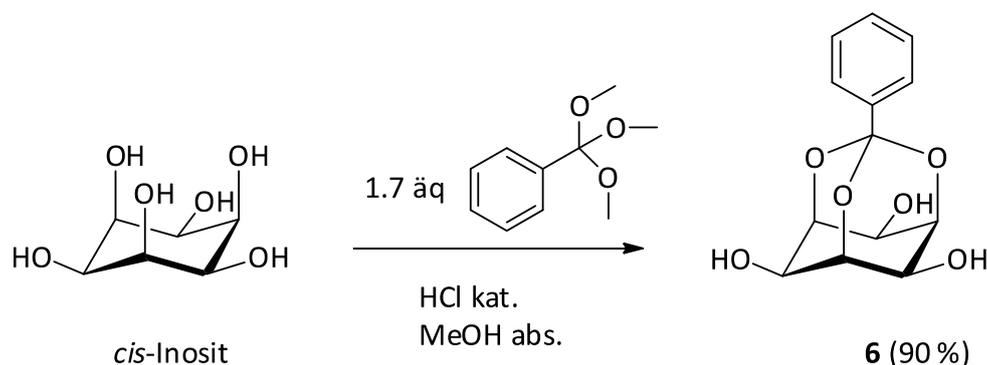


Abbildung 2.27: Darstellung von *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat (1. Synthesestufe).

2.2.3.2 Die Verbindung *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat-2,4,6-tri-*O*-*tert*-butylacetat (**7**)

Die Veretherung von Inositen mit Bromessigsäure-*tert*-Butylester wurde bereits von Westerduin *et al.* ^[72] an benzylgeschützten *myo*-Inosit-Derivaten erfolgreich durchgeführt. Die Synthese konnte auf *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat ausgedehnt werden. Dazu wurde Verbindung (**6**) in absolutem DMF gelöst und mit Natriumhydrid deprotoniert. Durch Zugabe von Bromessigsäure-*tert*-butylester wurden die freien Hydroxyfunktionen unter Abspaltung von Natriumbromid verethert.

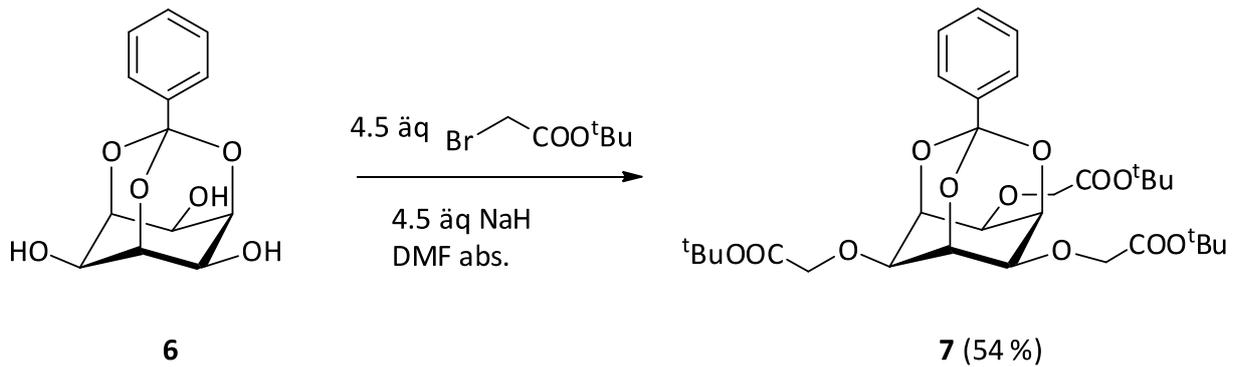


Abbildung 2.28: Darstellung von *cis*-Inosit-1,3,5-ortho-benzoat-2,4,6-tri-*O*-*tert*-butylacetat (2. Synthesestufe).

Die Verwendung von *tert*-Butyl-Schutzgruppen hat zum einen den Vorteil, dass sie unter denselben Bedingungen wie der Orthoester abgespalten werden können; zum anderen kann durch diese sterisch anspruchsvolle Schutzgruppe eine Umesterung des Carbonsäureesters, wie sie von Westerduin *et al.* ^[72] mit dem Methyl ester der Bromessigsäure beobachtet wurde, verhindert werden.

Durch Kristallisation aus Essigsäureethylester konnten feine Nadeln erhalten werden, welche röntgenkristallographisch untersucht wurden. Jedoch verhinderte eine schlechte Beugung der Kristalle auf Grund der Nadelform eine befriedigende Verfeinerung der Struktur ($R_1 = 9.09 \%$, $wR_2 = 32.59 \%$). Die Struktur kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das Molekül besitzt im Kristall C_1 -Symmetrie.

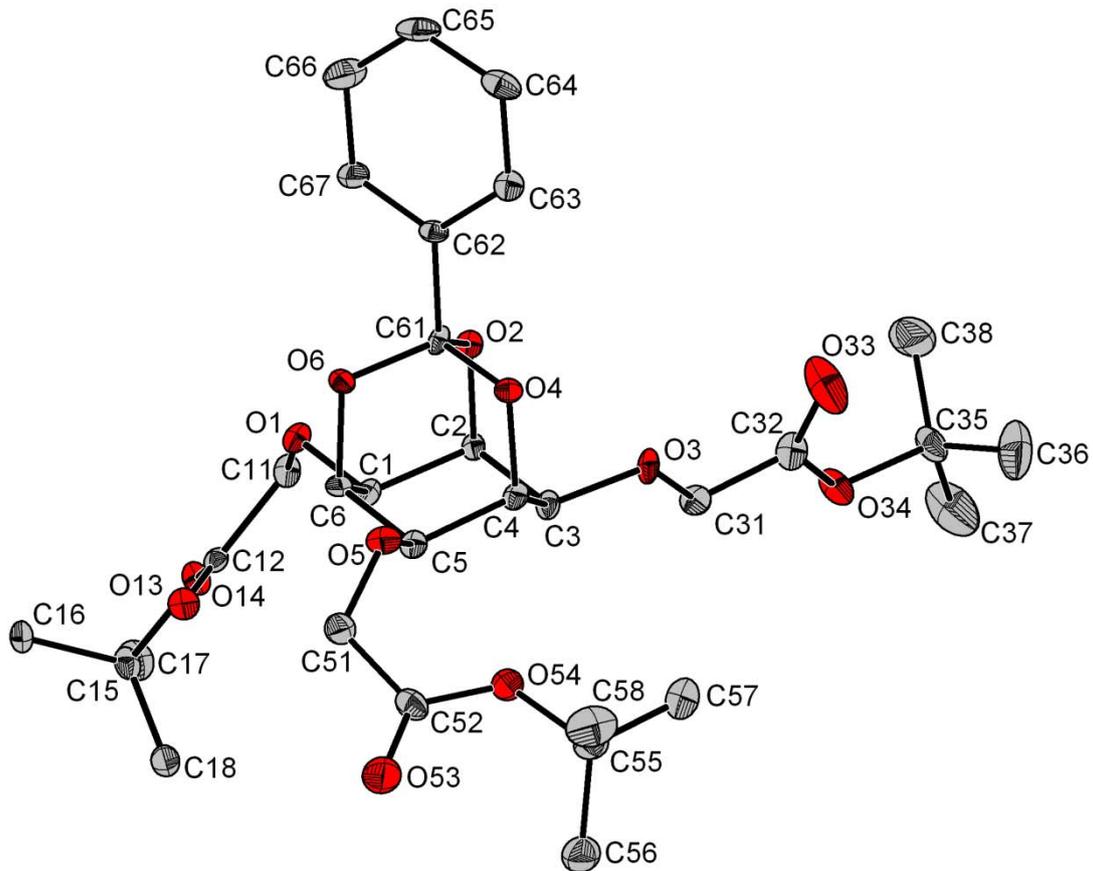


Abbildung 2.29: Kristallstruktur der Verbindung *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat-2,4,6-tri-*O*-*tert*-butylacetat als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

2.2.3.3 Die Verbindung *cis*-Inosit-1,3,5-tri-*O*-essigsäure (H_3 Inota) (8)

Die Entschützung der Verbindung *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat-2,4,6-tri-*O*-*tert*-butylacetat erfolgt in einer zweistufigen Synthesesequenz. Zunächst werden mit Trifluoressigsäure die *tert*-Butyl-Schutzgruppen entfernt und das Orthobenzoat an zwei Positionen gespalten. Die entstehende Benzoylgruppe lässt sich nur im Basischen abspalten. Dazu wurde *cis*-Inosit-2-benzoat-1,3,5-tri-*O*-essigsäure in Methanol gelöst und mit Natriummethanolat bis zur basischen Reaktion versetzt. Als Zwischenprodukt wurde nach Aufarbeitung dabei ein Gemisch verschiedener Natriumsalze der Verbindung Inota erhalten. Diese lassen sich mit Hilfe eines Kationentauschers in die protonierte Form überführen.

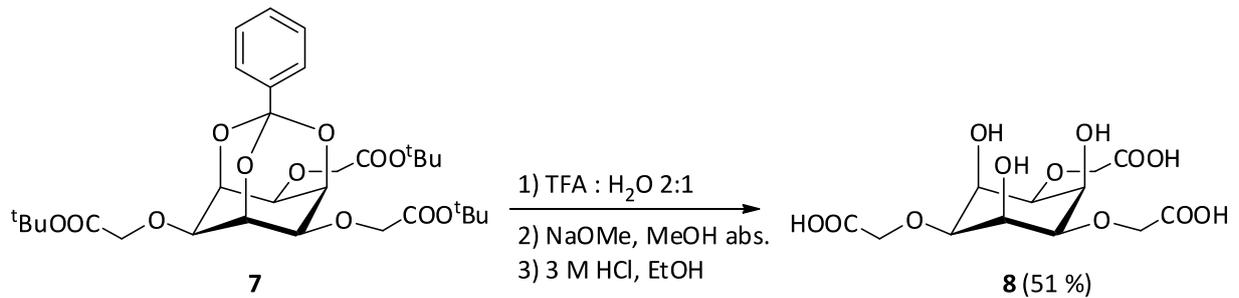


Abbildung 2.30: Darstellung von *cis*-Inosit-1,3,5-tri-*O*-essigsäure (H₃Inota) (3. Synthesestufe).

Zur Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen wurden NMR-Spektren herangezogen. Dabei wurde zunächst die als Zwischenprodukt erhaltene Natriumspezies untersucht. Auf Grund der in Lösung vorliegenden gemittelten C_{3v} -Symmetrie des Liganden Inota wird im ¹H-NMR-Spektrum ein Satz von drei Signalen mit Integrationsverhältnis 1 : 1 : 2 erwartet. Wie das in Abbildung 2.31 erhaltene Spektrum jedoch zeigt, werden nicht drei sondern sechs Signale beobachtet.

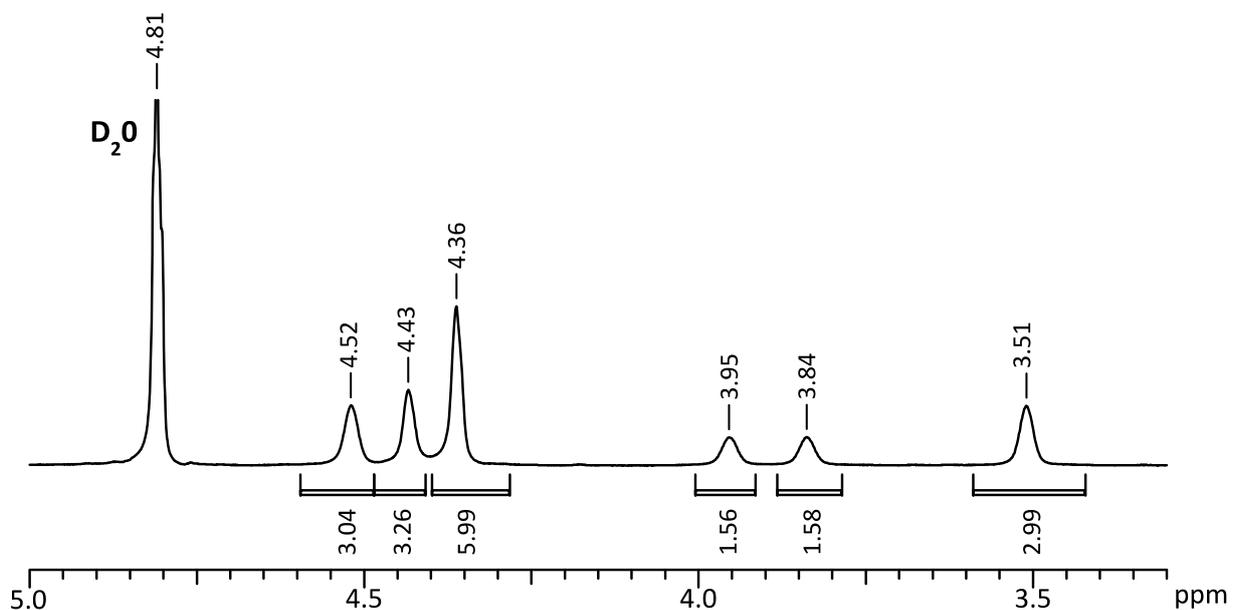


Abbildung 2.31: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung Na₃Inota.

Die erhaltenen Resonanzen sowie ihre Integrationen lassen Raum für zwei Theorien. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass es sich bei den beobachteten Signalen um eine C_3 -symmetrische Verbindung handelt, da die Signale der Ringprotonen im Verhältnis 2 : 1 : 1 : 2 und die Signale der CH₂-Gruppen im Verhältnis 2 : 1 integrieren. Zum anderen sind zwei unabhängige Verbindungen denkbar, die im Verhältnis 1 : 2 vorliegen. Erstere Vermutung lässt

sich durch mehrere Indizien ausschließen. Misst man Protonenspektren bei verschiedenen pH-Werten, so zeigt sich, dass sich das Verhältnis der beobachteten Signale der Ringprotonen paarweise zu Gunsten einer Spezies ändert. Das gleiche gilt für die Protonen der CH₂-Gruppen. Des Weiteren lassen sich im H-H-COSY-NMR-Spektrum nur Kopplungen zwischen den Protonen gleicher Integration ausmachen.

Mit Hilfe der Karplus-Beziehung^[73] lassen sich anhand von C-H-longrange-NMR-Spektren die Konformationen des Liganden in den vorliegenden Natriumspezies eindeutig bestimmen. Dabei macht man sich zu Nutze, dass J³-Kopplungen eine Winkelabhängigkeit der beteiligten Atome zeigen. Die Intensität der beobachteten Kopplung erreicht bei einem Torsionswinkel von 180° (bzw. 0°) ein Maximum und nimmt bis zu einem Winkel von ca. 90° kontinuierlich ab. In einem Cyclohexanring sollten daher Intensitäten von J³-Kopplungen äquatorialer Protonen zu C(O_{ax}) ausgeprägter sein, als zwischen axialen Protonen zu C(O_{eq}) (Abbildung 2.32).

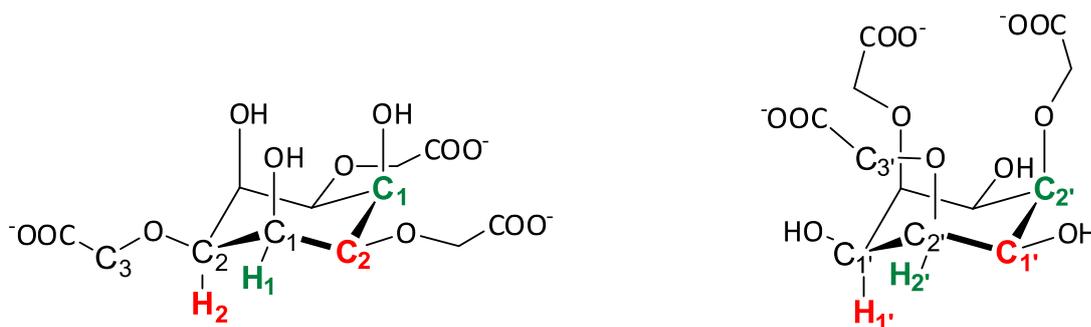


Abbildung 2.32: Darstellung möglicher Kopplungswege in den denkbaren Sesselkonformeren von Na₃Inota. Dabei sind starke Kopplungen grün und schwache Kopplungen rot dargestellt.

Auf Grund der pH-Abhängigkeit der vorliegenden Spezies ist die Signalintensität jeweils einer Verbindung für eine eindeutige Bestimmung zu gering. Daher wurden zweidimensionale C-H-longrange-NMR-Spektren im Sauren und im Basischen aufgenommen und interpretiert. Abbildung 2.33 zeigt die beobachteten Kopplungen des C-H-longrange-NMR-Spektrums bei pH* = 1.73, welches zur Analyse der beiden möglichen Ligandkonformationen herangezogen wird.

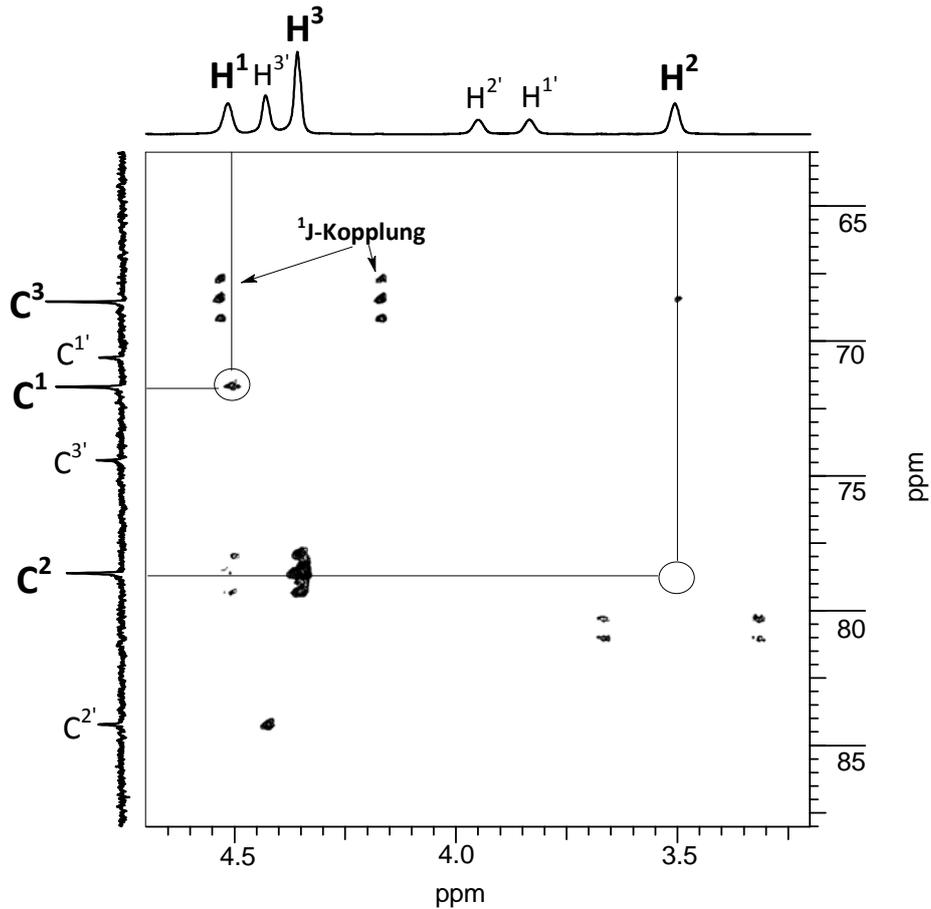


Abbildung 2.33: C-H-longrange-NMR-Spektrum der Verbindung Na_3Inota aufgenommen in D_2O bei $\text{pH}^* = 1.73$.

Zwischen den Atomen H^1 und C^1 ist eine Kopplung deutlich zu erkennen, was auf einen Winkel von 180° hinweist. Dies ist nur möglich, wenn H^1 äquatorial orientiert ist. Eine Kopplung zwischen H^2 und C^2 ist dagegen nicht sichtbar, H^2 sollte daher axial orientiert sein. Das Kohlenstoffatom C^2 zeigt zusätzlich eine J^3 -Kopplung zu den Protonen der CH_2 -Gruppe (H^3). Die Essigsäuresubstituenten sind in dieser Spezies also äquatorial angeordnet.

Das C-H-longrange-NMR-Spektrum, welches bei $\text{pH}^* = 14$ (1M KOD) aufgenommen wurde, zeigt für die zweite Spezies eine J^3 -Kopplung zwischen $\text{H}^{2'}$ und $\text{C}^{2'}$ (Abbildung 2.34). Folglich sollte daher $\text{H}^{2'}$ äquatorial orientiert sein. Gleichzeitig erfolgt aber auch eine J^3 -Kopplung von $\text{C}^{2'}$ zu den Protonen der CH_2 -Gruppe ($\text{H}^{3'}$). Da $\text{H}^{2'}$ äquatorial steht, müssen die Substituenten, die am gleichen C-Atom ($\text{C}^{2'}$) gebunden sind, axial orientiert sein. $\text{H}^{1'}$ zeigt keine J^3 -Kopplungen, steht daher folglich axial und bestätigt diese Annahmen.

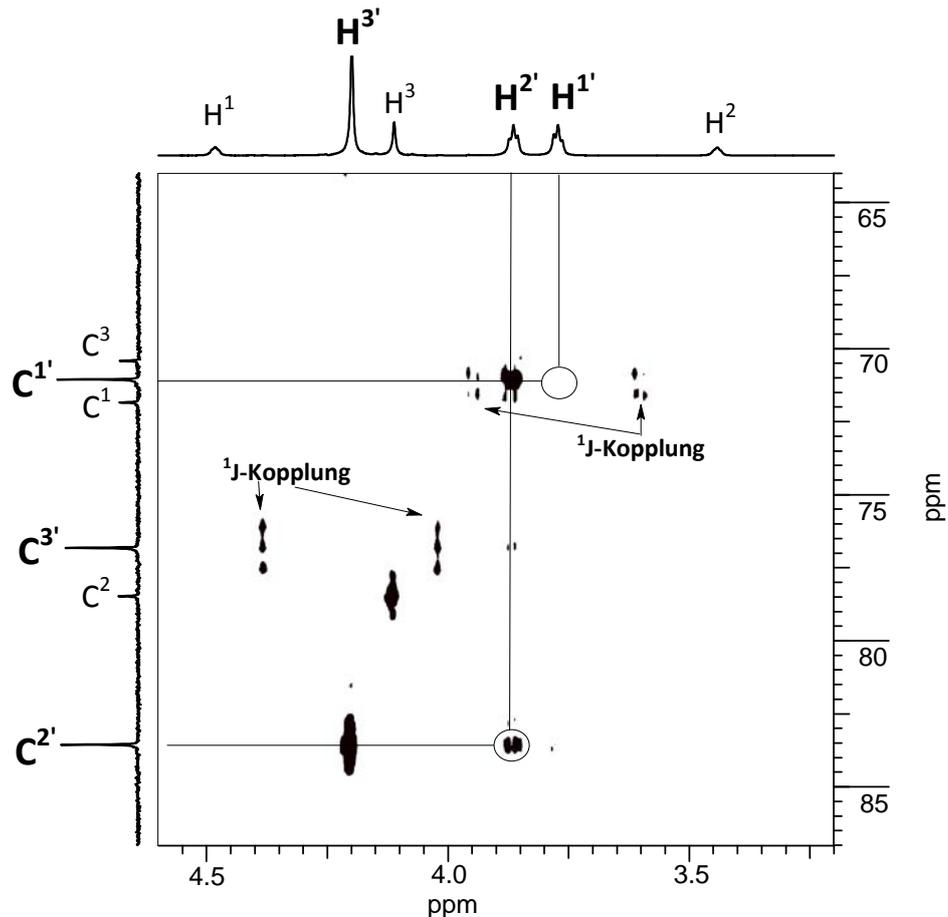


Abbildung 2.34: C-H-longrange-NMR-Spektrum der Verbindung Na₃Inota aufgenommen in 1M KOD bei pH* = 14.

In Lösung können daher zwei verschiedene Spezies der Summenformel Na₃Inota unterschieden werden. Beide Spezies unterscheiden sich in der vorliegenden Konformation des Liganden Inota. Strukturvorschläge für die vorhandenen Isomere sind in Abbildung 2.35 dargestellt. Die beobachteten Resonanzen der Spezies mit äquatorial angeordneten Substituenten entsprechen denen des protonierten Liganden (vgl. Abbildung 2.31 und Abbildung 2.37a). Daher ist davon auszugehen, dass die Natriumkationen lediglich als Gegenionen fungieren bzw. eine schwache Koordination in den side-on Nischen erfahren. Obwohl eine axiale Orientierung der Substituenten energetisch ungünstiger ist als eine äquatoriale Anordnung, liegt die Komplexspezies (Abbildung 2.35b) bei pH* = 0 (1 M DCl) noch zu 35 % vor. Das Natriumkation liegt in dieser Konformation des Liganden in einer sechsfachen Koordination der Sauerstoffatome vor. Eine Komplexierung erfolgt daher auf Grund einer Entropiestabilisierung.

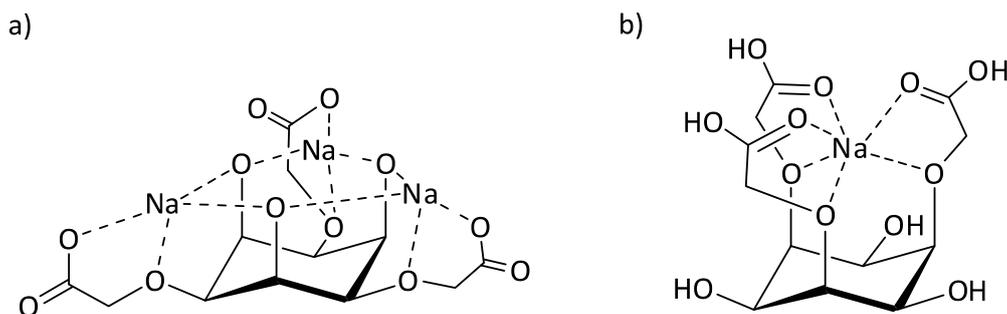


Abbildung 2.35: Strukturvorschläge für die beiden in Lösung beobachteten Komplexe der Zusammensetzung Na_3Inota .

Mit Hilfe eines Kationentauschers lässt sich das Komplexbgemisch in den freien protonierten Liganden H_3Inota überführen. Das ^1H -NMR Spektrum der erhaltenen Verbindung ist in Abbildung 2.37a dargestellt. Auffällig dabei sind die neben den Resonanzen der Ligandverbindung enthaltenen kleineren Nebenpeaks. Es wurde zunächst vermutet, dass durch das Einengen im sauren Medium partiell Essigsäurereste wieder abgespalten werden. Daher wurde bei der Aufarbeitung auf die schonendere Gefriertrocknung zurückgegriffen. Aber auch hier sind diese Peaks weiterhin sichtbar und verstärken sich durch mehrmaliges Aufreinigen mittels Kationentauscher und lyophilisieren (Abbildung 2.37b). Durch die Ergebnisse der potentiometrischen Experimente (siehe auch Kap. 3.2) konnte die Ursache dieser scheinbaren Verunreinigung aufgeklärt werden. Dabei handelt es sich nicht um die Abspaltung von Substituenten, sondern um eine partielle Lactonbildung, welche im Säuren induziert wird (Abbildung 2.36). Durch das Entfernen des Lösungsmittels wird dieser Vorgang auf Grund der Gleichgewichtseinstellung verstärkt. Im basischen Medium ist diese Reaktion vollständig reversibel (Abbildung 2.37c).

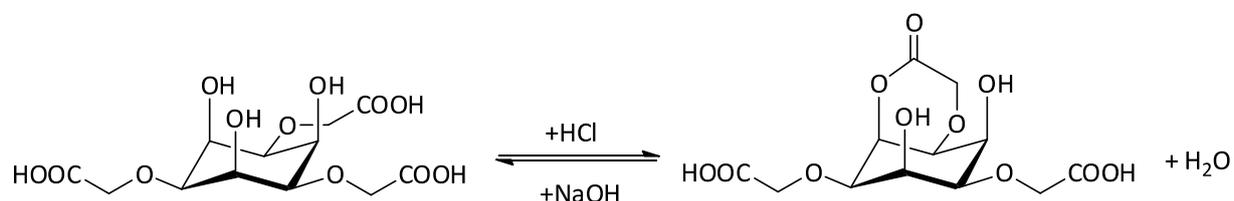


Abbildung 2.36: Lactonbildung im Liganden H_3Inota . Eine vollständige Diskussion der Lactonbildung folgt in Kapitel 3.2.

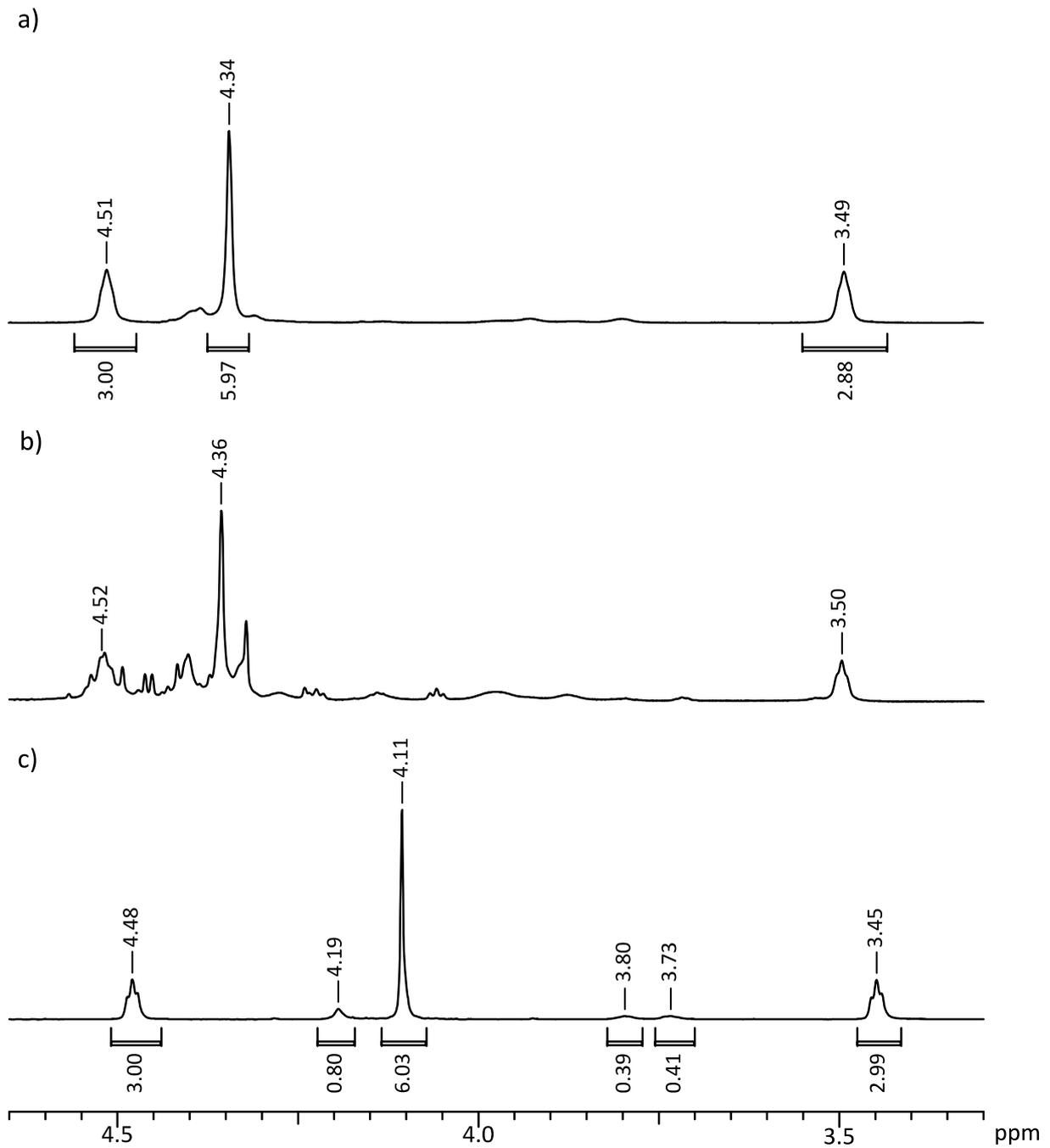


Abbildung 2.37: a) + b) ^1H -NMR Spektren des Liganden H_3Inota mit partieller Lactonbildung ($\text{pH}^* = 1.9$) und c) ^1H -NMR Spektrum des Komplexbesetztes von K_3Inota ($\text{pH}^* = 10.2$).

3

POTENTIOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN

3.1 Grundlagen

Die Komplexierung von Metallen durch geeignete Ligandmoleküle spielt in vielen Bereichen der chemischen und pharmazeutischen Industrie eine wichtige Rolle. Eine Reihe von Anwendungen wie z.B. die Wasserenthärtung basieren auf diesem Prinzip. Die Stärke der Komplexbildung und damit die (thermodynamische) Stabilität eines Komplexes werden durch die Komplexbildungskonstante beschrieben. Die Potentiometrie stellt eine vielseitig anwendbare Methode zur Bestimmung dieser Konstanten dar. Dabei wird eine Lösung definierten Volumens und definierter Ligandkonzentration schrittweise mit einer Reagenzlösung versetzt und die jeweils resultierende Potentialänderung mit Hilfe von ionenselektiven Elektroden erfasst. Die Verwendung von Glaselektroden (protonensensitive Elektroden) hat den Vorteil, dass mit einer Elektrode die Bestimmung von Stabilitätskonstanten verschiedener Metalle möglich ist. Jedoch ist hierbei Grundvoraussetzung, dass die zu untersuchenden Ligandverbindungen saure bzw. basische funktionelle Gruppen besitzen und deren Protonierungskonstanten bekannt sind. Ist dies gegeben, können die Komplexbildungsgleichgewichte als Konkurrenzreaktion zwischen Proton und Metallkation gemäß Abbildung 3.1 beschrieben werden.

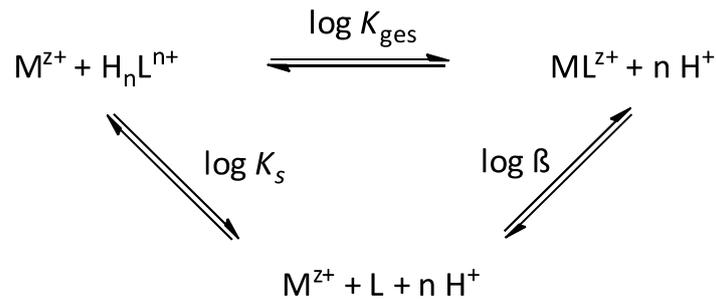


Abbildung 3.1: Zusammenhang zwischen Protonierung und Komplexbildung eines Liganden mit den entsprechenden Konstanten (K_{ges} : Gesamtreaktionskonstante, K_s : Säurekonstante, β : Bruttokomplexbildungskonstante).

Tritt durch Zugabe von Metallkationen eine Komplexbildung mit Ligandmolekülen ein, so wird im Vergleich zu einer potentiometrischen Titration ohne Metallkationen die Protonenkonzentration auf Grund freigesetzter Protonen erhöht und somit der pH-Wert abgesenkt. Das Ausmaß der pH-Wert-Absenkung stellt daher ein Maß für die Stärke der Komplexbildung bzw. die Stabilität des Komplexes dar. Ist die Komplexbildung bereits zu Beginn der Titration (fast) vollständig abgeschlossen, so entspricht der Verlauf der Titrationskurve dem einer starken Säure. Eine Bestimmung von Komplexstabilitätskonstanten ist daher auf diesem Weg nicht mehr möglich. Dies gilt ebenfalls für den konträren Fall, dass die Komplextitrationskurve dem Verlauf der Titrationskurve des freien Liganden entspricht, d. h. eine Komplexbildung nur in geringem Maße eintritt. Die beobachtete pH-Wert-Absenkung ist zu schwach, um im Rahmen der Messgenauigkeit eine Unterscheidung beider pH-Werte treffen zu können. Im Idealfall liegt die experimentell bestimmte Komplex-Titrationskurve zwischen beiden Extremfällen (Abbildung 3.2).

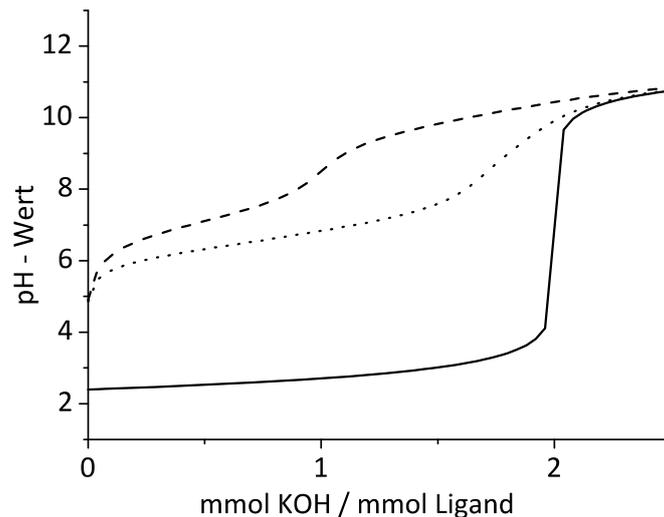


Abbildung 3.2: schematische Darstellung der Titrationskurven einer starken Säure (durchgezogene Linie) und eines Liganden (gestrichelte Linie) sowie einer Komplexbildungskurve dieses Liganden in Anwesenheit von Metallkationen M^{z+} (gepunktete Kurve).

Zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten muss eine Umwandlung der experimentell bestimmten Potentiale in die entsprechenden pH-Werte erfolgen. Der Zusammenhang beider Größen wird durch die NERNST-Gleichung beschrieben:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{a(Ox)}{a(Red)} \right)$$

E = gemessenes Potential [V]

E° = Standardpotential der verwendeten Elektrode [V]

R = Gaskonstante ($8.31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T = Temperatur [K]

z = Anzahl der übertragenen Elektronen

F = Faradaykonstante ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$a(Ox)$ bzw. $a(Red)$ = Aktivität der oxidierten bzw. reduzierten Form [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

Sorgt man bei der Versuchsdurchführung für eine konstante Temperatur sowie eine konstante Ionenstärke (Inertelektrolyt), so lassen sich die Aktivitäten durch die leichter handhabbaren Konzentrationen ersetzen und die Gleichung vereinfacht sich nach Umrechnung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus zu

$$E = E^{\circ} - 0.059V \cdot pH$$

Somit wird zur Umrechnung beider Größen lediglich das elektrodenabhängige Standardpotential benötigt, welches mit Hilfe von standardisierten Kalibrierungen vor und nach jeder Messung bestimmt werden muss.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und damit auch die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten sind zudem nur möglich, wenn an jedem Punkt der Titrationskurve die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist. Dies lässt sich bei einer alkalimetrischen Titration durch eine acidimetrische Rücktitration unter denselben Bedingungen (Mischzeit, Volumenzugabe) überprüfen. Befindet sich das System im Gleichgewicht, so liegen beide Titrationskurven aufeinander.

Die Auswertung der Titrationskurven erfolgt durch Lösen eines Gleichungssystems, welches in Form eines sogenannten Tableaus erstellt wird. Dazu werden Grundkomponenten definiert, durch die sich alle in Lösung befindlichen Teilchen in Form von Bruttogleichungen ausdrücken lassen:



$$\beta_{xyz} = [M_xL_yH_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen sowie den Massenerhaltungssätzen für die Totalkonzentrationen der Grundkomponenten lassen sich unter Zuhilfenahme geeigneter Auswerteprogramme, wie das hier verwendete HYPERQUAD 2008,^[74] die Komplexbildungskonstanten iterativ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmen.

3.2 Bestimmung der pK_s -Werte des Liganden Inota

Die Verbindung Inota gehört zu einer Klasse neuer Liganden, welche durch Derivatisierung des all-*cis*-Isomeren der Inosite hervorgeht. In alternierenden Positionen sind die Sauerstoffatome des Inosit-Gerüsts mit Essigsäuregruppen verethert. In Lösung liegt dabei das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des Konformeren bei dem die Substituenten äquatorial angeordnet sind. Der Ligand besitzt somit insgesamt sechs potentiell deprotonierbare Gruppen. Jedoch sind sekundäre Alkohole basischer als Wasser, ^[75] ihre pK_s -Werte sind daher im rein wässrigen Medium nicht bestimmbar. Die Carbonsäurefunktionen sind chemisch äquivalent, die zugehörigen pK_s -Werte sollten sich aber aus rein statistischen Gründen um circa 0.7 pK -Einheiten unterscheiden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass die fortschreitende Deprotonierung des Liganden auf Grund elektrostatischer Repulsionen der Carboxylatgruppen erschwert wird. An der Komplexierung von Metallionen können neben den Säurefunktionen jedoch auch die Ethersauerstoffe und die Hydroxyfunktionalitäten beteiligt sein. Die Acidität letzterer kann durch den Einfluss eines oder mehrerer Metallionen so stark erhöht werden, dass die Deprotonierung im wässrigen Medium möglich wird.

Inota besitzt zudem einige Eigenschaften, die bei der pK_s -Wert Bestimmung bzw. bei Komplextitrationen berücksichtigt werden müssen. Konzentriert man Lösungen des freien Liganden auf, so wird durch eine intramolekulare Kondensationsreaktion zwischen Carbonsäure- und Hydroxyfunktionen eine Lactonbildung induziert. Die dabei gebildeten Lactone sind stabile sechsgliedrige Ringe. Wie in Kapitel 2.2.3.4 beschrieben, wurde diese Lactonbildung sowohl bei der Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation als auch durch Lyophilisation beobachtet. Der Grad der Lactonbildung ist dabei abhängig von der Dauer und Häufigkeit der Aufkonzentration und kann prinzipiell in einem Molekül bis zu dreimal erfolgen. Durch die Abspaltung von Wasser und die Ausbildung von Lactonen verringert sich jedoch auch die Anzahl der freien Carbonsäurefunktionen. Eine exakte pK_s -Wert Bestimmung mittels alkalimetrischer Titration ist somit nicht möglich, da bis zu fünf verschiedene Verbindungen in Lösung vorliegen können (Abbildung 3.3).

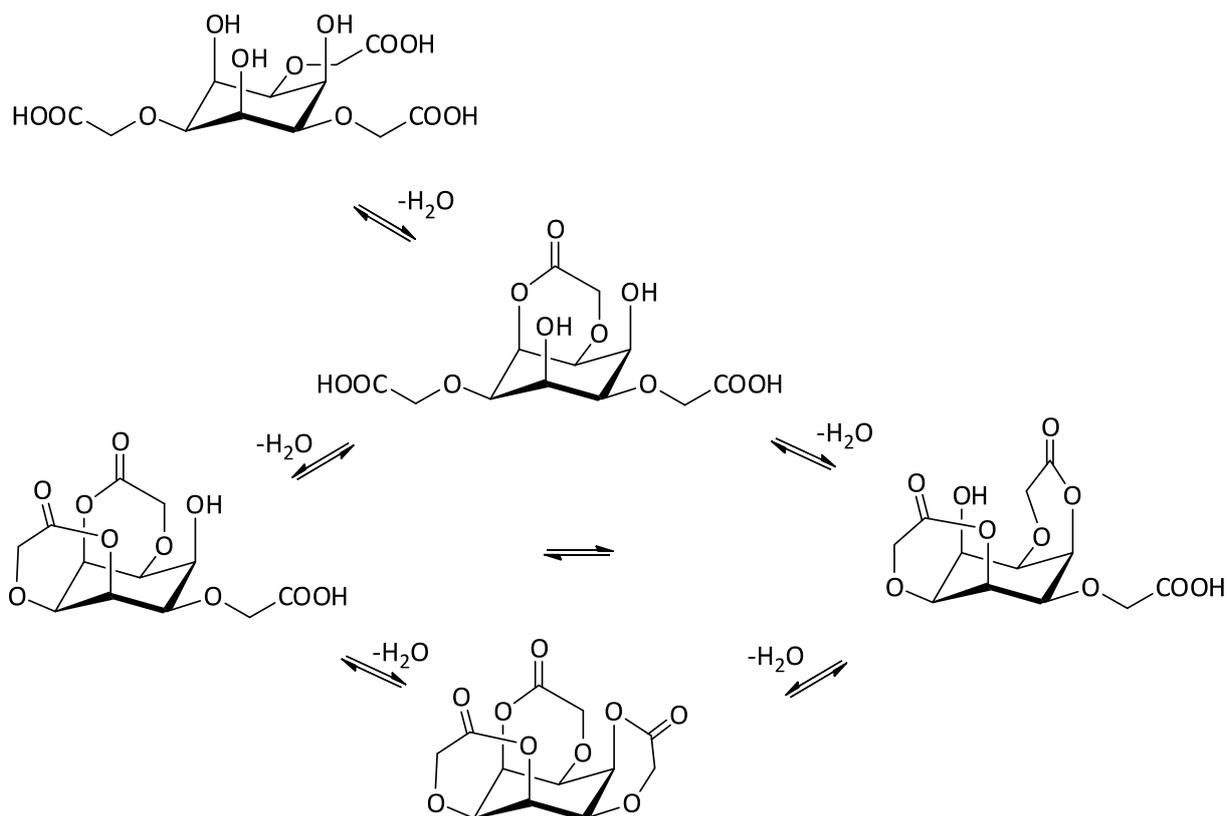


Abbildung 3.3: Schrittweise Lactonbildung des Liganden H₃Inota.

Es konnte aber gezeigt werden, dass sich die gebildeten Lactone im alkalischen Medium vollständig und reversibel unter Freisetzung der Verbindung Inota wieder spalten lassen. Da jedoch alkalische Lösungen dazu neigen, CO₂ aus der Umgebungsluft aufzunehmen, wodurch die Zusammensetzung der Lösung unvorhersehbar verändert wird, wurde darauf verzichtet den Liganden aus basischer Lösung zu isolieren und die pK_s-Werte mittels acidimetrischer Titration zu ermitteln.

Zur Bestimmung der Deprotonierungs- sowie der Komplexbildungskonstanten wurde daher das Kaliumsalz des Liganden verwendet. Dieses kann mit Hilfe eines Kationentauschers in der K⁺-Form isoliert und ohne Lactonbildung eingeeengt werden. Die Verwendung des Kaliumsalzes des Liganden bietet sich deshalb an, da Kaliumchlorid als Inertsalz in hundertfachem Überschuss in der Titrierlösung vorhanden ist.

Jedoch zeigt die Verbindung Inota als reiner Sauerstoffligand auch eine gewisse Affinität zu Alkalimetallionen. Laut ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung K₃Inota, gemessen in 1 M DCl (pH* = 0), liegen noch etwa 6 % - 10 % der Verbindung in einem Komplex vor (Abbildung 3.4). Nach Analyse entsprechender zweidimensionaler NMR-Spektren wurde für den Kom-

plex diejenige Sesselkonformation bestimmt, bei der die Essigsäuresubstituenten in axialer Position vorliegen.

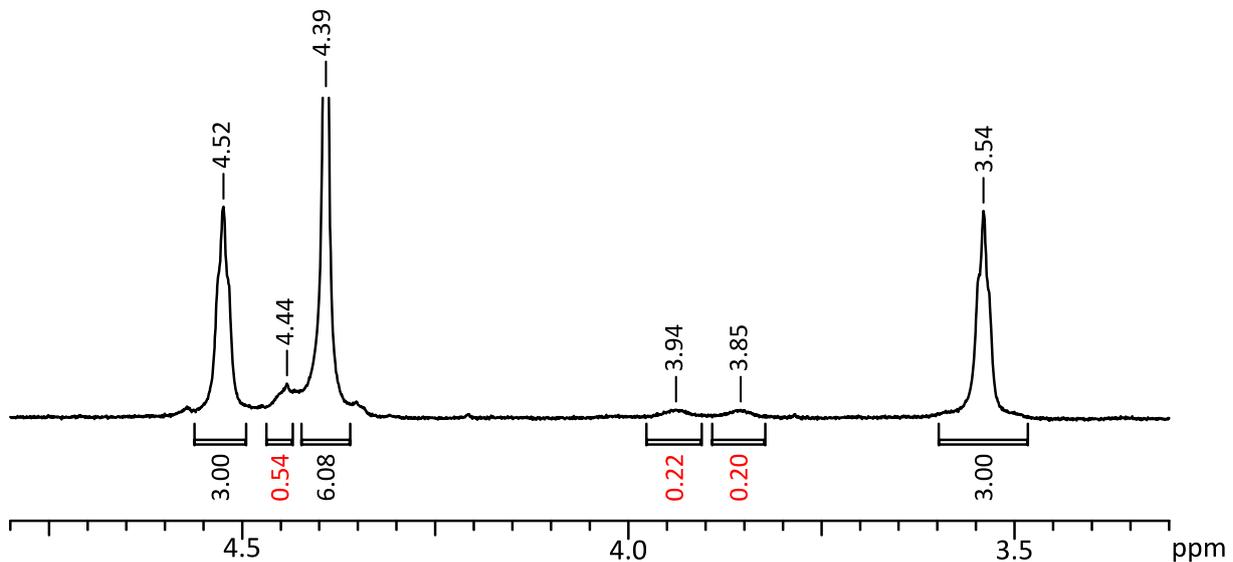


Abbildung 3.4: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung K_3Inota gemessen in 1 M DCl (Integrationen der Komplexspezies sind rot markiert).

Auf Grund dieser Ergebnisse kann nicht ausgeschlossen werden, dass es bereits bei der Ermittlung der Deprotonierungskonstanten zu einer Komplexbildung mit dem Inertelektrolyten kommt. Die dabei erhaltenen $\text{p}K_s$ -Werte wären in Folge der pH-Wert-Absenkung der Komplexbildung nur konditionelle Konstanten, die im Vergleich zu den exakten Werten zu tief bestimmt wären. Um den Einfluss des K^+ -Ions zu verifizieren, wurden die Deprotonierungskonstanten zusätzlich unter Verwendung des Inertsalzes Tetramethylammoniumchlorid (TMACl) und der dazugehörigen Base Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) bestimmt. Das Tetramethylammonium-Ion besitzt weder ein freies Elektronenpaar, noch eine Elektronenlücke und fungiert daher weder als Lewis-Base noch als Lewis-Säure. Dadurch kann eine Komplexbildung mit dem Liganden Inota ausgeschlossen werden. Jedoch ist die eingesetzte Base nicht sonderlich stabil und unterliegt einer Zersetzung in Trimethylamin und Methanol,^[76] wodurch eine konstante Konzentration der Base nur über einen begrenzten Zeitraum gewährleistet werden kann. Weiterhin besitzt das Tetramethylammonium-Ion eine hohe Giftigkeit, wodurch die Verwendung auf ein Minimum beschränkt bleiben sollte.^[77]

Werden sowohl im KCl- als auch im TMACl-Medium die gleichen pK_s -Werte erhalten, so kann eine signifikante Komplexbildung mit dem K^+ -Ion ausgeschlossen werden und die Bestimmung der Metallstabilitätskonstanten weiterhin im KCl-Medium erfolgen. Tritt jedoch eine deutliche Abweichung der in beiden Medien ermittelten Werte auf, so lässt sich mit Hilfe der im TMACl-Medium bestimmten pK_s -Werte die Stabilitätskonstante des gebildeten Kaliumkomplexes ermitteln. Die folgenden Metall-Ligand-Titrationsen können dann weiterhin im KCl-Medium durchgeführt werden müssen jedoch als Metall-Metall-Konkurrenztitrationsen betrachtet und ausgewertet werden.

Die Ermittlung der pK_s -Werte im TMACl-Medium erfolgte unter Verwendung einer Stammlösung des freien protonierten Liganden, d. h. in Abwesenheit von Na^+ bzw. K^+ -Ionen. Zur Spaltung der partiell gebildeten Lactone wurde zunächst zur Probelösung ein definiertes Volumen an Maßlösung (0.1 M TMAH) gegeben und die Lösung unter Stickstoffatmosphäre für 45 Minuten gerührt. Die Bestimmung der Deprotonierungskonstanten erfolgte dann acidimetrisch. Mittels alkalimetrischer Rücktitration wurden zum einen die Einstellung des Gleichgewichtszustandes und zum anderen die vollständige Lactonspaltung überprüft. Im KCl-Medium wurde das Kaliumsalz des Liganden Inota verwendet. Durch Protonenzugabe in Form von 0.1 M HCl wurde ein saurer pH-Wert eingestellt, so dass die Bestimmung mit Hilfe von alkalimetrischen Titrationsen durchgeführt werden konnte.

Abbildung 3.5 zeigt den Verlauf der Titrationskurven in beiden Medien. Diese besitzt bis zur Zugabe von drei Äquivalenten Base ein großes, zusammenhängendes Puffergebiet. Die Differenzen der einzelnen pK_s -Werte sind zu gering (< 2 pK-Einheiten), um die einzelnen Äquivalenzpunkte mit bloßem Auge unterscheiden zu können. Nach Zugabe von drei Äquivalenten Base ist die Deprotonierung des Liganden abgeschlossen und der pH-Wert wird nur noch durch die zugegebene Base bestimmt.

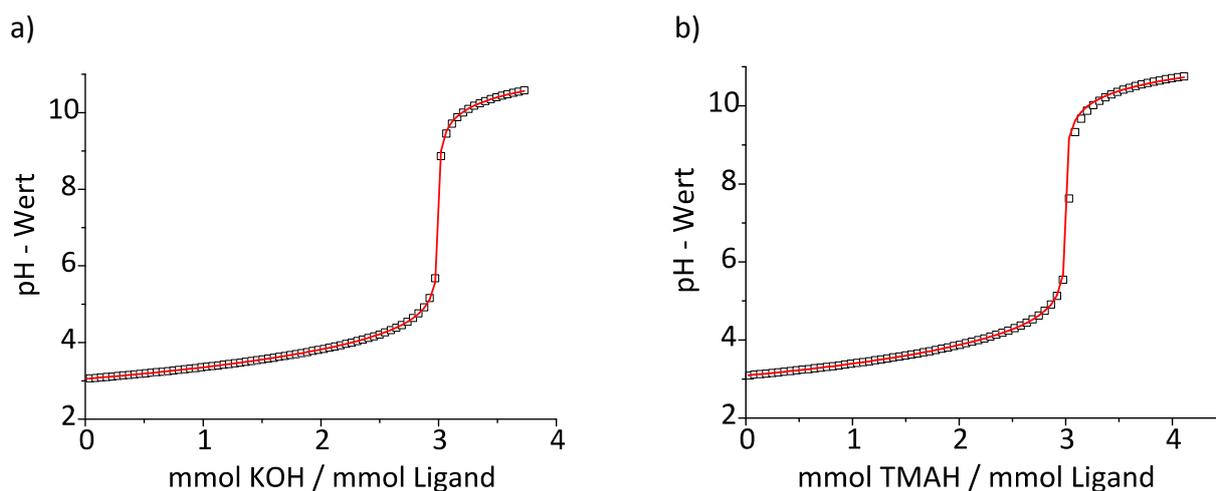


Abbildung 3.5: Gemessene (□) und mit Hyperquad 2008^[74] berechnete (– rot) Titrationskurve des Liganden Inota in a) 0.1 M KCl- und b) 0.1 M TMACl-Medium.

Die Bestimmung der pK_s -Werte erfolgte in beiden Fällen durch Mittelwertbildung aus sechs unabhängigen Messungen. In Tabelle 3.1 sind die hieraus erhaltenen pK_s -Werte aufgeführt. Wie statistisch erwartet, unterscheiden sich die pK_s -Werte der zweiten und dritten Deprotonierungsstufe in beiden Medien um 0.7 pK -Einheiten. Die Differenzen zwischen pK_{s1} und pK_{s2} betragen jedoch nur ca. 0.5 bzw. 0.4 pK -Einheiten.

Tabelle 3.1: pK_s -Werte ($= -\log K_s$)^[a] des Liganden Inota bei $T = 25\text{ °C}$ und einer Ionenstärke $I = 0.1\text{ M}$.

| | KCl - Medium | TMACl - Medium |
|------------|--------------|----------------|
| $pK_{s,1}$ | 2.75(5) | 2.9(1) |
| $pK_{s,2}$ | 3.26(1) | 3.33(1) |
| $pK_{s,3}$ | 3.95(2) | 4.04(2) |

^[a] für den Liganden H_xL gilt: $K_{s,i} = [LH_{x-i}] \cdot [H] \cdot [LH_{(x+1)-i}]^{-1}$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden berechnet nach $\sigma = [(\sum(x_i - \bar{x})^2)/(n - 1)]^{1/2}$. Dabei entspricht \bar{x} dem Mittelwert aus n Messungen.

Vergleicht man die ermittelten Werte beider untersuchter Medien, so wird deutlich, dass die Komplexbildung des K^+ -Ions keinen signifikanten Einfluss auf die Deprotonierung des Liganden besitzt. Die Werte der einzelnen Deprotonierungsstufen in den untersuchten Medien weichen im Schnitt um weniger als ein Zehntel voneinander ab. Des Weiteren konnte mit Hilfe von 1H -NMR-Spektren (Abbildung 2.37c und Abbildung 3.4) gezeigt werden, dass die K^+ -

Komplexspezies über einen weiten pH-Bereich nur in geringfügigen Prozentsätzen (6 % bis 12 %) auftreten. Daher wurde für die weiteren Untersuchungen zur Komplexbildung mit Metallionen der Einfluss der K^+ -Ionen als marginal angenommen. Die ermittelten Stabilitätskonstanten sollten jedoch als konditionelle Konstanten betrachtet werden.

3.3 Untersuchung der Komplexbildung des Liganden Inota mit Alkali- und Erdalkalimetallen

3.3.1 Komplexbildung mit Alkalimetallen

Eine gewisse Affinität des Liganden Inota zu Alkalimetallen konnte bereits in den 1H -NMR-Spektren der Verbindungen K_3 Inota und Na_3 Inota beobachtet werden. Dabei konnte mit Hilfe von zweidimensionalen NMR-Spektren neben dem Kalium- bzw. Natriumsalz von Inota auch jeweils eine Komplexspezies identifiziert werden (siehe Kap. 2.2.3.3). Bei $pH^* = 0$ (1 M DCl) liegen 6 % der Verbindung K_3 Inota und 35 % der Verbindung Na_3 Inota als Komplex mit axial orientierten Carboxylatgruppen vor. Diese Beobachtung gab Grund zu der Annahme, dass die Stabilitätskonstanten der Komplexe mit Hilfe von potentiometrischen Messungen unter definierten Bedingungen (Temperatur, Ionenstärke, Konzentration) bestimmt werden könnten. Die Ermittlung der pK_s -Werte (Kap. 3.2) zeigte bereits, dass die Anwesenheit von K^+ -Ionen keinen Einfluss auf die Bestimmung der pK_s -Werte hat. Zusätzlich wurde noch der Einfluss von Na^+ - und Li^+ -Ionen untersucht. Jedoch konnte auch hier keine pH-Wert-Absenkung zur Titrationskurve des Liganden Inota (KCl-Medium) beobachtet werden (Abbildung 3.6a).

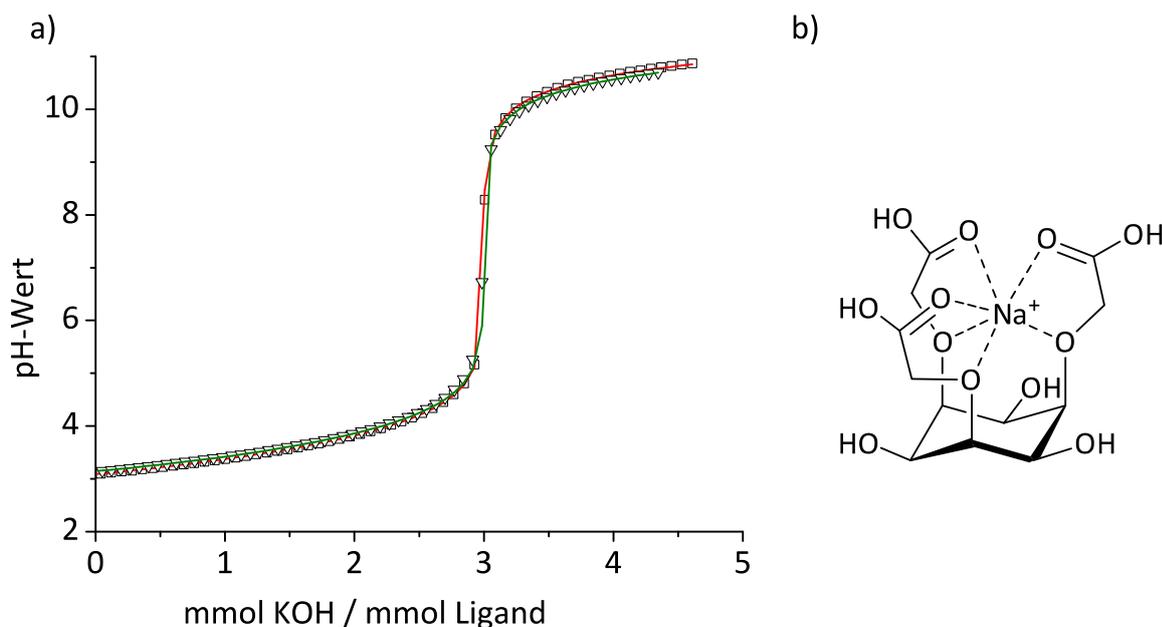


Abbildung 3.6: a) Titrationskurve des Liganden Inota (gemessene Werte: \square , berechneter Fit: – rot) und des Systems Na^+ -Inota (gemessene Werte: \triangle , berechneter Fit: – grün), b) mögliche Struktur eines Na^+ -Inota-Komplexes.

Es ist daher davon auszugehen, dass zwar eine Komplexbildung der Alkaliionen stattfindet, jedoch die Säurefunktionen nicht daran beteiligt sind. Mittels zweidimensionalen NMR-Spektren konnte auf die Konformation des vorliegenden Komplexes geschlossen werden. Der Komplex liegt in derjenigen Sesselkonformation vor, in der die Substituenten axial orientiert sind. Eine mögliche Struktur dieses Komplexes ist in Abbildung 3.6b dargestellt.

3.3.2 Komplexbildung mit Erdalkalimetallen

Zur Ermittlung möglicher Stabilitätskonstanten des Liganden Inota mit Mg^{2+} -Ionen wurde eine potentiometrische Titration in einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1 : 1 bei einer Temperatur von 25 °C im 0.1 M KCl - Medium alkalimetrisch durchgeführt. Jedoch trat nach Erreichen des Neutralpunktes sofort eine merkliche Niederschlagsbildung ein. Die Auswertung der Titrationskurve erfolgte daher nur bis zu diesem Punkt. Dabei konnte unter Einbeziehung eines $[\text{ML}]^-$ -Teilchens ein Fit an die experimentell bestimmten Werte angelegt werden. Jedoch liegt der Anteil dieser Komplexspezies lediglich bei maximal 8 %, eine grobe Abschätzung ergibt eine Stabilitätskonstante des $[\text{ML}]^-$ -Teilchens von $\log K \leq 2.3$. Um eine ver-

trauenswürdige Aussage über mögliche Teilchen und ihre Stabilitätskonstanten zu machen, sollte ein Teilchen aber in größeren Mengen (> 20 %) vorliegen.

In analoger Weise wurden potentiometrische Titrationen mit Ca^{2+} -Ionen in einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1 : 1 durchgeführt. Eine Niederschlagsbildung wurde in diesem Fall nicht beobachtet, so dass die vollständige Titrationskurve zur Auswertung herangezogen werden konnte. Jedoch entspricht nach Erreichen des Neutralpunktes der Verlauf der beobachteten Titrationskurve der einer starken Base, so dass auf eine Titration in einem stark basischen Bereich verzichtet werden konnte. In Wiederholungsmessungen wurde die Titration daher nur bis zur Zugabe von 3.1 Äquivalenten KOH durchgeführt (Abbildung 3.7).

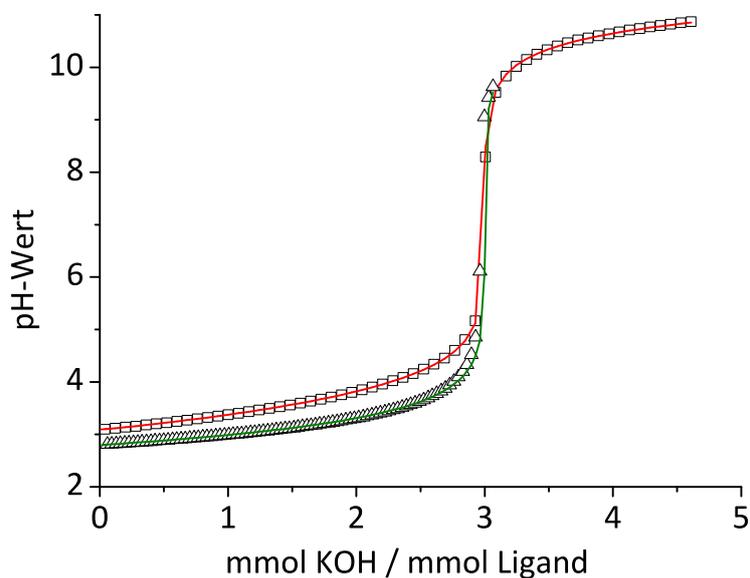


Abbildung 3.7: Titrationskurve des Liganden Inota (gemessene Werte: □, berechneter Fit: - rot) und des Systems Ca^{2+} -Inota (gemessene Werte: Δ, berechneter Fit: - grün).

In Tabelle 3.2 sind sowohl die Titrationsparameter einer ausgewählten Einzeltitration, als auch die unter diesen Bedingungen vorliegenden Komplexe und deren Stabilitätskonstanten zusammengefasst. Zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten wurden sieben Einzelmessungen mit Hilfe von Hyperquad 2008 ^[74] gemeinsam ausgewertet. Die pH-Wert-Absenkung im Vergleich zur metallfreien Titrationskurve lässt sich unter Einbeziehung eines $[\text{ML}]^-$ -Teilchens begründen. Die Anpassung der theoretischen an die experimentell ermittelte Titrationskurve kann mit Hilfe einer zusätzlichen einfach protonierten Komplexspezies signifikant verbessert werden. Tabelle 3.2 beinhaltet daher zwei alternative Auswertungen, eine unter Berücksichtigung einer zusätzlichen $[\text{MLH}]$ -Spezies (Modell A) und eine unter Ausschluss dieses Teil-

chens (Modell B). Die Zahlenwerte der Stabilitätskonstanten des $[\text{ML}]^-$ -Komplexes beider Modelle sind nahezu identisch. Der aus den Stabilitätskonstanten des $[\text{MLH}]^-$ - und des $[\text{ML}]^-$ -Teilchens berechnete $\text{p}K_s$ -Wert der Deprotonierung des $[\text{MLH}]^-$ -Komplexes von 2.50 zeigt im Vergleich zur freien $[\text{LH}]^{2-}$ -Spezies ($\text{p}K_{s,3} = 3.95$) die erwartete Erhöhung der Acidität auf Grund der Komplexbildung.

Tabelle 3.2: Titrationsdaten einer ausgewählten Einzelmessung des Liganden Inota mit Ca^{2+} bei $T = 25\text{ °C}$ und die aus n Messungen bestimmten Bruttostabilitätskonstanten ($\log\beta_{xyz}^{[a]}$).

| | | |
|---------------------|-------------------|----------|
| Methode | Potentiometrie | |
| Titrationstyp | kontinuierlich | |
| Verhältnis M : L | 1 : 1 | |
| Ionenstärke | 0.1 M KCl | |
| $[\text{L}]_t$, mM | 0.82 | |
| $[\text{M}]_t$, mM | 0.81 | |
| Mischzeit | 200 s | |
| Titrationmittel | 0.1 M KOH | |
| Messpunkte | 94 x 0.014 ml | |
| pH – Bereich | 2.77 – 9.65 | |
| Anzahl Messungen n | 7 | |
| Modell A | $\sigma^{[b]}$ | 0.368 |
| | $\log\beta_{111}$ | 8.16 (2) |
| | $\log\beta_{110}$ | 5.66 (1) |
| Modell B | $\sigma^{[b]}$ | 1.245 |
| | $\log\beta_{110}$ | 5.50 (1) |

^[a] $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit Hyperquad 2008 ^[74] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

^[b] σ - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller n Messungen und wurde aus Hyperquad 2008 ^[74] entnommen.

Abbildung 3.8 zeigt die mit Hyss2009 ^[78] simulierte Teilchenverteilungen beider Modelle. Die Komplexbildung des Liganden Inota beginnt im stark sauren Bereich, so dass zu Beginn der Titration bei einem pH-Wert von 2.77 bereits mindestens die Hälfte des Liganden komplexiert vorliegt. In beiden Modellen handelt es sich dabei um die $[\text{ML}]^-$ -Spezies. Ein Drittel dieses Komplexes liegt laut Modell A noch protoniert vor ($[\text{MLH}]^-$ -Teilchen). Dieses Teilchen ist mit einem Anteil von maximal 23 % im betrachteten Titrationsbereich recht gering und tritt nur bis zu einem pH-Wert von 5.44 in Erscheinung. Die Bildung der $[\text{ML}]^-$ -Spezies ist ab

diesem pH-Wert in beiden Modellen abgeschlossen und liegt bis zum Ende des beobachteten Titrationsbereiches zu 94 % vor.

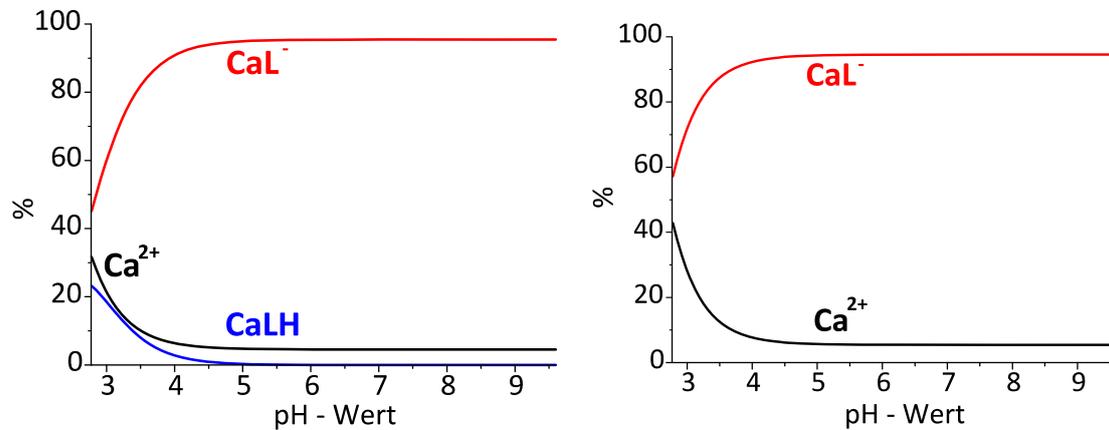


Abbildung 3.8: Mit Hyss 2009 ^[78] berechnete Teilchenverteilungen des Systems Ca^{2+} -Inota mit $[\text{M}]_t = [\text{L}]_t = 1.0 \text{ mM}$.

3.4 Untersuchung der Komplexbildung des Liganden Inota mit Elementen der ersten Übergangsreihe

Mittels potentiometrischen Titrations wurde die Komplexbildung der zweiwertigen Kationen Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} mit dem Liganden Inota in wässriger Lösung untersucht. Mit Ausnahme von Cu^{2+} , welches gesondert betrachtet wird, zeigen alle übrigen Kationen das gleiche Verhalten bezüglich der beobachteten Komplexspezies. Die Titrations wurden alkalimetrisch bei einem äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnis im 0.1 M KCl-Medium durchgeführt. Im System Fe^{2+} -Inota wurde dabei im untersuchten pH-Bereich die Bildung eines feinen Niederschlags beobachtet, wodurch die Bestimmung der Stabilitätskonstanten vorhandener Komplexspezies nicht möglich ist. Die Untersuchung der übrigen Metalle beschränkte sich jeweils auf den sauren und neutralen pH-Bereich, da nur hier unter den gewählten Bedingungen der Gleichgewichtszustand verifiziert werden konnte. Im Alkalischen wurde mit Erhöhung der Mischzeit eine größere Abweichung vom Gleichgewicht beobachtet. Dies kann z.B. durch Bildung von polymeren Spezies oder von Hydroxiden hervorgerufen werden. Die im Alkalischen auftretende Rotfärbung der im Sauren leicht gelben Lösung im System Mn^{2+} -Inota deutet zudem auf eine mögliche Oxidation des Mangan(II)-Komplexes

hin. Abbildung 3.9 zeigt die erhaltenen Titrationskurven der untersuchten Metallionen, sowie die Anpassung des Teilchenmodells A an die experimentellen Werte.

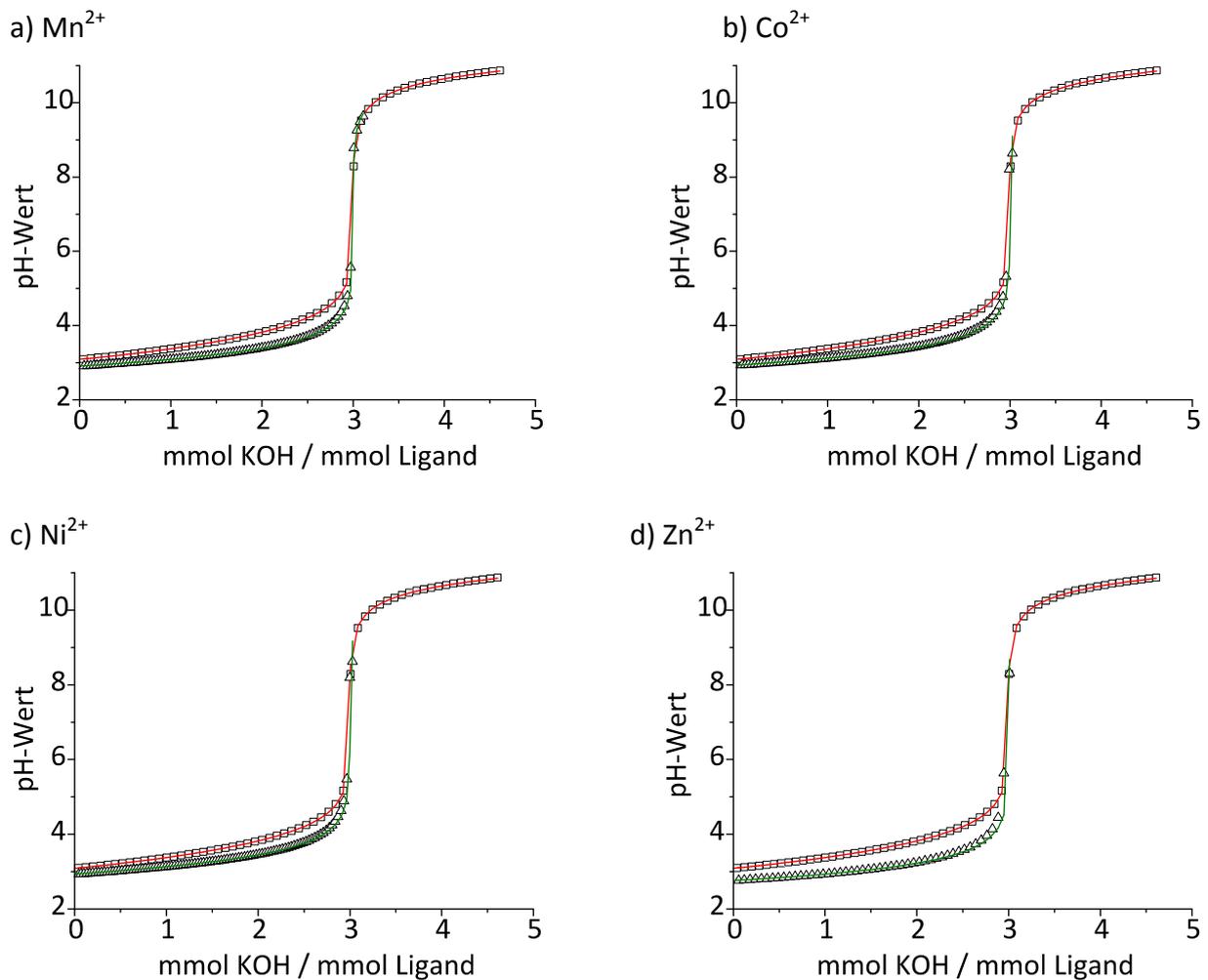


Abbildung 3.9: Titrationskurven des Liganden Inota (gemessene Werte: \square , berechneter Fit: $-$ rot), sowie für die Systeme a) Mn^{2+} -Inota, b) Co^{2+} -Inota, c) Ni^{2+} -Inota und d) Zn^{2+} -Inota (gemessene Werte: Δ , berechneter Fit: $-$ grün).

In Tabelle 3.3 sind jeweils die Titrationsparameter einer ausgewählten Einzeltitration für die untersuchten Metalle Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} , sowie die mit Hyperquad 2008^[74] ermittelten Stabilitätskonstanten dargestellt. Die Bestimmung erfolgte unter simultaner Auswertung aller Einzelmessungen des jeweiligen komplexierten Metallions. Dabei zeigte sich, dass in allen Fällen die experimentell erhaltenen Titrationskurven unter Einbeziehung einer einfach negativ geladenen $[\text{ML}]^-$ -Komplexspezies erklärt werden konnten (Teilchenmodell B). Die Hinzunahme eines protonierten $[\text{MLH}]$ -Teilchens (Teilchenmodell A) ändert nichts am Zahlenwert der Stabilitätskonstante der $[\text{ML}]^-$ -Spezies, verbessert jedoch den Gütefaktor der Fit-

Anpassung (σ) in allen betrachteten Systemen. Der im Falle des Systems Zn^{2+} -Inota verhältnismäßig große Fehler der Stabilitätskonstante des $[\text{MLH}]$ -Komplexes, sowie die Abweichung der Werte des $[\text{ML}]$ -Komplexes der Modelle A und B liegt darin begründet, dass durch Einberechnung der protonierten Spezies bereits zu Beginn der Titration der Anteil des freien Metalls für eine vertrauenswürdige Bestimmung beider Konstanten zu gering wird (Abbildung 3.10d).

Tabelle 3.3: Titrationsdaten einer ausgewählten Einzelmessung des Liganden Inota mit Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} bei $T = 25\text{ °C}$ und die aus jeweils n Messungen bestimmten Bruttostabilitätskonstanten ($\log\beta_{xyz}$ ^[a]).

| Metall | Mn^{2+} | Co^{2+} | Ni^{2+} | Zn^{2+} | |
|----------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|----------|
| Methode | Potentiometrie | | | | |
| Titrationstyp | kontinuierlich | | | | |
| Verhältnis M : L | 1 : 1 | | | | |
| Ionenstärke | 0.1 M KCl | | | | |
| Titrationmittel | 0.1 M KOH | | | | |
| $[\text{L}]_t$, mM | 0.73 | 0.72 | 0.80 | 0.73 | |
| $[\text{M}]_t$, mM | 0.74 | 0.72 | 0.80 | 0.73 | |
| Mischzeit | 200s | 200 s | 200 s | 200 s | |
| Messpunkte | 97 x 0.013 ml | 90 x 0.013 ml | 101 x 0.013 ml | 73 x 0.023 ml | |
| pH – Bereich | 2.87 – 9.61 | 2.93 – 8.19 | 2.91 – 8.60 | 2.58 – 8.63 | |
| Anzahl Messungen n | 11 | 10 | 10 | 8 | |
| Model A | $\sigma^{[b]}$ | 0.691 | 1.025 | 0.966 | 0.802 |
| | $\log\beta_{111}$ | 7.26 (4) | 7.20 (7) | 6.93 (5) | 9.0 (1) |
| | $\log\beta_{110}$ | 4.94 (1) | 4.80 (1) | 4.50 (1) | 6.86 (6) |
| Model B | $\sigma^{[b]}$ | 0.997 | 1.219 | 1.286 | 1.031 |
| | $\log\beta_{110}$ | 4.90 (1) | 4.78 (1) | 4.47 (7) | 6.48 (1) |

^[a] $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-x} \cdot [\text{L}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$. Die mit Hyperquad 2008^[74] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

^[b] σ - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller n Messungen und wurde aus Hyperquad 2008^[74] entnommen.

Die Abbildung 3.10 und Abbildung 3.11 zeigen die mit Hyss 2009^[78] simulierte Teilchenverteilungen beider Modelle der untersuchten Metall-Inota-Systeme in ihren gemessenen pH-Bereichen. In allen Fällen findet die Bildung der $[\text{ML}]$ -Teilchen nur im Sauren statt und ist bis spätestens $\text{pH} \approx 6$ beendet. Die protonierten Komplexe sind in allen Systemen als Minorspezies vorhanden und treten nur zu Beginn der Titrationsen in erwähnenswerten An-

teilen in Erscheinung. Mit Ausnahme von Zn^{2+} -Inota sind in den untersuchten Systemen nach Erreichen des Neu-tralpunktes noch merkliche Mengen an freien unkomplexierten Metallionen vorhanden. Dies könnte ein Indiz für die im Basischen eintretende Hydroxidbildung sein.

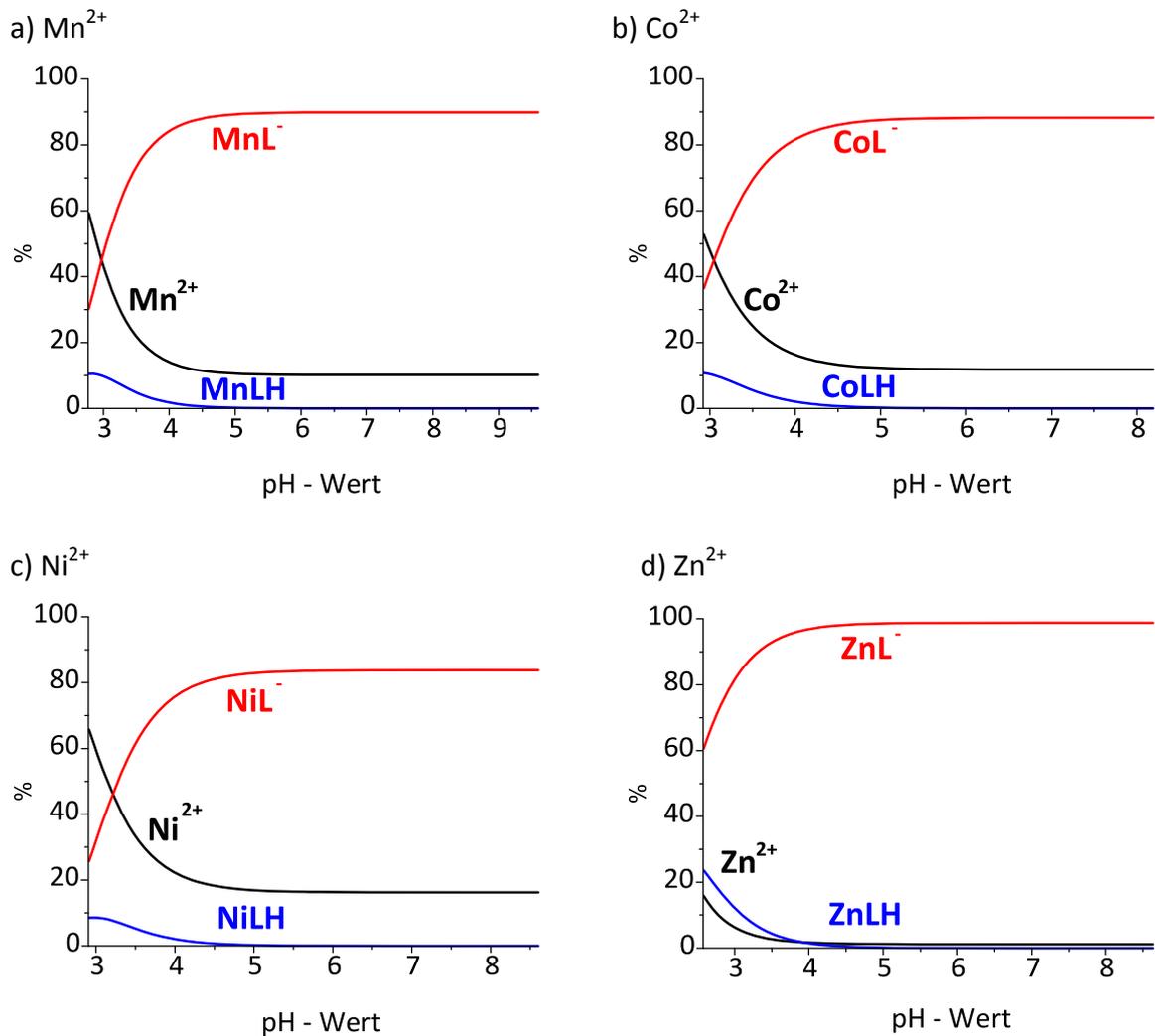


Abbildung 3.10: Mit Hyss 2009 ^[78] berechnete Teilchenverteilungen (Modell A) der Systeme a) Mn^{2+} -Inota, b) Co^{2+} -Inota, c) Ni^{2+} -Inota und d) Zn^{2+} -Inota. Die Simulation erfolgte mit $[\text{M}]_t = [\text{L}]_t = 1.0 \text{ mM}$.

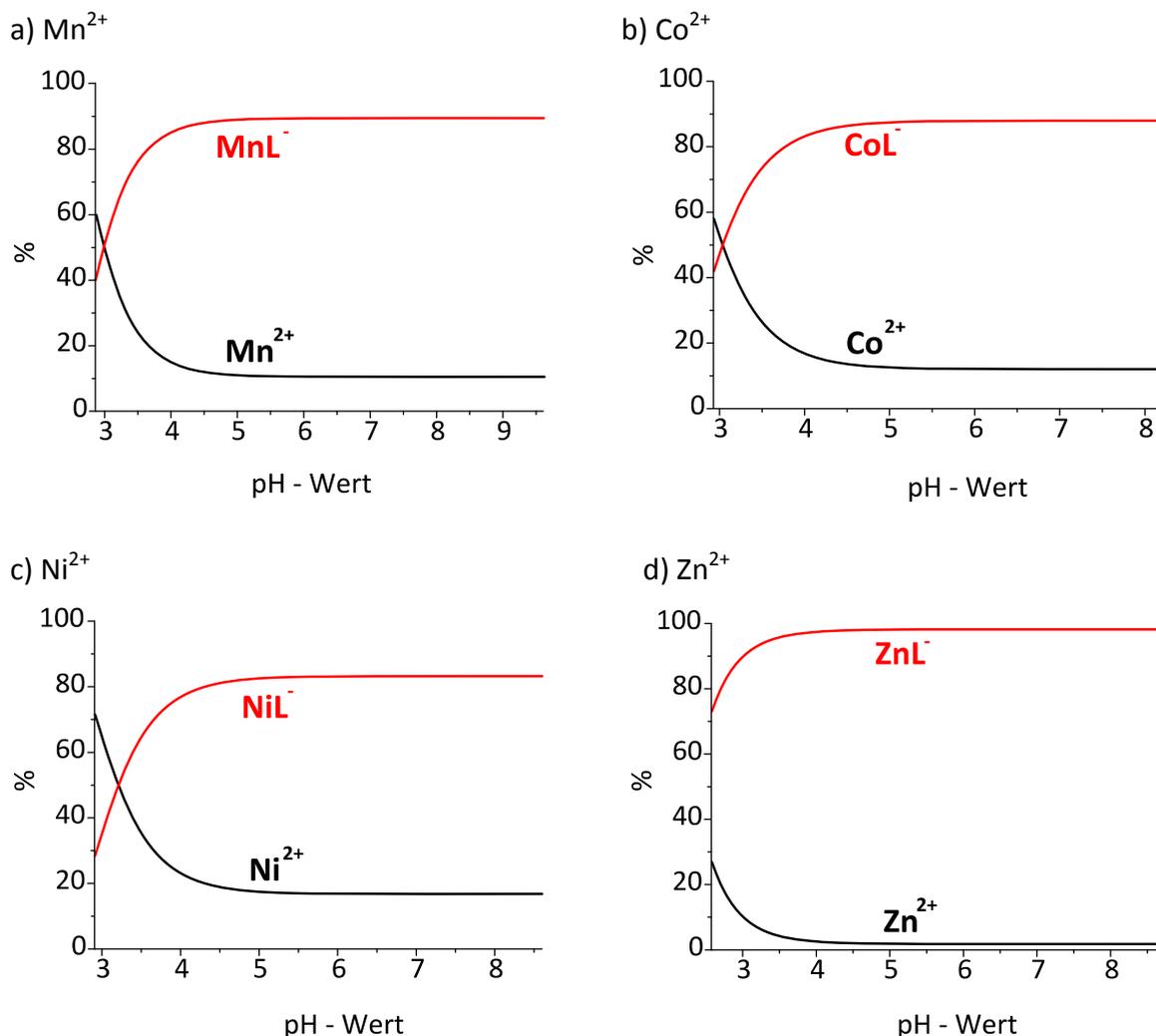


Abbildung 3.11: Mit Hyss 2009 ^[78] berechnete Teilchenverteilungen (Modell B) der Systeme a) Mn^{2+} -Inota, b) Co^{2+} -Inota, c) Ni^{2+} -Inota und d) Zn^{2+} -Inota. Die Simulation erfolgte mit $[\text{M}]_t = [\text{L}]_t = 1.0 \text{ mM}$.

Zur Beurteilung der Stabilität der untersuchten M^{2+} -Inota-Komplexe wird ein Vergleich mit etablierten Sauerstoffliganden herangezogen. Bei dem neu synthetisierten Liganden Inota handelt es sich um eine neuartige Verbindung einer tripodalen Tricarbonsäure auf Basis von *cis*-Inosit. Eine Gegenüberstellung erfolgt daher mit den in Abbildung 3.12 aufgeführten Tricarbonsäuren Zitronensäure ^[79; 80] (A), Methantriessigsäure ^[81] (B) und *cis, cis*-1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure ^[81] (C), sowie mit dem auf Inosit basierenden Liganden *myo*-Inosit-1,3,5-triphosphat ^[82] (D). Auf Grund der zusätzlich vorhandenen Ethersauerstoffe im Liganden Inota kann dieser im Gegensatz zu den Liganden A, B und C sogar sechszählig koordinieren. Vergleichbare Liganden stellen die Verbindungen *rac*-3,6-Dioxaoctan-1,2,4,5,7,8-hexacarbonsäure ^[83] (E) und Triethyltetraoxydiessigsäure ^[84; 85] (F) dar (Abbildung 3.12).

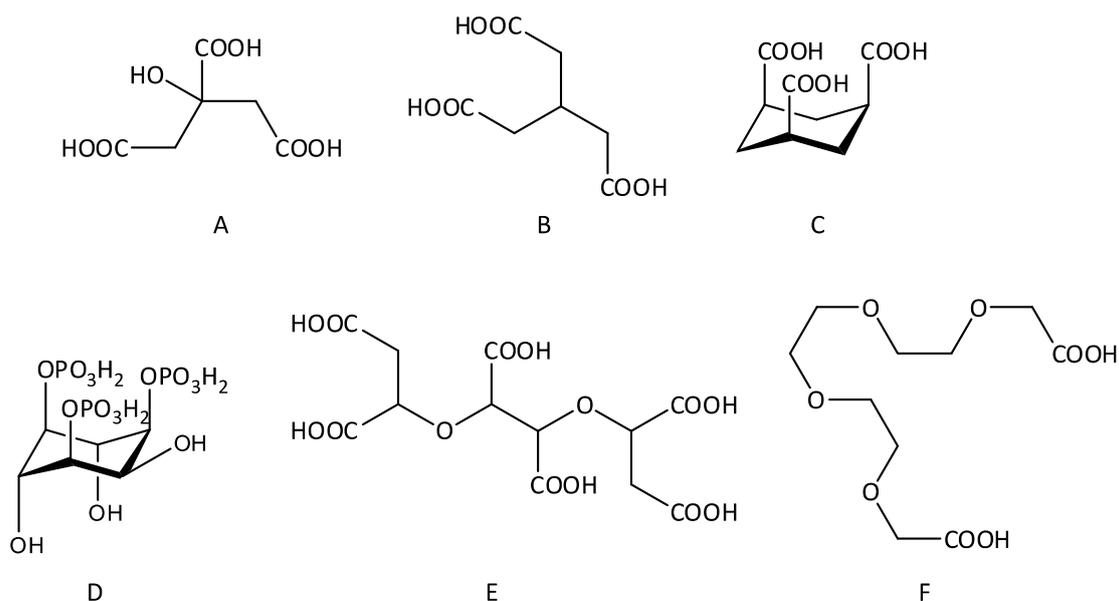


Abbildung 3.12: etablierte Sauerstoffliganden: Zitronensäure ^[79; 80] (A), Methantriessigsäure ^[81] (B), *cis*, *cis*-1,3,5-Cyclohexanetricarbonsäure ^[81] (C), myo-Inosit-1,3,5-triphosphat ^[82] (D), rac-3,6-Dioxaocan-1,2,4,5,7,8-hexacarbonsäure ^[83] (E) und Triethyltetraoxydiessigsäure ^[84; 85] (F).

In Tabelle 3.4 sind die jeweiligen Stabilitätskonstanten ($\log K_{ML}$) der [ML]-Komplexe der Liganden A – F, sowie Inota mit den untersuchten zweiwertigen Metallkationen M^{2+} zusammengestellt. Der Vergleich wird um die Stabilitätskonstanten der [ML]-Verbindungen der Systeme Ca^{2+} -Inota (siehe Kap. 3.3) und Cu^{2+} -Inota, welches der weiteren Diskussion vorweggenommen wird, ergänzt.

Tabelle 3.4: Überblick über die Stabilitätskonstanten ($\log K_{ML}$) der [ML]-Komplexe der jeweiligen Liganden A – F sowie Inota mit den untersuchten zweiwertigen Metallkationen M^{2+} .

| | Inota | A | B | C | D | E | F |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| Ca^{2+} | 5.50 ^[a] | 3.43 ^[b] | - | - | - | 6.86 ^[a] | 2.14 ^[h] |
| Mn^{2+} | 4.90 ^[a] | 3.67 ^[c] | 1.72 ^[e] | 1.65 ^[e] | - | 7.00 ^[a,g] | 2.18 ^[h] |
| Co^{2+} | 4.78 ^[a] | 4.83 ^[d] | 1.89 ^[e] | 1.68 ^[e] | - | - | 1.92 ^[h] |
| Ni^{2+} | 4.47 ^[a] | 5.11 ^[c] | 1.90 ^[e] | 1.78 ^[e] | - | 8.28 ^[a,g] | 1.94 ^[h] |
| Cu^{2+} | 4.26 ^[a] | - | 2.06 ^[e] | 2.04 ^[e] | 6.25 ^[f] | 9.24 ^[a] | 2.65 ^[h] |
| Zn^{2+} | 6.48 ^[a] | 4.85 ^[c] | 2.01 ^[e] | 1.76 ^[e] | 5.45 ^[f] | 8.09 ^[a] | 2.18 ^[h] |

^[a] 25 °C und 0.1 M KCl

^[b] 25 °C und 0.1 M (Inertelektrolyt nicht angegeben)

^[c] 25 °C und 0.15 M NaCl

^[d] bestimmt mittels Polarografie (25 °C, $E_{1/2} = -0.658$)

^[e] 25 °C und 0.5 M KNO_3

^[f] 25 °C und 0.1 M TMABr

^[g] bestimmt aus einer Mischung mit der Verbindung 1-Hydroxy-3-oxapentan-1,2,4,5-tetracarbonsäure

^[h] 25 °C und 0.1 M KNO_3

Betrachtet man die aufgeführten Liganden, so fällt auf, dass durch Variation des Metallkations M^{2+} ein ausgeprägter Stabilitätszuwachs gemäß der Irving-Williams-Reihe^[86], wie er für N- und S-Liganden beobachtet wird, ausbleibt. Dies resultiert vor allem daraus, dass O-Liganden eine ähnliche Ligandenfeldaufspaltung erzeugen, wie die zu ersetzenden koordinierenden Wassermoleküle der Hydrathülle des Metallkations M^{2+} selbst. Ein Enthalpiegewinn, wie er durch den Wechsel zu stärker aufspaltenden N- und S-Liganden eintritt, ist nur bedingt gegeben. Entsprechend der thermodynamischen Beziehung der freien Enthalpie ΔG ist die Bildung eines Komplexes jedoch nicht nur von der Enthalpie ΔH , sondern auch von der Entropie ΔS abhängig.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

ΔG : freie Enthalpie [J], ΔH : Enthalpie [J], T: Temperatur [K], ΔS : Entropie [J/K]

Die Triebkraft für die Bildung von Komplexen mit multidentaten O-Liganden ist daher in der Zunahme der Entropie zu suchen. Durch die Komplexbildung eines Metallkations M^{2+} durch einen mehrfach koordinierenden Liganden wird die Hydrathülle des Kations freigesetzt und damit die Teilchenzahl erhöht. Die Koordination mehrzähliger Liganden geht zudem mit der Bildung von Chelatringen einher. Dieser Chelateffekt wirkt sich vor allem dann positiv auf die Komplexstabilität aus, wenn dabei stabile fünf- bzw. sechsgliedrige Ringsysteme gebildet werden. Vergleicht man die Stabilitätskonstanten der vorgestellten Tricarbonsäuren A – C mit Inota, so fällt auf, dass vor allem die Liganden B und C weniger stabile Komplexe bilden. Die Ursachen sind hierbei in der Zähigkeit der Liganden sowie in der Ringgröße der durch Metallkomplexbildung entstehenden Chelatringe zu suchen. Während im Fall von Inota auf Grund der zusätzlich vorhandenen Ethersauerstoffe im [ML]-Komplex die Zähigkeit auf sechs erhöht wird, können die Liganden B und C maximal tridentat koordinieren. Des Weiteren erfolgt durch Komplexbildung eines Metallions die Bildung von stabilen Chelatfünf-, sowie Chelatsechsringen. Bei B und C hingegen werden weniger stabile sieben- bzw. achtgliedrige Ringe erzeugt.

Weiterhin zeigt ein Vergleich der Komplexstabilitäten, dass mit Ausnahme von Inota die Liganden einem regulären Irving-Williams-Verhalten folgen. Entsprechend dieser Stabilitätsreihe wird auf Grund einer starken Jahn-Teller-Stabilisierung für einen $[CuL]^-$ -Komplexes die

größte Stabilität innerhalb der Metalle der ersten Übergangsreihe erwartet. Im Falle von Inota besitzt aber gerade dieser Cu^{2+} -Komplex die geringste Stabilitätskonstante. Dies lässt sich auf die Gestalt des Liganden und die Anordnung der koordinierenden Donoratome zurückführen. Die Koordination des Metallions erfolgt, wie Kristallstrukturen belegen, facial über die triaxiale Koordinationsnische. Die übrigen Koordinationsstellen werden über die Carboxylatgruppen der axial stehenden Essigsäureärmchen abgesättigt (Abbildung 3.13). Die Anpassung dieser Substituenten an die gegebenen Verhältnisse kann nur bedingt erfolgen, wodurch eine Verzerrung erschwert bzw. verhindert wird. Die Folge dieser geringen Jahn-Teller-Verzerrung zeigt sich in einer Destabilisierung des Cu^{2+} -Komplexes des Liganden Inota.

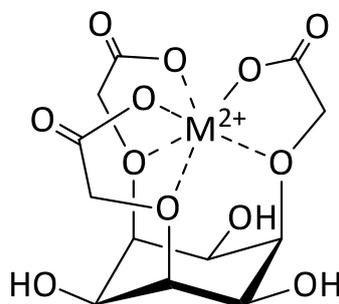


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Komplexbildung eines zweiwertigen Übergangsmetalls durch den Liganden Inota.

Die potentiometrische Untersuchung des Systems Cu^{2+} -Inota zeigte neben dem Auftreten des $[\text{ML}]^-$ -Teilchens die Bildung weiterer Komplexspezies. Die Durchführung der Titrationsen erfolgte wiederum bei 25 °C im 0.1 M KCl-Medium. Neben der Titration im äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnis wurden auch Messungen mit Metallüberschuss in den Verhältnissen 3 : 2 und 3 : 1 durchgeführt. Die erhaltenen Titrationskurven sind in Abbildung 3.14 zusammengefasst.

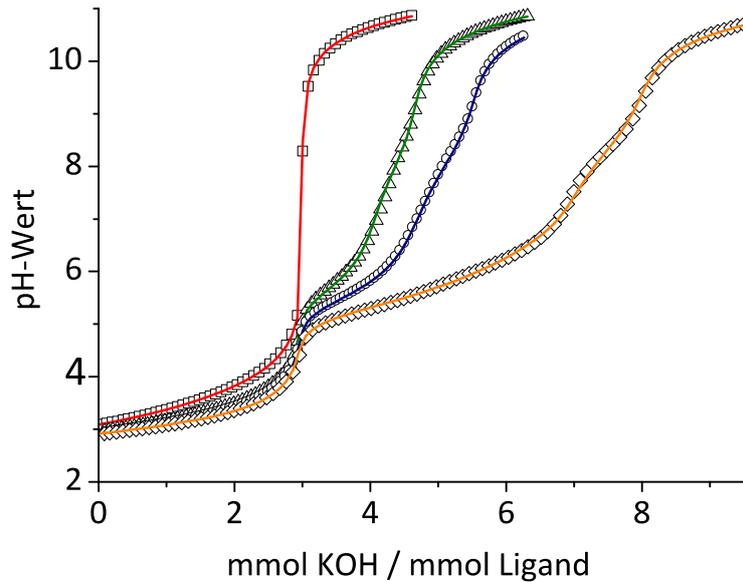


Abbildung 3.14: Titrationskurven des Liganden Inota (gemessene Werte: \square , berechneter Fit: — rot) und des Systems Cu^{2+} -Inota in den Verhältnissen 1 : 1 (gemessene Werte: Δ , berechneter Fit: — grün), 3 : 2 (gemessene Werte: \circ , berechneter Fit: — blau) und 3 : 1 (gemessene Werte: \diamond , berechneter Fit: — orange).

Die experimentellen Parameter ausgewählter Einzelmessungen sind zusammen mit dem erhaltenen Teilchenmodell in Tabelle 3.5 aufgeführt. Die Auswertung der Titrationskurven erfolgte unter Berücksichtigung aller untersuchten Metall-Ligand-Verhältnisse und lieferte neben dem $[\text{ML}]^-$ -Teilchen auch mehrkernige Spezies. Dabei handelt es sich um mehrfach deprotonierte $[\text{M}_3\text{L}_2]^-$ - und $[\text{M}_3\text{L}]$ -Komplexe.

Tabelle 3.5: Titrationsdaten ausgewählter Einzelmessungen des Liganden Inota mit Cu^{2+} bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ und die aus n Messungen bestimmten Bruttostabilitätskonstanten ($\log\beta_{xyz}^{[a]}$).

| Methode | Potentiometrie | | |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|
| Titrationstyp | kontinuierlich | | |
| Verhältnis M : L | 1 : 1 | 3 : 2 | 3 : 1 |
| Ionenstärke | 0.1 M KCl | 0.1 M KCl | 0.1 M KCl |
| $[\text{L}]_t$, mM | 0.80 | 0.81 | 0.72 |
| $[\text{M}]_t$, mM | 0.80 | 1.23 | 2.14 |
| Mischzeit | 200 s | 200 s | 200 s |
| Titrationmittel | 0.1 M KOH | 0.1 M KOH | 0.1 M KOH |
| Messpunkte | 101 x 0.026 ml | 101 x 0.026 ml | 101 x 0.040 ml |
| pH – Bereich | 2.94 – 10.83 | 2.91 – 10.43 | 2.88 – 10.64 |
| Anzahl Messungen n | 5 | 6 | 6 |
| $\sigma^{[b]}$ | 1.603 | | |
| $\log\beta_{110}$ | 4.26(1) | | |
| $\log\beta_{32-3}$ | -1.65(3) | | |
| $\log\beta_{32-6}$ | -28.3(1) | | |
| $\log\beta_{31-3}$ | -6.07(2) | | |
| $\log\beta_{31-4}$ | -12.41(3) | | |
| $\log\beta_{31-5}$ | -20.69(4) | | |
| $\log\beta_{31-6}$ | -31.52(6) | | |

^[a] $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit Hyperquad 2008 ^[74] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

^[b] σ - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller n Messungen und wurde aus Hyperquad 2008 ^[74] entnommen.

Abbildung 3.15 zeigt mögliche Strukturen für die Teilchen $[\text{M}_3\text{LH}_3]$ und $[\text{M}_3\text{L}_2\text{H}_6]^{6-}$. Die Komplexbildung der Cu^{2+} -Ionen in den side-on Nischen des Liganden Inota acidifiziert die Hydroxyfunktionalitäten, so dass diese ebenfalls deprotoniert vorliegen. Eine weitere Deprotonierung des Liganden ist nicht möglich. Die Koordinationssphäre der Cu^{2+} -Ionen muss im Falle des $[\text{M}_3\text{LH}_3]$ -Komplexes noch Wassermoleküle enthalten. Die schrittweise Deprotonierung ausgehend vom $[\text{M}_3\text{LH}_3]$ - bis zum $[\text{M}_3\text{LH}_6]^{3-}$ -Teilchen sowie die dadurch ermittelten $\text{p}K_5$ -Werte der Komplexspezies stützen diese Vermutung. Die koordinierenden Wassermoleküle des $[\text{M}_3\text{LH}_3]$ -Teilchens können jedoch bei Ligandüberschuss auch durch ein weiteres Molekül Inota ersetzt werden. Die Cu^{2+} -Ionen werden dabei über die side-on Nischen beider beteiligter Ligandeneinheiten sowie über die Carboxylatgruppen komplexiert. Die Koordinationszahl eines Cu^{2+} -Ions erhöht sich dabei auf die für zweiwertiges Kupfer ungewöhnliche Koordinationszahl von 8.

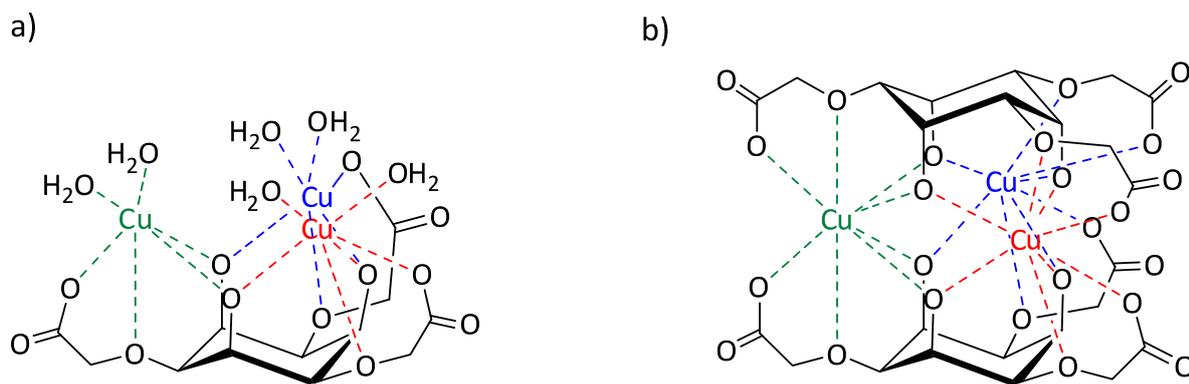


Abbildung 3.15: Strukturvorschläge für die Komplexe a) $[M_3LH_{-3}]$ und b) $[M_3L_2H_{-6}]$. Die Cu-O-Bindungen sind zur besseren Übersicht farbig markiert.

Aus den bestimmten Bruttostabilitätskonstanten ergeben sich die in Abbildung 3.16 dargestellten Teilchenverteilungen. Simuliert wurden dabei die Verteilungen für alle untersuchten Titrationsverhältnisse. Zu Beginn der Titrations liegt der Anteil an freien Cu^{2+} -Ionen in allen Fällen bei ungefähr 80 %. Die Komplexbildung beginnt unter Bildung des einfach negativ geladenen $[ML]^-$ -Teilchens, welches bei einem pH-Wert von 4.8 sein Maximum erreicht. Die Bildung der mehrkernigen Spezies $[M_3L_2H_{-3}]^{3-}$ bzw. $[M_3LH_{-3}]$ beginnt ab einem pH-Wert von 5. Je höher dabei der vorhandene Metallgehalt, desto größer ist der Anteil an $[M_3LH_{-3}]$ - und desto kleiner der Anteil an $[M_3L_2H_{-3}]^{3-}$ -Teilchen. Während der $[M_3LH_{-3}]$ -Komplex im äquimolaren Titrationsverhältnis nur als Minorspezies auftritt, liegt der Anteil im Verhältnis 3 : 1 bei maximal 55 %. Umgekehrt gilt dies für die $[M_3L_2H_{-3}]^{3-}$ -Verbindung, welche hier nur noch als Minorspezies in Erscheinung tritt. Analog verhalten sich auch die Teilchen $[M_3L_2H_{-6}]$ und $[M_3LH_{-6}]^{3-}$. Liegen diese bei der Titration im äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnis ab einem pH-Wert von 9 bis zum Ende der Titration in gleichen Anteilen vor, so wird der $[M_3L_2H_{-6}]^{3-}$ -Komplex im Verhältnis 3 : 1 überhaupt nicht mehr gebildet.

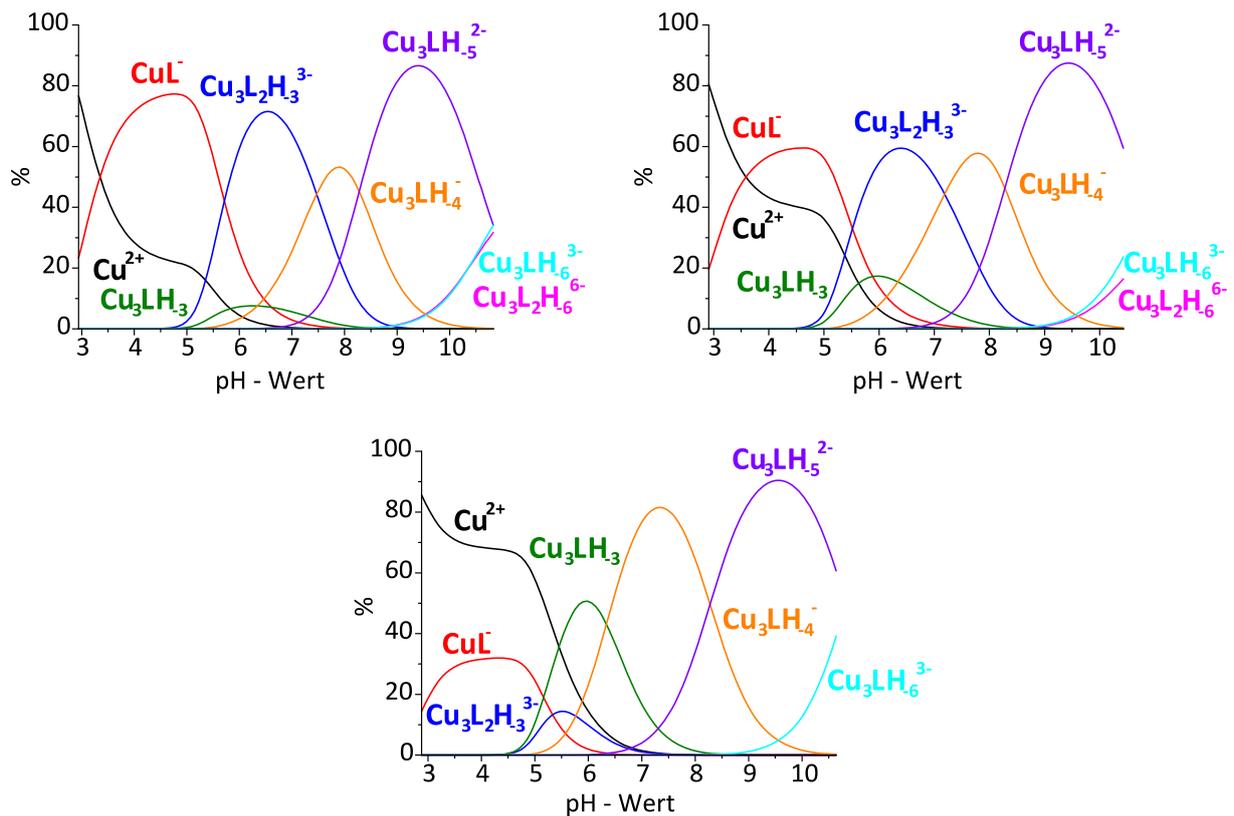


Abbildung 3.16: Mit Hyss 2009^[78] berechnete Teilchenverteilungen für das System Cu^{2+} -Inota in den Verhältnissen 1 : 1 (links) mit $[M]_t = [L]_t = 1.0 \text{ mM}$, 3 : 2 (rechts) mit $[M]_t = 1.5 \text{ mM}$ und $[L]_t = 1.0 \text{ mM}$ und 3 : 1 (mitte) mit $[M]_t = 3.0 \text{ mM}$ und $[L]_t = 1.0 \text{ mM}$.

3.5 Untersuchung der Komplexbildung des Liganden Inota mit Vertretern der Seltenerdmetalle

3.5.1 Komplexbildung mit Europium

Die Untersuchung der Komplexbildung von Inota mit Eu^{3+} -Ionen erfolgte durch potentiometrische Titrations. Diese wurden wiederum im 0.1 M KCl-Medium bei einer Temperatur von 25 °C in den Metall-Ligand-Verhältnissen 1 : 1 und 3 : 2 durchgeführt. Abbildung 3.17 zeigt die Hin- und Rücktitrationen des Systems Eu^{3+} -Inota.

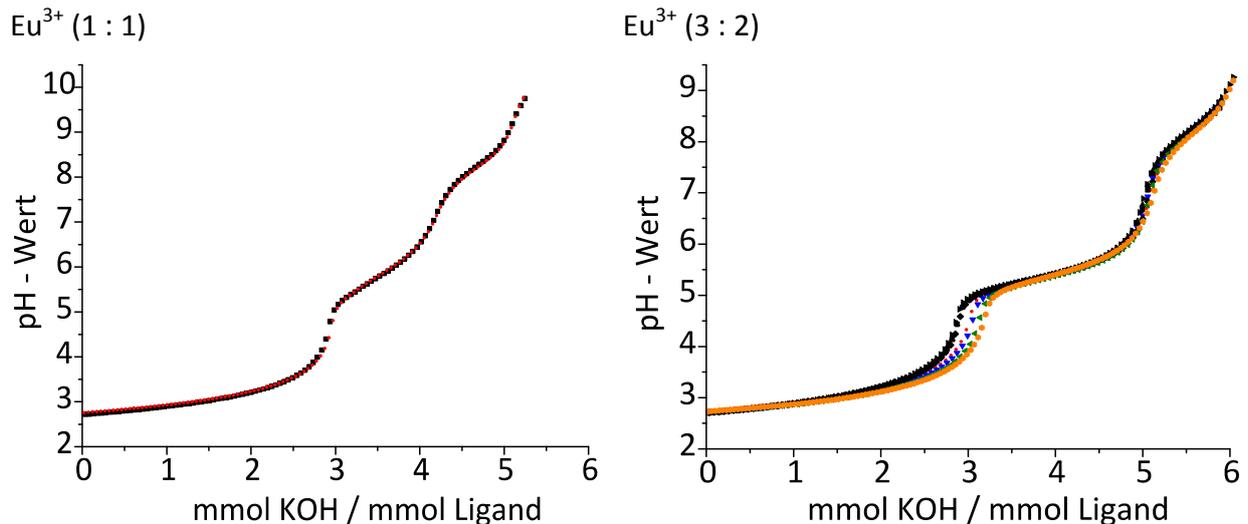


Abbildung 3.17: Gleichgewichtseinstellung des Systems Eu^{3+} -Inota in den Verhältnissen 1 : 1 und 3 : 2. Die Hintitrationen sind jeweils als schwarze Punkte und die Rücktitrationen als rote Punkte dargestellt. Im Verhältnis 3 : 2 entsprechen die Farben den Titrationskurven wie folgt: Hintitrationen mit Mischzeiten von 200 s, 275 s, 400 s und 600 s (schwarz), Rücktitrationen 200 s (rot), 275 s (blau), 400 s (grün) und 600 s (orange).

Der Gleichgewichtszustand konnte dabei jedoch nur für das äquimolare Titrationsverhältnis verifiziert werden. Liegt ein leichter Überschuss an Metallionen vor, so zeigt sich, dass die Hysterese der Hin- und Rücktitration bei ca. drei Äquivalenten mit Erhöhung der Mischzeit stetig zunimmt. Durch eine verlängerte Mischzeit, sollte jedoch das untersuchte System mehr Zeit haben den Gleichgewichtszustand zu erlangen. Weiterhin fällt auf, dass die Hintitrationen (schwarz) fast vollständig unverändert bleiben, während die Sprünge der Rücktitrationen entsprechend der Mischzeiten früher einsetzen. Es ist daher anzunehmen, dass diese Abweichung auf Grund von Nebenreaktionen, wie die Bildung von Hydroxiden zustande kommt. Die Bildung schwer löslicher Niederschläge konnte in diesem Zusammenhang jedoch nicht beobachtet werden. Tabelle 3.6 gibt einen Überblick über die Titrationsparameter, unter denen die jeweiligen Messungen durchgeführt wurden.

Tabelle 3.6: Titrationsdaten einer ausgewählten Titration des Liganden Inota mit Eu^{3+} bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

| | |
|------------------------|----------------|
| Methode | Potentiometrie |
| Titrationstyp | kontinuierlich |
| Verhältnis M : L | 1 : 1 |
| Ionenstärke | 0.1 M KCl |
| Titrationmittel | 0.1 M KOH |
| $[\text{L}]_t$, mM | 0.71 |
| $[\text{M}]_t$, mM | 0.71 |
| Mischzeit | 400 s |
| Messpunkte | 150 x 0.018 ml |
| pH – Bereich | 2.49 – 8.66 |
| Anzahl der Messungen n | 9 |

Die Auswertung der Titrations des Systems Eu^{3+} -Inota lieferte unter den gegebenen Bedingungen kein eindeutiges Teilchenmodell. Die experimentell erhaltenen Titrationskurven konnten mit Hilfe verschiedener Teilchenmodelle mit ähnlich guten Fit-Anpassungen ausgewertet werden. Tabelle 3.7 zeigt daher zwei mögliche Teilchenmodelle, welche eine gute Fit-Anpassung an die experimentell bestimmten Titrationskurven liefern. Zur Auswertung der Titrationskurven müssen mehrkernige $[\text{M}_3\text{L}_2\text{H}_x]$ -Spezies sowie ein einfach protoniertes $[\text{ML}_2\text{H}]$ -Teilchen berücksichtigt werden. Die Teilchenmodelle unterscheiden sich in der Existenz der neutralen $[\text{ML}]$ - und $[\text{M}_2\text{L}_2]$ -Teilchen.

Tabelle 3.7: Mögliche Bruttostabilitätskonstanten ($\log\beta_{xyz}^{[a]}$) der Titration des Liganden Inota mit Eu^{3+} im äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnis bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

| | Modell A | Modell B |
|------------------------|-------------|-------------|
| Anzahl der Messungen n | 9 | 9 |
| $\sigma^{[b]}$ | 1.746 | 1.564 |
| \log_{121} | 14.85 (26) | 15.35 (15) |
| \log_{110} | 7.10 (5) | - |
| \log_{220} | - | 17.13 (11) |
| \log_{32-3} | 6.39 (17) | 6.17 (11) |
| \log_{32-4} | -0.02 (18) | -0.80 (19) |
| \log_{32-6} | -16.26 (19) | -17.04 (20) |

^[a] $\beta_{xyz} = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z] \cdot [\text{M}]^{-x} \cdot [\text{L}]^{-y} \cdot [\text{H}]^{-z}$. Die mit Hyperquad 2008 ^[74] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

^[b] σ - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller n Messungen und wurde aus Hyperquad 2008 ^[74] entnommen.

Abbildung 3.18 zeigt die mit Hyss 2009^[78] berechneten Teilchenverteilungen des Systems Eu^{3+} -Inota für die Teilchenmodelle A und B. Zu Beginn der Titrations liegen neben den bereits gebildeten neutralen Komplexen $[\text{ML}]$ bzw. $[\text{M}_2\text{L}_2]$ in geringen Anteilen noch freie Eu^{3+} -Ionen, sowie als Minorspezies die einfach protonierten $[\text{ML}_2\text{H}]^{2-}$ -Teilchen vor. Die Bildung der $[\text{M}_3\text{L}_2\text{H}_3]$ -Spezies erfolgt ab einem pH-Wert von ungefähr 4.5. Diese werden im Verlauf der Titration bis hin zum $[\text{M}_3\text{L}_2\text{H}_6]^{3-}$ -Teilchen deprotoniert. Die Bildung eines $[\text{M}_3\text{L}_2\text{H}_5]^{2-}$ -Teilchens kann dabei nicht beobachtet werden.

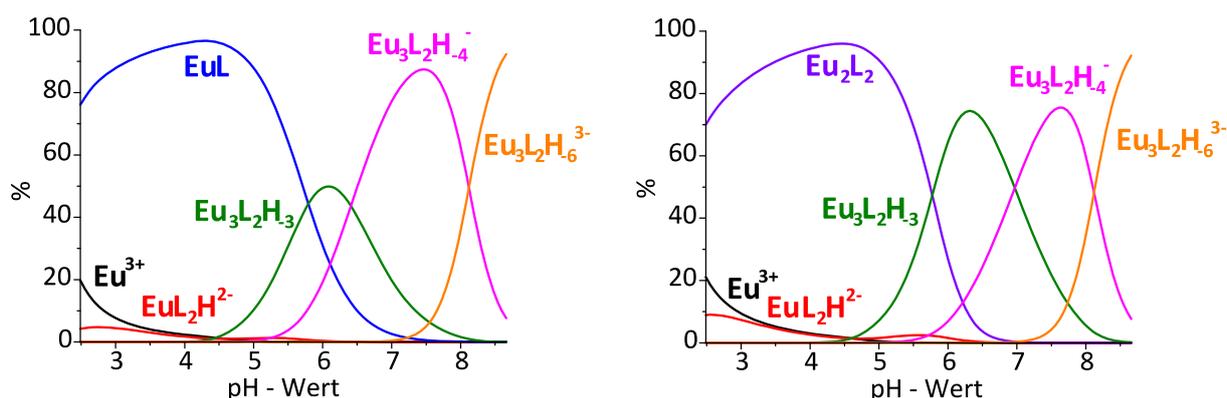


Abbildung 3.18: Mit Hyss 2009^[78] berechnete Teilchenverteilungen für die Modelle A (links) und B (rechts) des Systems Eu^{3+} -Inota mit $[\text{M}]_t = [\text{L}]_t = 1.0 \text{ mM}$.

Im Arbeitskreis Hegetschweiler konnten neben der Ligandverbindung Inota auch weitere strukturverwandte Liganden synthetisiert werden.^[87] Diese basieren auf der Verbindung taci und wurden wie Inota mit Carbonsäurefunktionen enthaltenden Seitenketten substituiert (Abbildung 3.19). Für die Verbindungen tacita und macita wurden ebenfalls Essigsäuresubstituenten verwendet. Bei den Seitenketten der Liganden tacitp und macitp handelt es sich jeweils um die um eine CH_2 -Gruppe verlängerten Propionsäuregruppen. In allen Fällen erfolgte die zusätzliche Funktionalisierung an den Aminfunktionen.

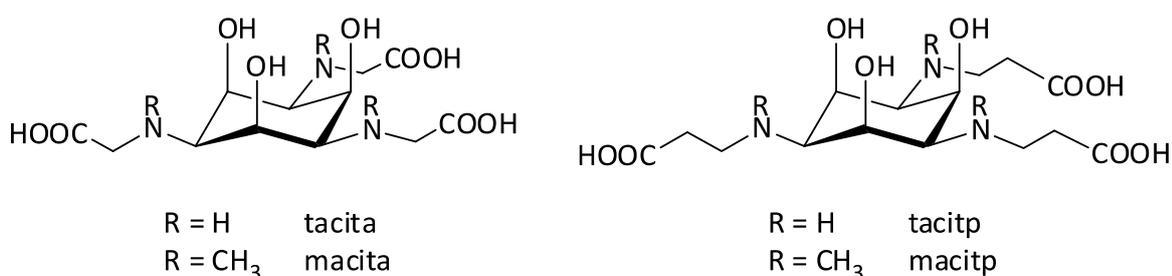


Abbildung 3.19: Strukturen der Liganden tacita, macita, tacitp, macitp.^[87]

Für alle Liganden wurden potentiometrische Titrations mit Eu^{3+} -Ionen durchgeführt. ^[87] Vergleicht man die Teilchenmodelle, die aus diesen Titrations resultieren (Tabelle 3.8), so fällt auf, dass trotz der Strukturverwandtschaft der untersuchten Liganden die Modelle in der Art und Anzahl der vorliegenden Teilchen variieren. Zudem sind für die untersuchten Liganden Inota und macita verschiedene Teilchenmodelle denkbar. Alle Systeme enthalten mehrkernige Spezies, wobei $[\text{M}_3\text{L}_2]$ -Spezies überwiegen. In den Systemen Eu^{3+} -tacita und Eu^{3+} -macitp treten über den untersuchten pH-Bereich sogar ausschließlich solche Teilchen auf. Ein $[\text{M}_3\text{L}_2\text{H}_{-6}]$ -Teilchen findet sich in allen erhaltenen Teilchenmodellen. Mononukleare Komplexe treten in unterschiedlichen Protonierungsstufen in den Systemen Eu^{3+} -Inota, Eu^{3+} -macita und Eu^{3+} -tacitp in Erscheinung. $[\text{ML}_2\text{H}]^{2-}$ - und $[\text{M}_2\text{L}_2]$ -Spezies konnten nur für die Verbindung Inota berücksichtigt werden.

Tabelle 3.8: Vergleich der Teilchenmodelle der Liganden Inota, tacita, macita, tacitp und macitp mit Eu^{3+} , ^[87] sowie die aus den Teilchenmodellen berechneten pM-Werte ^[a].

| Ligand | Inota | | tacita | macita | | tacitp | macitp |
|-------------------------|------------|------------|-----------|---------|-----------|----------|----------|
| pH-Bereich | 2.49-8.66 | | 4.43-10.0 | 2.5-5.6 | 2.5-11.0 | 2.8-5.8 | 2.6-11.3 |
| σ ^[b] | 1.746 | 1.564 | 2.267 | 2.339 | 4.117 | - | - |
| \log_{121} | 14.85(26) | 15.35(15) | - | - | - | - | - |
| \log_{110} | 7.10(5) | - | - | - | - | - | - |
| \log_{11-1} | - | - | - | 7.89(1) | - | - | - |
| \log_{11-2} | - | - | - | - | - | -0.75(8) | - |
| \log_{220} | - | 17.13(11) | - | - | - | - | - |
| \log_{32-2} | - | - | 17.34(4) | - | - | - | - |
| \log_{32-3} | 6.39(17) | 6.17(11) | 12.74(4) | - | - | 10.8(1) | - |
| \log_{32-4} | -0.02(18) | -0.80(19) | 6.34(2) | - | - | - | - |
| \log_{32-6} | -16.26(19) | -17.04(20) | -7.7(3) | 2.25(4) | 2.20(7) | -6.6(3) | -2.6(2) |
| \log_{32-7} | - | - | - | - | -7.83(14) | - | -10.0(4) |
| \log_{31-3} | - | - | - | 4.26(9) | 4.21(16) | - | - |
| pEu | 8.1 | 6.7 | 10.1 | 14.0 | 12.9 | 12.6 | 10.9 |

^[a] Bedingungen: 25 °C, 0.1 M KCl, pH = 7.4, $[\text{M}]_t = 1 \mu\text{M}$, $[\text{L}]_t = 10 \mu\text{M}$.

Im Hinblick auf eine medizinische Anwendung der Komplexe als Kontrastmittel für die Computertomographie ist auf Grund der Toxizität unkomplexierter Metallkationen die Konzentration dieser Ionen von Interesse. Diese wird in Form des negativen dekadischen Logarithmus als sogenannter pM-Wert unter definierten Bedingungen (pH = 7.4, $[\text{M}]_t = 1 \mu\text{M}$, $[\text{L}]_t = 10 \mu\text{M}$) angegeben. Je größer der entsprechende pM-Wert ist, desto geringer ist die

Konzentration unkomplexierter Metallionen und umso höher ist die Komplexstabilität. Ein Vergleich der pEu-Werte der vorgestellten Liganden zeigt, dass im System Eu^{3+} -Inota die geringsten Werte und damit die höchste Konzentration an unkomplexierten Eu^{3+} -Ionen unter den definierten Bedingungen vorliegen (Tabelle 3.8).

3.5.2 Komplexbildung mit Gadolinium

Die Untersuchung der Komplexbildung von Inota mit Gd^{3+} -Ionen erfolgte in analoger Weise zur Untersuchung mit Eu^{3+} -Ionen. Die Titrations wurden wiederum im 0.1 M KCl-Medium bei einer Temperatur von 25 °C in den Metall-Ligand-Verhältnissen 1 : 1 und 3 : 2 durchgeführt.

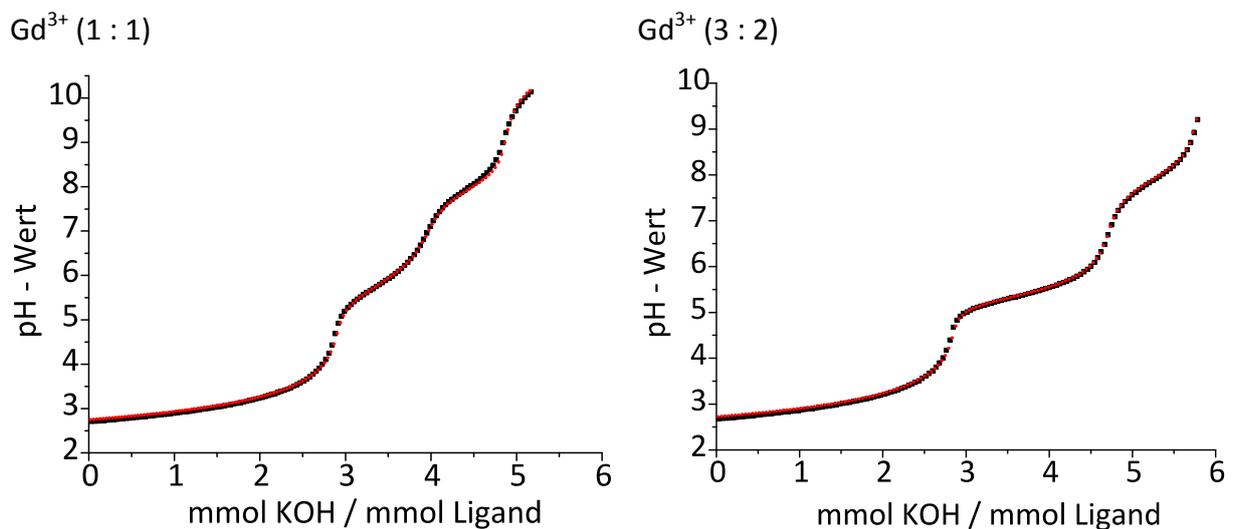


Abbildung 3.20: Gleichgewichtseinstellung des Systems Gd^{3+} -Inota in den Verhältnissen 1 : 1 und 3 : 2. Die Hintitrationen sind jeweils als schwarze Punkte und die Rücktitrationen als rote Punkte dargestellt.

Im Gegensatz zum untersuchten System Eu^{3+} -Inota konnte für Gd^{3+} -Inota der Gleichgewichtszustand unter den gewählten Bedingungen für beide Verhältnisse nachgewiesen werden (Abbildung 3.20). Tabelle 3.9 gibt einen Überblick über die Titrationsparameter, unter denen die jeweiligen Messungen durchgeführt wurden.

Tabelle 3.9: Titrationsdaten einer jeweils ausgewählten Titration des Liganden Inota mit Gd^{3+} bei $T = 25\text{ }^{\circ}C$.

| Methode | Potentiometrie | |
|------------------------|----------------|----------------|
| Titrationstyp | kontinuierlich | |
| Verhältnis M : L | 1 : 1 | 3 : 2 |
| Ionenstärke | 0.1 M KCl | |
| Titrationmittel | 0.1 M KOH | |
| $[L]_t$, mM | 0.80 | 0.82 |
| $[M]_t$, mM | 0.80 | 1.22 |
| Mischzeit | 600 s | 600 s |
| Messpunkte | 170 x 0.015 ml | 141 x 0.017 ml |
| pH – Bereich | 2.51 – 8.57 | 2.66 – 9.18 |
| Anzahl der Messungen n | 7 | 6 |

Im System Gd^{3+} -Inota konnte trotz der anscheinenden Gleichgewichtseinstellung in beiden Verhältnissen kein gemeinsames Teilchenmodell gefunden werden. Daher ist davon auszugehen, dass es auch hier bei den Messungen mit Metallüberschuss während der Titration zu weiteren Nebenreaktionen, wie die Bildung von Hydroxiden kommt. Zur Beurteilung vorliegender Komplexspezies wurden daher nur die Titrationskurven im äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnis herangezogen. Aber auch hier konnte, wie im System Eu^{3+} -Inota, kein einheitliches Teilchenmodell gefunden werden, da die erhaltenen Titrationskurven unter Anwendung verschiedener Teilchenmodelle mit guten Fit-Anpassungen ausgewertet werden können (Tabelle 3.10). Die angegebenen Teilchenmodelle B und C des Systems Gd^{3+} -Inota entsprechen den Teilchenmodellen A und B des Systems Eu^{3+} -Inota und beziehen daher die gleichen Komplexspezies in die Auswertung ein. Im System Gd^{3+} -Inota kann zusätzlich noch ein $[M_3L_2]^{3+}$ -Teilchen berücksichtigt werden, welches die Fit-Anpassung des Teilchenmodells B deutlich verbessert (Modell A).

Tabelle 3.10: Mögliche Bruttostabilitätskonstanten ($\log\beta_{xyz}^{[a]}$) der Titration des Liganden Inota mit Gd^{3+} im äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnis bei $T = 25\text{ °C}$.

| | Modell A | Modell B | Modell C |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Anzahl der Messungen n | 7 | 7 | 7 |
| $\sigma^{[b]}$ | 1.247 | 1.915 | 1.443 |
| \log_{121} | 15.21 (6) | 15.01 (10) | 15.51 (9) |
| \log_{110} | 6.19 (4) | 6.55 (4) | - |
| \log_{220} | - | - | 16.53 (8) |
| \log_{320} | 19.48 (12) | - | - |
| \log_{32-3} | 3.36 (13) | 4.63 (18) | 5.15 (13) |
| \log_{32-5} | -12.34 (15) | -10.85 (20) | -10.35 (14) |
| \log_{32-6} | -21.84 (20) | -19.67 (25) | -19.07 (16) |

^[a] $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$. Die mit Hyperquad 2008 ^[74] ermittelten Standardabweichungen sind mindestens dreimal kleiner als die in Klammern angegebenen Standardabweichungen. Die Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten erfolgt durch gemeinsame Auswertung aller n Messungen.

^[b] σ - Wert bezieht sich auf die gemeinsame Auswertung aller n Messungen und wurde aus Hyperquad 2008 ^[74] entnommen.

Die Teilchenverteilungen des Systems Gd^{3+} -Inota sind in Abbildung 3.21 dargestellt. Zu Beginn der Titration liegen in Modell A die Teilchen $[ML_2H]^{2-}$ und $[ML]$ zu jeweils ca. 20 %, die $[M_3L_2]^{3+}$ -Spezies und freie Gd^{3+} -Ionen zu jeweils ca. 30 % vor. Die $[ML]$ -Spezies erreicht ihr Verteilungsmaximum mit ca. 60 % bei einem pH-Wert von ungefähr 5. Die Bildung des $[M_3L_2]^{3+}$ -Teilchen erfolgt noch bis zu einem pH-Wert von 3.5 und erreicht hier mit knapp 40 % sein Maximum. Wie im System Eu^{3+} -Inota liegt die $[ML_2H]^{2-}$ -Spezies in allen Modellen wiederum als Minorspezies, jedoch in größeren Anteilen (bis zu maximal 25 %, Modell A), vor. Ab einem pH-Wert von ca. 4.5 erfolgt die Bildung der $[M_3L_2H_{-3}]$ -Teilchen, welche im weiteren Verlauf der Titration stufenweise über ein $[M_3L_2H_{-5}]^{2-}$ -Teilchen bis hin zum $[M_3L_2H_{-6}]^{3-}$ -Teilchen deprotoniert werden. Eine vierfach deprotonierte Spezies wird nicht beobachtet.

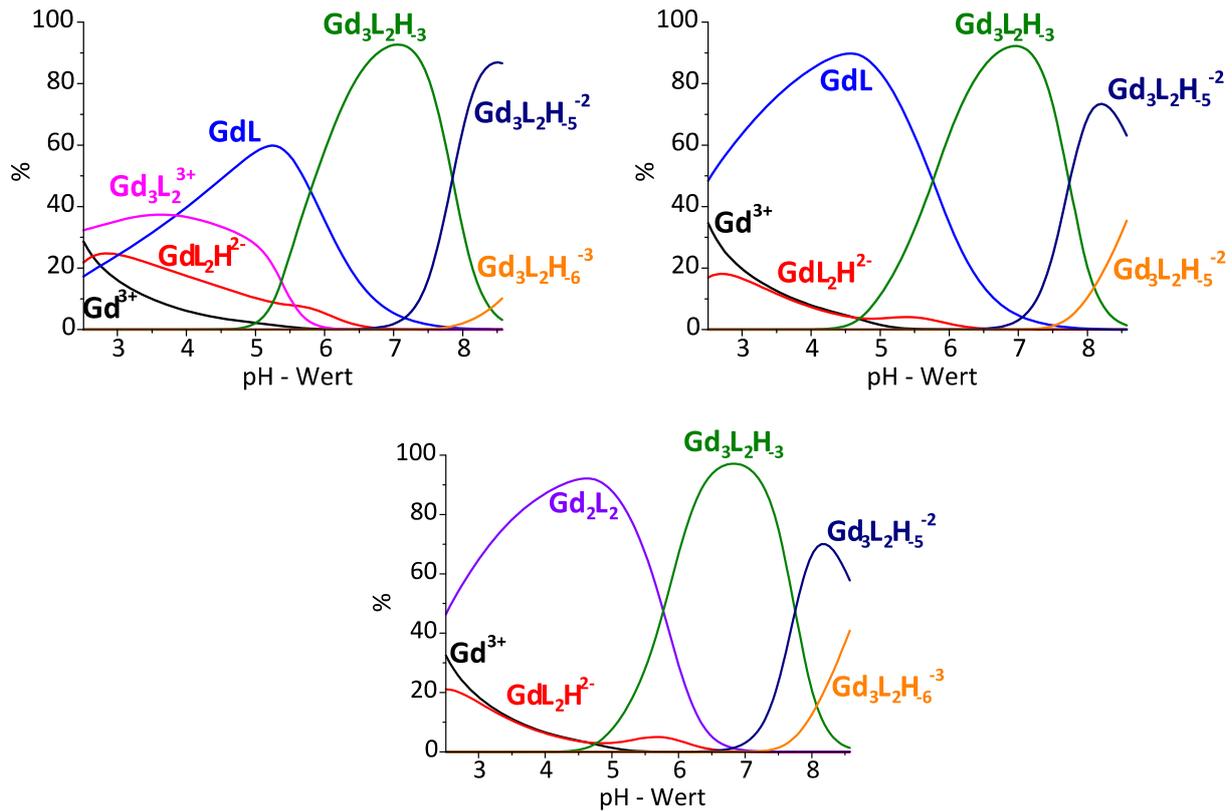
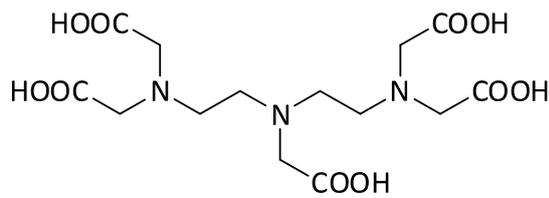
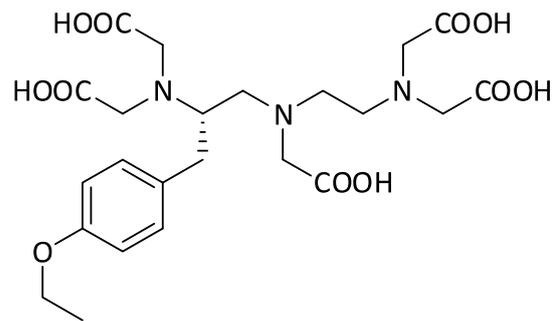


Abbildung 3.21: Mit Hyss 2009 ^[78] berechnete Teilchenverteilungen für die Modelle A (links), B (rechts) und C (Mitte) des Systems Gd^{3+} -Inota mit $[\text{M}]_t = [\text{L}]_t = 1.0 \text{ mM}$.

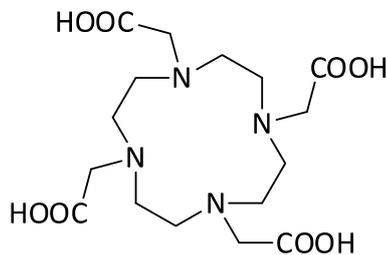
Gd^{3+} -Chelatkomplexe kommen vor allem als MRT-Kontrastmittel zum Einsatz. Als gängige Liganden haben sich z.B. die in Abbildung 3.22 dargestellten Verbindungen erwiesen. ^[88] Jedoch wurde in verschiedenen Studien auch die Anwendung als potentielle CT-Kontrastmittel untersucht. ^[47]



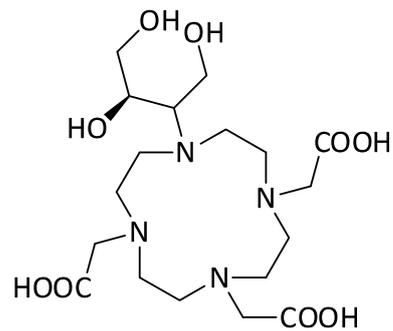
DTPA (Magnevist®)



EOB-DTPA (Primovist®)



DOTA (Dotarem®)



BT-DO3A (Gadovist®)

Abbildung 3.22: Liganden der kommerziellen MRT-Kontrastmittel. Die entsprechenden Gd^{3+} -Komplexe sind unter dem angegebenen Markennamen erhältlich.

Zur Bewertung der Effektivität der Komplexierung der Gd^{3+} -Ionen durch den Liganden Inota werden die pGd-Werte der verschiedenen Gd^{3+} -Ligand-Systeme herangezogen. Dabei wird deutlich, dass die Komplexierung der Gd^{3+} -Ionen durch den Liganden Inota wesentlich schlechter erfolgt als dies bei den etablierten kommerziellen Verbindungen der Fall ist.

Tabelle 3.11: Vergleich der pGd-Werte der kommerziell erhältlichen MRT-Kontrastmittel ^[88] im Vergleich mit den pGd-Werten der verschiedenen Teilchenmodelle des Systems Gd^{3+} -Inota.

| Ligand | pGd-Wert |
|--------------------------|----------|
| Inota (Teilchenmodell A) | 7.2 |
| Inota (Teilchenmodell B) | 7.5 |
| Inota (Teilchenmodell C) | 6.5 |
| DTPA | 19.1 |
| EOB-DTPA | 19.6 |
| DOTA | 19.3 |
| BT-DO3A | 15.5 |

4 STRUKTURELLE UNTERSUCHUNGEN

4.1 Koordinationsgeometrien

Die Basiseinheit der neu synthetisierten Liganden bcl und Inota, das all-*cis*-Inosit, zeichnet sich durch das Vorhandensein einer triaxialen und dreier side-on-Koordinationsnischen aus. Die Koordination der Sauerstoffatome an ein Metallkation ist dabei in beiden Fällen nur facial möglich, wodurch, wie in vielen Beispielen belegt werden konnte, die Ausbildung von $[ML_2]$ -Komplexen für kleinere Kationen ($r = 0.6 \text{ \AA} - 0.8 \text{ \AA}$) und $[M_3L_2]$ -Komplexen für größere Kationen ($r > 0.8 \text{ \AA}$) favorisiert wird. Durch die in dieser Arbeit durchgeführten Derivatisierungen des Liganden *cis*-Inosit werden die Koordinationsnischen nicht zerstört, sondern im günstigsten Fall stabilisiert. Die Verknüpfung zweier Inosit-Einheiten bzw. das Einbringen neuer koordinierender Ligandatome sollte aus entropischer Sicht die Koordination an Metallionen begünstigen. Durch Besetzung der triaxialen Kavität wird für beide Liganden, wie in der Basisverbindung *cis*-Inosit beobachtet, die Koordinationszahl 6 favorisiert. Jedoch sei anzumerken, dass hierzu bei beiden Liganden ein Umklappen in eine energetisch ungünstigere Sesselkonformation nötig ist. Die Besetzung der side-on-Nischen durch größere Metallionen mit höherer Koordinationszahl scheint vor allem für den Liganden Inota auf Grund der zusätzlichen funktionellen Gruppen von Interesse.

Gruppiert man sechs koordinierende Ligandatome um ein Metallkation, so gibt es mehrere Möglichkeiten diese anzuordnen. Das Oktaeder stellt das am häufigsten beobachtete Koordinationspolyeder dieser Koordinationszahl dar. Bringt man die Dreiecksflächen, welche durch die facialen Koordinationsstellen entstehen, auf Deckung, so erhält man ein trigonales Prisma. Diese Anordnung ist im Vergleich zum Oktaeder eher selten, kann aber durch die vorherrschenden strukturellen Gegebenheiten der komplexierenden Liganden erzwungen werden. Zur Beurteilung der vorliegenden Geometrie kann der sogenannte Twistwinkel ϕ herangezogen werden.^[89] Dieser beschreibt die Lage der gegenüberliegenden Dreiecksflächen zueinander. Im idealen trigonalen Prisma liegen die Flächen auf Deckung, was einem Twistwinkel $\phi = 0^\circ$ entspricht. Das Maximum erreicht ϕ mit einem Wert von 60° für ein reguläres Oktaeder, in dem die Spitzen der Dreiecksflächen alternierend angeordnet sind (Abbildung 4.1a). Bestimmt werden kann dieser Winkel mit Hilfe der Dreiecksschwerpunkte und des daraus resultierenden Torsionswinkels $\sphericalangle(L1-SP1-SP2-L2)$.

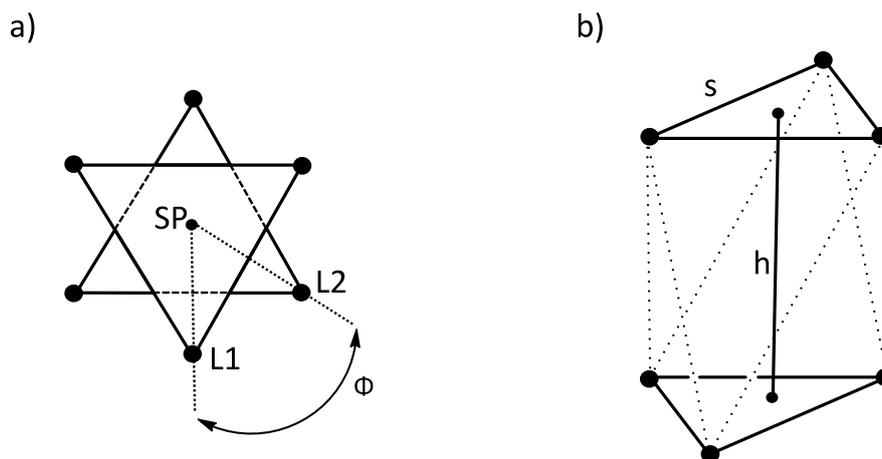


Abbildung 4.1: Beschreibung möglicher Verzerrungen in einer regulären Oktaedergeometrie: a) Definition des Twistwinkels ϕ , b) Definition der trigonalen Verzerrung.

Zudem kann ein reguläres Oktaeder eine Symmetrierniedrigung durch eine Verzerrung bzw. Stauchung entlang einer der höherzähligen Achsen erfahren. Eine tetragonale Verzerrung entlang der vierzähligen Achse ist auf Grund des facialen Koordinationsmusters des Liganden Inota nicht zu erwarten. Eine Deformation des oktaedrischen Koordinationspolyeders entlang der dreizähligen Achse zu einem trigonalen Antiprisma ist jedoch denkbar (Abbildung 4.1b). Das Ausmaß einer solchen Änderung kann durch das Verhältnis der Dreiecksseitenlängen s zum Abstand h der Dreiecksflächenschwerpunkte beurteilt werden. Im regulären

Oktaeder entspricht diesem Verhältnis ein Zahlenwert von $s/h = \sqrt{3/2} = 1.22$. Ein Stauchung wird von einem größeren, eine Streckung von einem kleineren Zahlenwert beschrieben.

Höhere Koordinationszahlen können von Elementen mit großem Ionenradius realisiert werden. ^[90] Eine Vielzahl von Beispielen findet sich unter anderem in der Gruppe der Lanthanoide. Abbildung 4.2 zeigt mögliche Koordinationsgeometrien, die von den Koordinationszahlen 8 und 9 aufgespannt werden können. Die Koordinationszahl 8 lässt sich in vier symmetrischen Koordinationspolyedern realisieren. Die höchste Symmetrie besitzt dabei der Würfel (A). Jedoch erfahren hierbei die einzelnen Ligandatome die größte Abstoßung. Verdreht man eine Vierecksfläche des Würfels so entsteht ein quadratisches Antiprisma (B) und die Ligand-Ligand-Abstoßungskräfte werden vermindert. Eng verwandt mit diesem Polyeder ist das zweifach-überkappte trigonale Prisma (C). Die Umwandlung des Würfels zum Dreiecksdodekaeder (D) erfolgt in einer ähnlichen Weise. Dabei werden jeweils die gegenüberliegenden Ecken einmal entlang der Würfelkanten und einmal zur Würfelmitte hin verschoben. Die regulären Geometrien der Koordinationszahl 9 lassen sich durch ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma (E) und ein dreifach-überkapptes trigonales Prisma (F) beschreiben.

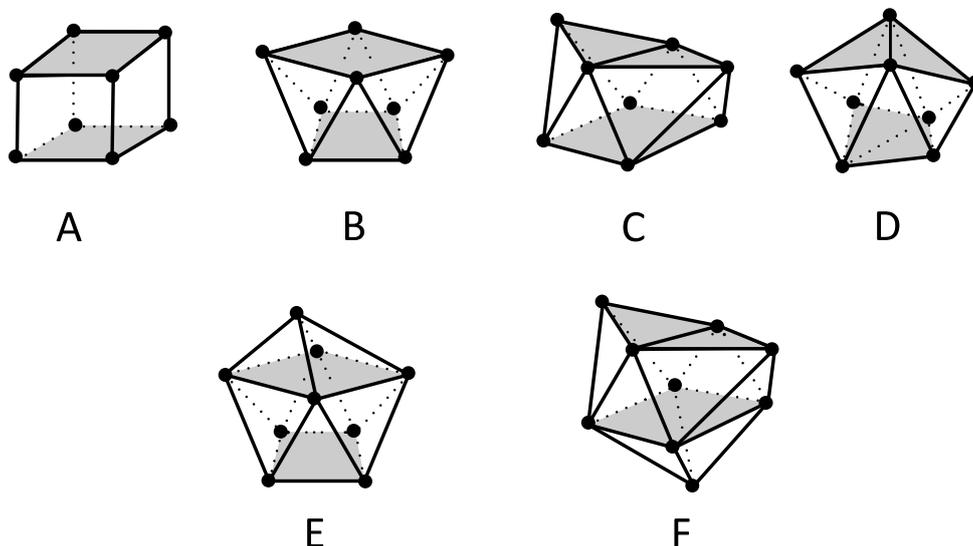


Abbildung 4.2: Reguläre Koordinationspolyeder der Koordinationszahlen 8 und 9.

4.2 Koordinationsverbindungen von bcl

4.2.1 Die Verbindungen $\text{Ti}_2\text{Ca}_2(\text{bclH}_6)_2 \cdot 17.5\text{H}_2\text{O}$

Zur Untersuchung der Komplexbildung des Liganden bcl mit oxophilen Ti^{4+} -Kationen wurde der Ligand in absolutem Methanol gelöst und mit einem Äquivalent Titanisopropoxid versetzt. Dabei bildete sich sofort ein weißer Niederschlag, welcher nach Entfernen des Lösungsmittels in wässriger Lösung und unter Erhitzen gelöst wurde. Eine weitere Probe wurde zusätzlich bis zur basischen Reaktion mit KOH versetzt. Die untersuchten Einkristalle wurden jedoch aus einer basischen NMR-Analyse (KOD) nach einigen Wochen im NMR-Röhrchen erhalten. Die gemessenen ^1H -NMR-Spektren zeigen einen deutlichen Einfluss der zugesetzten Base auf die Komplexbildung in Lösung (Abbildung 4.3).

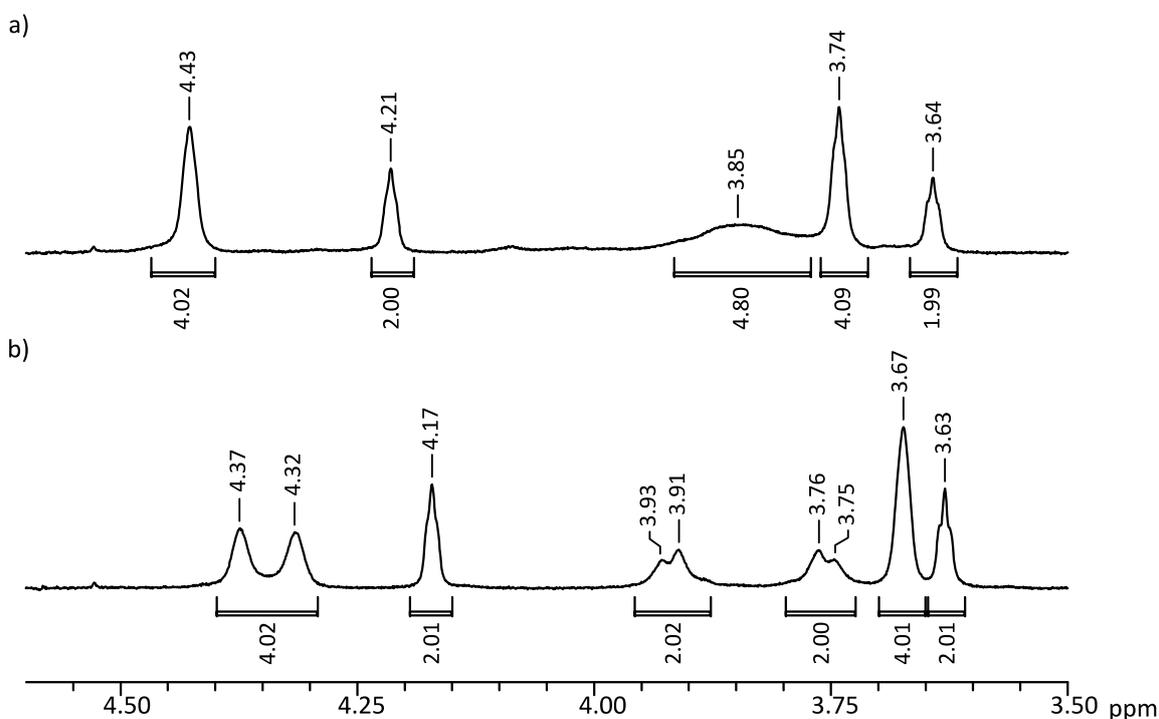


Abbildung 4.3: ^1H -NMR-Spektrum von a) eines Ti^{4+} -bcl-Komplex unbekannter Zusammensetzung, gemessen in D_2O und b) der Verbindung $\text{Ti}_2\text{Ca}_2(\text{bclH}_6)_2$, gemessen in D_2O versetzt mit KOD.

Im Sauren ist zwar bereits eine vollständige Komplexbildung des Liganden eingetreten, jedoch deutet das stark verbreiterte Signal der CH_2 -Protonen ($\delta = 3.85$ ppm) noch auf eine starke Dynamik hin, welche im Basischen abnimmt. Die entsprechenden Signale ($\delta = 3.76$ ppm und 3.92 ppm) sind dort deutlich schärfer. Auf Grund der Ergebnisse von B. Morgenstern zur Komplexbildung von Ti^{4+} -Ionen durch den Liganden *cis*-Inosit,^[91] ist davon

auszugehen, dass die komplexierenden Donorfunktionen im Sauren zumindest teilweise noch protoniert vorliegen, wodurch die Ethylen-Brücke eine gewisse Bewegungsfreiheit besitzt und die Einlagerung weiterer Kationen in die vorhandenen $[M_2L_2]$ -Spezies verhindert wird.

Die Verfeinerung des Datensatzes der erhaltenen Kristalle offenbarte zudem die Anwesenheit weiterer Kationen. Die Herkunft dieser Ca^{2+} -Ionen konnte nicht geklärt werden, es wurden jedoch in mehreren Syntheseansätzen bei der Entschützung des Liganden Spuren einer kristallinen Verbindung beobachtet, welche sich nach einer Röntgenstrukturanalyse als $CaCO_3$ identifizieren lässt. Möglicherweise werden Spuren von Ca^{2+} , welches bei der Herstellung von *cis*-Inosit in Form eines Kationentauschers zur Aufreinigung eingesetzt wird, durch die Synthese mitgeschleppt.

Die Verbindung $Ti_2Ca_2(bcH_6)_2 \cdot 17.5H_2O$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Dabei bilden sich längs der *c*-Achse Stränge aus, welche parallel zur *ab*-Ebene in alternierenden Schichten angeordnet vorliegen (Abbildung 4.4). In den Hohlräumen zwischen den Strängen befindet sich Kristallwasser. Dieses weist jedoch eine starke Fehlordnung auf, so dass eine exakte Verfeinerung sowie eine Lokalisierung der Protonen nicht möglich waren. Daher wurde mit Hilfe der SQUEEZE-Funktion^[92] des PLATON-Programmes^[93; 94] die Elektronendichte der Lösungsmittelmoleküle ermittelt und die Verfeinerung der Struktur mit einem korrigierten Datensatz abgeschlossen ($R_1 = 4.21\%$, $wR_2 = 11.74\%$).

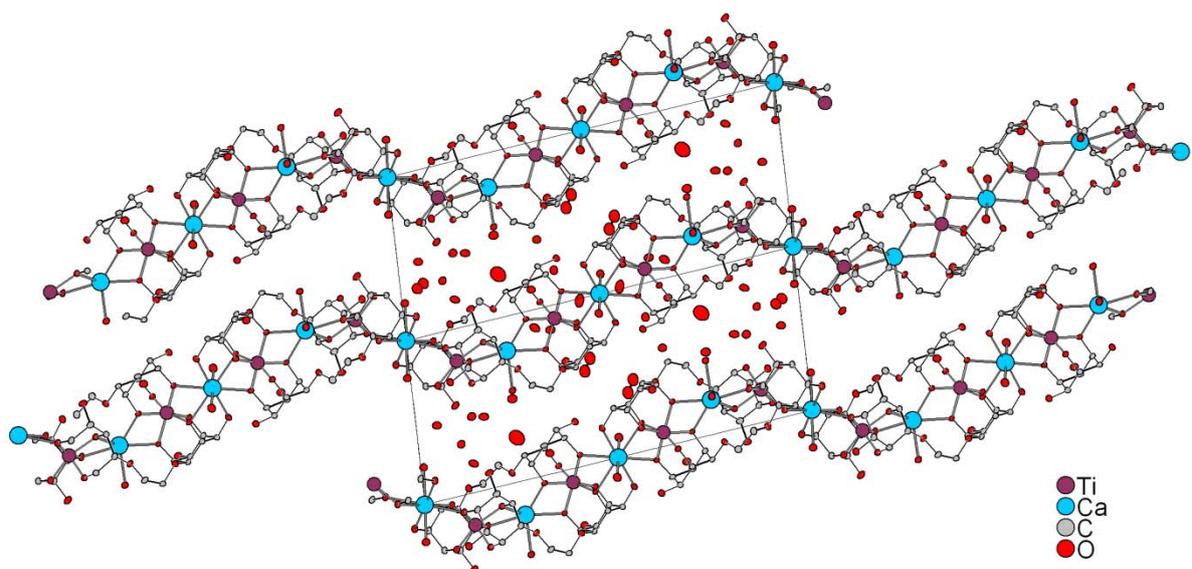


Abbildung 4.4: Schematischer Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Ti_2Ca_2(bcH_6)_2 \cdot 17.5H_2O$ mit Elementarzelle, Blick entlang $[1-10]$. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Bandstrukturen werden von $\text{Ti}_2(\text{bclH}_6)_2$ -Untereinheiten ausgebildet. Dabei besetzen die beiden Ti^{4+} -Ionen die triaxialen Kavitäten des Liganden bcl. Ein weiteres Molekül des Liganden komplettiert die Koordinationssphäre der Kationen. Die Koordination erfolgt daher nicht wie die Verbindung des Basisliganden *cis*-Inosit ($[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{Ti}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)^[40] vermuten lässt in einem [ML]-Komplex. Die Ethylenbrücken nehmen eine gestaffelte *gauche*-Konformation mit einem nahezu idealen Torsionswinkel ($\theta = 63.1^\circ$) ein. Dies führt dazu, dass die Zentralionen in einer verzerrt oktaedrischen Koordination vorliegen (Abbildung 4.5). Der mittlere Twistwinkel beträgt $\phi = 35.6^\circ$. Im Vergleich dazu kristallisiert das Ti^{4+} -Kation in der Verbindung $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{Ti}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in einer idealen oktaedrischen Umgebung aus.^[40]

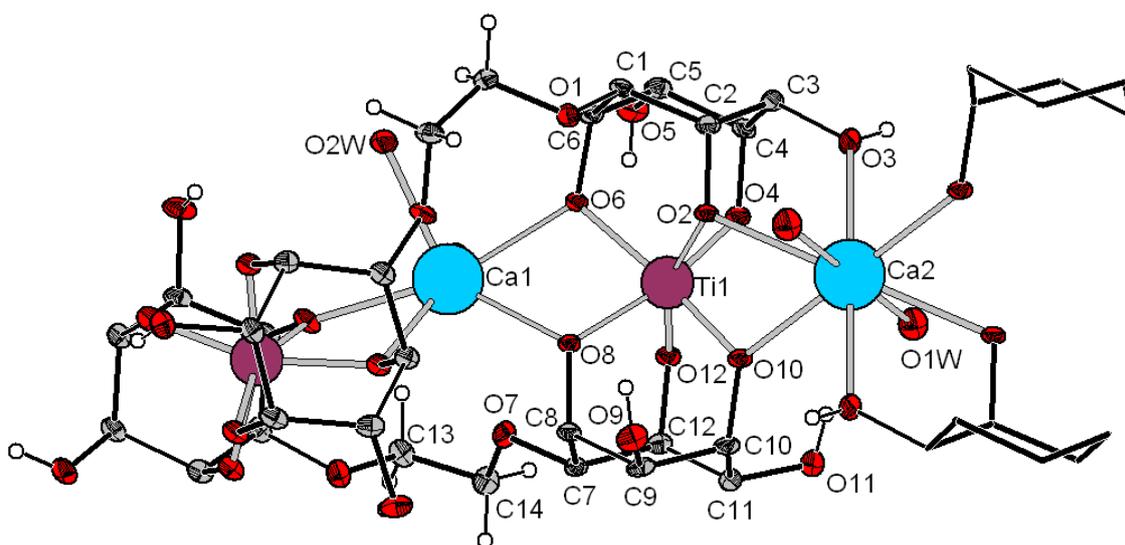


Abbildung 4.5: Ausschnitt eines $\text{Ti}_2\text{Ca}_2(\text{bclH}_6)_2$ -Stranges als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Radius der dargestellten Wasserstoffatome sowie der Metallionen wurde fest vorgegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Protonen abgebildet sowie weitere koordinierende bcl-Ligandmoleküle am Ca(2) nur schematisch und unvollständig angedeutet.

Die beobachteten Ti-O-Abstände und Aufweitungswinkel ϕ (Tabelle 4.1) liegen im Bereich der Vergleichsstruktur des Liganden *cis*-Inosit bzw. sind leicht verlängert (max. 0.4 \AA bzw. 2 %). Der Aufweitungswinkel ϕ ist definiert als Winkel zwischen dem Schwerpunkt (SP) der drei Kohlenstoffatome mit axial angeordneten Substituenten im Cyclohexangrundgerüst und einem koordinierenden Donoratom. Abbildung 4.6 zeigt die Verhältnisse am Beispiel obiger Struktur.

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung ausgewählter Ti-O-Bindungslängen [Å] und Aufweitungswinkel [°] der Strukturen $\text{Ti}_2\text{Ca}_2(\text{bclH}_6)_2 \cdot 17.5\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{Ti}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.^[40]

| | $\text{Ti}_2\text{Ca}_2(\text{bclH}_6)_2 \cdot 17.5\text{H}_2\text{O}$ | | $[\text{K}_2(\text{ino})_2][\text{Ti}(\text{inoH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | |
|---------------------------------|--|-------------|--|-----------|
| Ti-O-Abstände [Å] | 2.0018(22) | Ti(1)-O(2) | 1.9456(14) | Ti-O(5) |
| | 1.9438(10) | Ti(1)-O(4) | 1.9575(14) | Ti-O(1) |
| | 1.9763(11) | Ti(1)-O(6) | 1.9642(15) | Ti-O(3) |
| | 1.9978(10) | Ti(1)-O(8) | | |
| | 1.9591(11) | Ti(1)-O(10) | | |
| | 1.9563(18) | Ti(1)-O(12) | | |
| Aufweitungswinkel φ [°] | 94.6 | gemittelt | 94.2 | gemittelt |
| | 93.9 | kl. Wert | | |
| | 95.0 | gr. Wert | | |

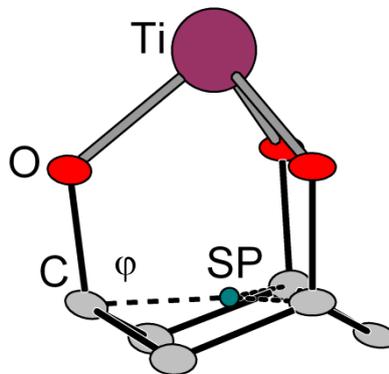


Abbildung 4.6: Definition des Aufweitungswinkels φ .

Die zusätzlich vorhandenen Ca^{2+} -Ionen befinden sich sowohl zwischen, als auch innerhalb der $\text{Ti}_2(\text{bclH}_6)_2$ -Einheiten. Innerhalb werden sie von jeweils vier axialständigen Sauerstoffdonoren komplexiert, wodurch es zur Ausbildung von Alkoxobrücken zwischen Ti^{4+} - und Ca^{2+} -Ionen kommt. Die Ca^{2+} -Ionen zwischen den $\text{Ti}_2(\text{bclH}_6)_2$ -Einheiten verbinden jeweils vier bcl-Moleküle, wobei zwei Liganden über eine bidentate ax-eq-Koordination und zwei nur einfach über ein axiales Sauerstoffatom an das Zentralatom koordinieren. Auch hier fungieren die Sauerstoffdonoren O(2) und O(10) als Verbindung zwischen den Kationen. Dadurch sind sämtliche komplexierte Kationen innerhalb eines Stranges durch Alkoxobrücken miteinander verbunden. Komplettiert wird die Koordinationssphäre beider Ca^{2+} -Ionen (Ca(1) und Ca(2)) durch zwei zusätzliche Wasserliganden. Dabei ist eine exakte Lokalisierung der Protonen bei der Strukturverfeinerung ebenso wie bei dem vorhandenen Kristallwasser nicht möglich. Die verbrückenden Ca^{2+} -Ionen (Ca(2)) besitzen somit die Koordinationszahl acht, welche durch eine fast ideale würfelförmige Umgebung realisiert wird. Unter Berücksichti-

gung einer zusätzlichen Koordination der Ethersauerstoffe der Ethylenbrücke, lässt sich die Anordnung der Ligandendonoren um die übrigen Ca^{2+} -Ionen ($\text{Ca}(1)$) durch eine $[6+2]$ -Koordination beschreiben. Die Atome $\text{Ca}(1)$ und $\text{O}(7)$ weisen mit einer Bindungslänge von 2.923 \AA einen verhältnismäßig großen Abstand für diese Art der Bindung auf. Ein Vergleich mit literaturbekannten Strukturen ergibt einen $\text{Ca-O}_{\text{Ether}}$ -Abstand zwischen 2.4 \AA und 2.7 \AA .^[95] Jedoch befinden sich die Ethersauerstoffe $\text{O}(7)$ in den fehlenden Ecken eines quadratischen Antiprismas, was eine koordinierende Wechselwirkung denkbar erscheinen lässt. Abbildung 4.7 zeigt die beiden beobachteten Koordinationsgeometrien der Ca^{2+} -Ionen.

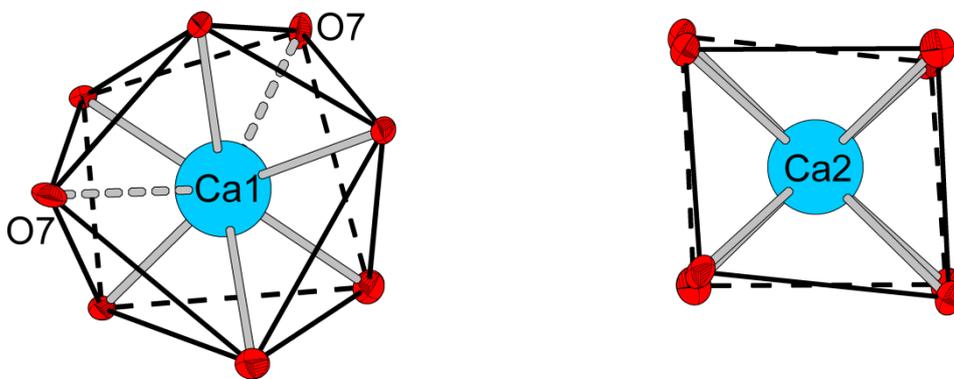


Abbildung 4.7: Koordinationsumgebung der beiden Ca^{2+} -Ionen $\text{Ca}(1)$ und $\text{Ca}(2)$ in der Kristallstruktur $\text{Ti}_2\text{Ca}_2(\text{bclH}_6)_2 \cdot 17.5\text{H}_2\text{O}$.

Auf Grund der engen Strukturverwandtschaft des Dreiecksdodekaeders, des zweifach-überkappten trigonalen Prismas und des idealen quadratischen Antiprismas, ist eine rein visuelle Bestimmung der vorliegenden Polyedergeometrie in vielen Fällen schwierig und irreführend. Muetterties *et al.*^[96] zeigen eine Möglichkeit auf, diese Entscheidung anhand ausgewählter Winkel zu treffen. Mittels Vergleich dieser Winkel mit den Daten für die idealen Strukturen kann dann eine Einordnung der vorliegenden Geometrie getroffen werden. Diese Vorgehensweise wurde zur Bestimmung des Koordinationspolyeders des achtfach koordinierten Ca^{2+} -Ions $\text{Ca}(1)$ herangezogen. Dazu wurden die kleinsten Winkel zwischen benachbarten Dreiecksflächen, die von den Sauerstoffliganden aufgespannt werden, bestimmt (δ' -Winkel). Ausgehend von derjenigen Kante, die den kleinsten von den Flächen eingeschlossenen Winkel besitzt, lassen sich Trapeze ausfindig machen mit deren Hilfe die beiden ϕ -Winkel bestimmt werden können. Der ϕ -Winkel ist definiert als Winkel zwischen den beiden Dreiecksflächen, die von den Eckpunkten eines Trapezes und des Mittelpunktes der gegen-

überliegenden Grundseite des Trapezes aufgespannt werden. In Abbildung 4.8 ist die Bestimmung der ϕ -Winkel am Beispiel des Koordinationspolyeders des Ca^{2+} -Ions Ca(1) graphisch dargestellt.

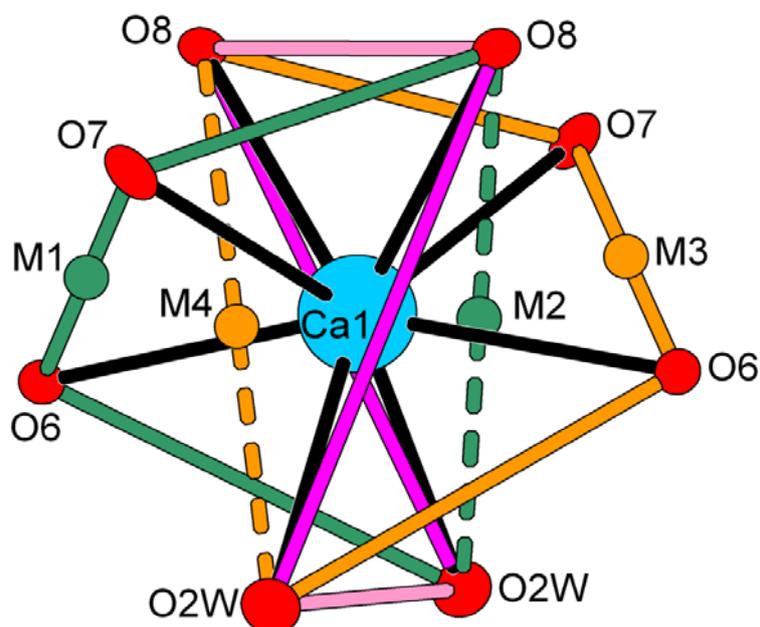


Abbildung 4.8: Graphische Darstellung der Vorgehensweise zur Bestimmung des ϕ -Winkels. Dazu können zwei Trapeze herangezogen werden. ϕ ergibt sich im Fall des grün (–) markierten Trapezes als Winkel zwischen den Flächen (O(2W)-M1-O(8)) und (O(6)-M2-O(7)) und im Fall des orangenen (–) Trapez als Winkel zwischen den Flächen (O(2W)-M3-O(8)) und (O(6)-M4-O(7)). In beiden Fällen ergibt sich ein Winkel von 30.9° . In pink (–) markiert sind die Kanten mit den kleinsten δ' -Winkeln.

Die bestimmten Winkel δ' und ϕ sind zusammen mit den Werten der idealen Polyeder in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Ein Vergleich der ϕ -Winkel zeigt, dass eine Übereinstimmung am stärksten mit dem Wert des quadratischen Antiprismas gegeben ist. Jedoch sei anzumerken, dass vor allem auf Grund des großen Abstandes des Ca^{2+} -Ions Ca(1) zu den Ethersauerstoffen O(7) ein unregelmäßiges Polyeder vorliegt.

Tabelle 4.2: ideale δ' - und θ -Winkel der Koordinationsgeometrien mit Koordinationszahl 8 sowie die bestimmten Werte der Ca^{2+} -Ionen Ca(1) der Verbindung $\text{Ti}_2\text{Ca}_2(\text{bcIH}_6)_2 \cdot 17.5\text{H}_2\text{O}$.

| Polyeder / Komplex | δ' [°] | ϕ [°] |
|--|------------------------|------------|
| Idealer Dreiecksdodekaeder | 29.5, 29.5, 29.5, 29.5 | 0 |
| Ideales zweifach-überkapptes trigonales Prisma | 0.0, 21.8, 48.2, 48.2 | 14.1 |
| Ideales quadratisches Antiprisma | 0.0, 0.0, 52.4, 52.4 | 24.5 |
| $\text{Ti}_2\text{Ca}_2(\text{bcIH}_6)_2 \cdot 17.5\text{H}_2\text{O}$ | 19.1, 19.1, 31.7, 64.2 | 30.9 |

4.2.2 Untersuchung der Komplexbildung von bcl mit Tantal

Mit der Synthese der Verbindung $\{[\text{Ta}_7\text{O}_{12}(\text{H}_3\text{ino})_6]\text{C}[\text{K}_6\text{-}\mu\text{OH}_2)_6\text{-(OH}_2)_8]\}\text{K} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ gelang B. Morgenstern ^[41] die Darstellung eines mehrkernigen Metallkomplexes unter Beteiligung des Liganden *cis*-Inosit. Im Hinblick auf eine potentielle Anwendung von mehrkernigen Komplexverbindungen schwerer Übergangsmetalle wurde die Synthese mit dem verbrückten *cis*-Inosit-Derivat bcl wiederholt. Dazu wurde der Ligand in absolutem Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung von Tantal(V)methoxid versetzt. Die entstehende Suspension wurde nach Zugabe entsprechender Mengen einer 1 M KOH-Lösung zwei Stunden unter Rückfluss gerührt und anschließend filtriert. Der so erhaltene weiße Feststoff konnte jedoch nicht eindeutig charakterisiert werden. Die Elementaranalyse dieses schwerlöslichen Niederschlages deutet auf eine Komplexbildung hin, die Ableitung der genauen Zusammensetzung ist hieraus jedoch nicht möglich. Das Protonenspektrum der Verbindung ist auf Grund der sehr geringen Wasserlöslichkeit und der verbreiterten Signale möglicher Komplexverbindungen nur bedingt zur Strukturaufklärung geeignet (Abbildung 4.9). Massenspektrometrische Untersuchungen schlugen ebenfalls fehl.

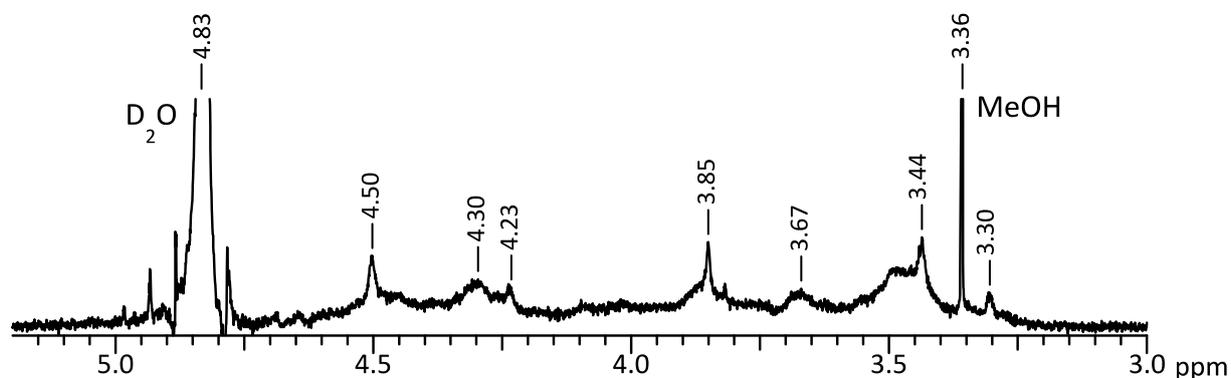


Abbildung 4.9: ¹H-NMR-Spektrum eines Ta⁵⁺-Komplexes mit dem Liganden bcl.

4.2.3 Untersuchung der Komplexbildung von bcl mit Lutetium

Zur Untersuchung der Komplexbildung des Liganden bcl mit den Seltenerdmetallen wurden Kristallansätze mit den Metallsalzen La(NO₃)₃, Nd(NO₃)₃, NdCl₃, Eu(NO₃)₃, EuCl₃, GdCl₃, Dy(NO₃)₃, HoCl₃, ErCl₃, Yb(NO₃)₃, YbCl₃ und LuCl₃ durchgeführt. Dabei wurden wässrige Metall-Ligand-Lösungen im Verhältnis 3 : 1 verwendet und versucht, unter Variation der Reak-

tionsbedingungen eine Kristallbildung herbeizuführen. Die Reaktionslösungen wurden z.B. mit bzw. ohne Basenzugabe erhitzt und nach Abkühlen an der Umgebungsluft langsam eingedampft oder mit Lösungsmitteln wie Methanol und Ethanol überschichtet. Die Bildung von Einkristallen konnte in keinem der Ansätze beobachtet werden. Auf Grund der Möglichkeit Lu^{3+} -Komplexe auch mittels NMR-Spektroskopie untersuchen zu können, wurde daher die Komplexbildung des Liganden bcl mit Seltenerdmetallen beispielhaft an diesem Element durch Analyse von Pulverproben untersucht. Dazu wurde eine wässrige Metall-Ligand-Lösung (Verhältnis 3 : 1) zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Der Feststoff, der nach Erkalten und Entfernen des Lösungsmittels erhalten wurde, konnte mittels NMR- und massenspektroskopischen Methoden untersucht werden. In Abbildung 4.10 sind die erhaltenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der untersuchten Verbindung dargestellt.

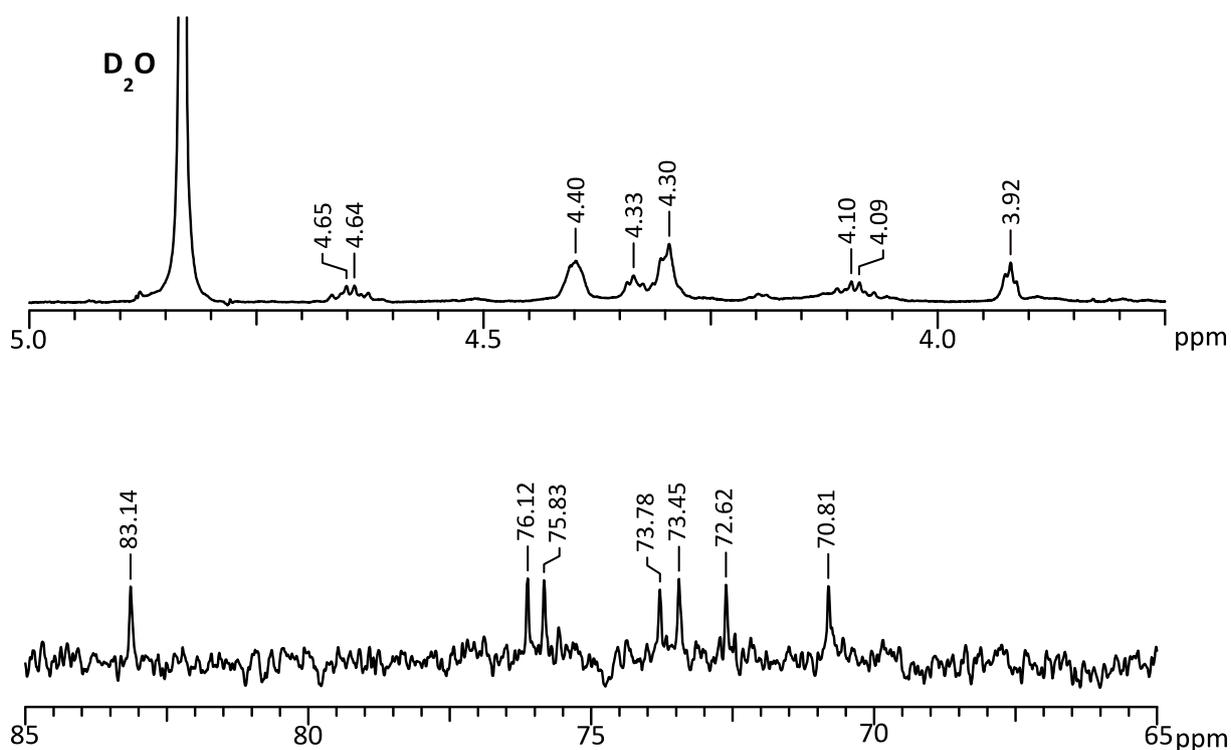


Abbildung 4.10: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum eines Lu^{3+} -Komplexes unbekannter Zusammensetzung mit dem Liganden bcl.

Das Protonenspektrum zeigt neben den Hauptresonanzen eine Vielzahl kleinerer Nebenpeaks, die auf Grund von Überlagerungen eine sinnvolle Integration der Hauptsignale verhindern. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich hingegen nur die Signale der Hauptverbindung lokalisieren. Die sieben beobachteten Resonanzen deuten auf eine verhältnismäßig hohe Symmetrie im erhaltenen Komplexmolekül hin. Weiterhin lässt sich im Dept135-NMR-

Spektrum nur ein Signal für die C-Atome der CH₂-Gruppen der Brücke ausmachen, was die Anwesenheit einer C₂-Achse im untersuchten Molekül nahelegt. Eine Spiegelebene, wie sie im freien Liganden vorhanden ist, wird jedoch durch die Orientierung der Brücke zerstört, so dass innerhalb eines Cyclohexangrundgerüsts für jedes C-Atom ein eigenes Signal erhalten wird. Eine mögliche Struktur, die zu den erhaltenen Resonanzen passen würde, stellt ein [M₃L]-Komplex dar, in dem die Lu³⁺-Ionen in den side-on Kavitäten der *cis*-Inosit-Einheiten gebunden werden (Abbildung 4.11).

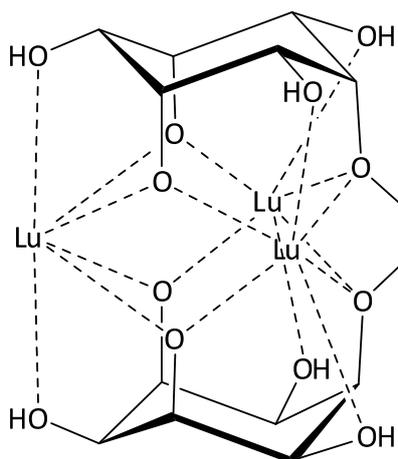


Abbildung 4.11: Strukturvorschlag für einen dreikernigen Lu³⁺-Komplex mit dem Liganden bcl der Zusammensetzung [Lu₃(bclH₆)]³⁺. Mögliche weitere koordinierende Liganden, wie z.B. Wasser wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Gestützt wird dieser Strukturvorschlag von den Ergebnissen einer massenspektrometrischen Analyse obiger Verbindung. Hierbei können sowohl im ESI⁻ als auch im ESI⁺-Spektrum Signale ausfindig gemacht werden, welche sich einem Komplex mit einem Metall-Ligand-Verhältnis von 3 : 1 zuordnen lassen (Abbildung 4.12). Des Weiteren können auch Signale für freie Metallspezies und [M₂L]-Komplexe in den erhaltenen Spektren identifiziert werden, welche entweder als Nebenprodukte vorliegen oder durch Fragmentierung der [M₃L]-Komplexe entstehen.

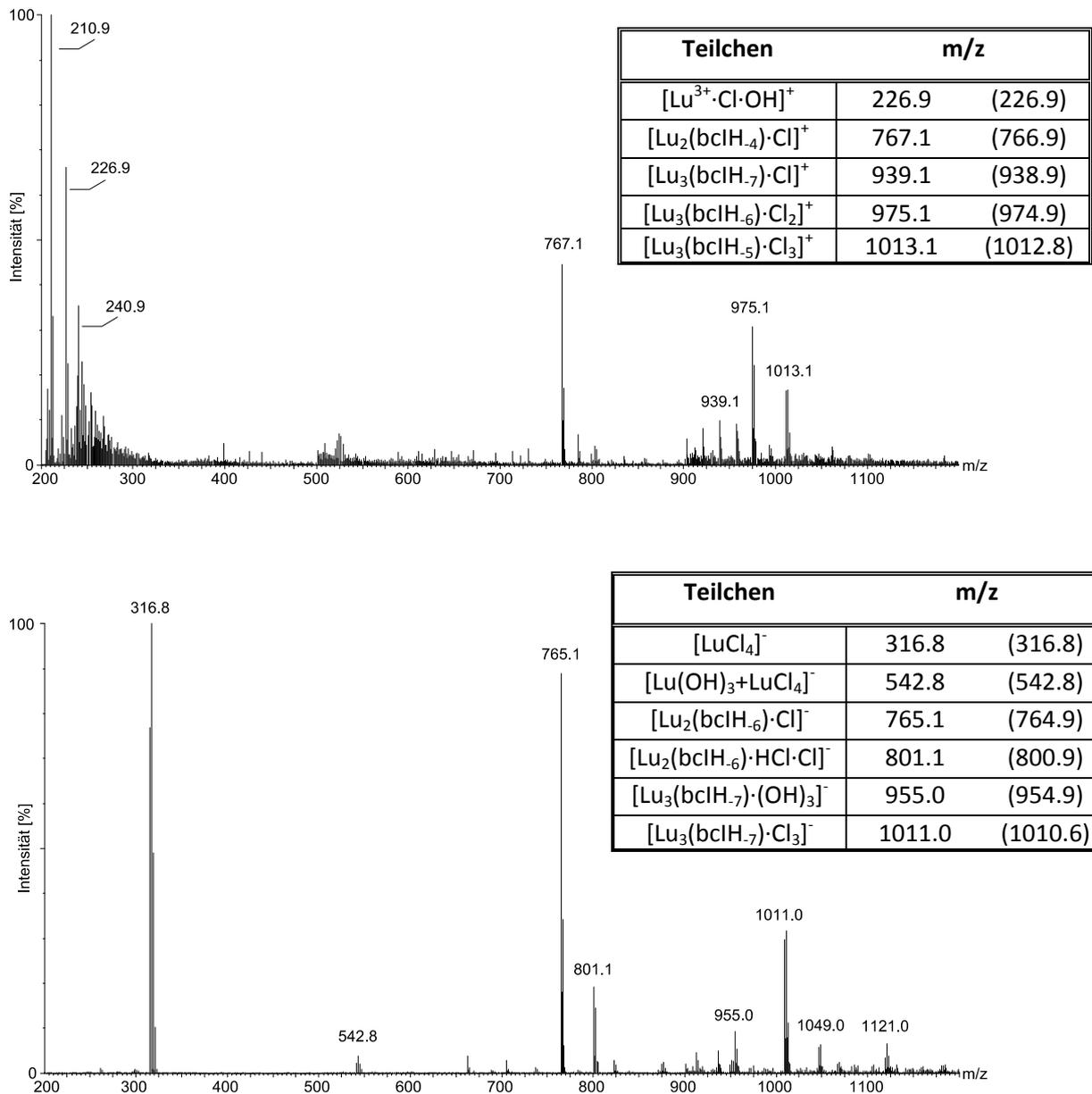


Abbildung 4.12: ESI⁺- und ESI⁻-Massenspektrum eines Lu³⁺-bcl-Komplexes und Zuordnung der detektierten Teilchen (Signal mit dem höchsten Vorkommen). Die theoretisch erwarteten m/z Verhältnisse, berechnet aus den exakten Massen der Elemente, sind in Klammern angegeben.

4.3 Koordinationsverbindungen von Inota

4.3.1 Verbindungen der Struktur $[M^{II}(H_2O)_6][M^{II}(Inota)]_2 \cdot xH_2O$

Durch Umsetzung von Na_3Inota mit den Chloriden der Metallkationen Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} konnten aus wässriger Lösung Feststoffe erhalten werden, welche nach Auflösen in der Hitze innerhalb mehrerer Stunden bis Tage auskristallisierten. Die Zusammensetzung aller so erhaltenen Komplexe beträgt $[M^{II}(H_2O)_6][M^{II}(Inota)]_2 \cdot xH_2O$. Die Strukturen wurden in den trigonalen Raumgruppen $P\bar{3}$ bzw. $R\bar{3}$ gelöst. Mit Ausnahme von Mn^{2+} , war die Qualität der erhaltenen Kristalle für eine röntgenkristallographische Verfeinerung hinreichend. Vergleicht man jedoch die Zellkonstanten aller Kristalle mit Raumgruppe $P\bar{3}$ (Tabelle 4.3), so deutet sich an, dass der Mn^{2+} -Komplex isostrukturell zu den übrigen Strukturen vorliegt.

Tabelle 4.3: Zellkonstanten der Verbindungen der Struktur $[M^{II}(H_2O)_6][M^{II}(Inota)]_2 \cdot xH_2O$.

| M | Raumgruppe | a [Å] | b [Å] | c [Å] | α [°] | β [°] | γ [°] |
|-----------|------------|-------------|-------------|------------|--------------|-------------|--------------|
| Mn^{2+} | $P\bar{3}$ | 11.3794(4) | 11.3794(4) | 7.5631(3) | 90 | 90 | 120 |
| Fe^{2+} | $P\bar{3}$ | 11.3401(14) | 11.3401(14) | 7.5809(10) | 90 | 90 | 120 |
| Co^{2+} | $R\bar{3}$ | 10.7968(6) | 10.7968(6) | 26.977(2) | 90 | 90 | 120 |
| Ni^{2+} | $P\bar{3}$ | 11.282(3) | 11.282(3) | 7.674(3) | 90 | 90 | 120 |
| Cu^{2+} | $P\bar{3}$ | 11.165(3) | 11.165(3) | 7.5697(19) | 90 | 90 | 120 |
| Zn^{2+} | $P\bar{3}$ | 11.2041(4) | 11.2041(4) | 7.5840(3) | 90 | 90 | 120 |

Mit Hilfe des empirischen bond-valence Konzeptes^[97] wurde anhand der beobachteten Bindungslängen zu den koordinierenden Sauerstofffunktionen zudem überprüft, ob ein Übergang des oxidationsempfindlichen Fe^{2+} zum stabileren Fe^{3+} stattgefunden hat. Die berechnete Summe beträgt sowohl im Aqua-Kation als auch im anionischen Molekülteil 2.1. Des Weiteren wird diese Berechnung durch die Ladungsbilanz der beobachteten Struktur gestützt. Somit erfolgte keine Oxidation und beide Eisenionen liegen in der Oxidationsstufe +II vor. Abbildung 4.13 zeigt am Beispiel der Struktur $[Zn(H_2O)_6][Zn(Inota)]_2 \cdot 0.5H_2O$ die Bindungsverhältnisse im anionischen Molekülkomplex.

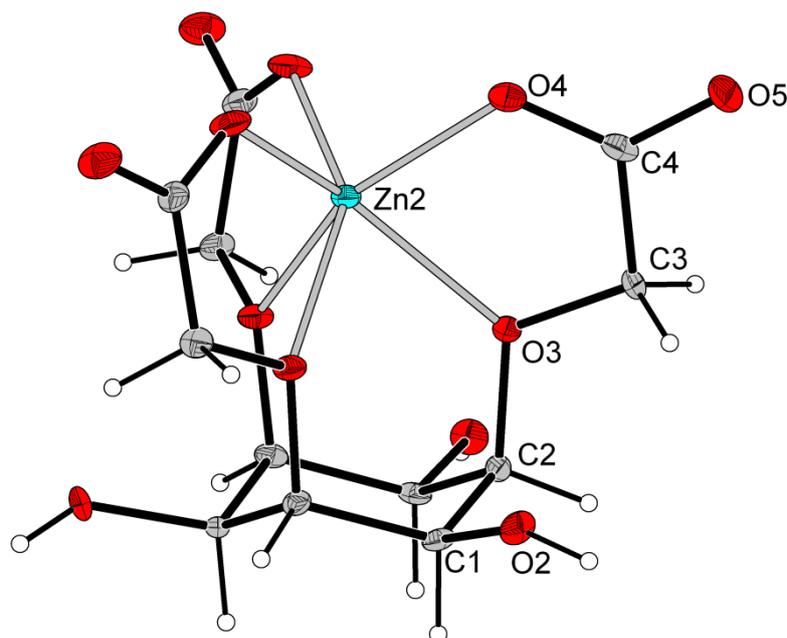


Abbildung 4.13: Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(\text{Inota})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ als ORTEP-Darstellung. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Radius der Wasserstoffatome wurde fest vorgegeben. Das Gegenion sowie Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

Die Komplexierung der eingesetzten Metallkationen durch Inota erfolgt über die triaxiale Koordinationsnische, welche von den Ethersauerstoffen des Liganden aufgespannt wird. Auf Grund der durchgeführten Derivatisierung sind die beiden möglichen Sesselkonformationen des *cis*-Inosit-Grundkörpers nicht mehr energetisch äquivalent. Das Konformergleichgewicht liegt in wässriger Lösung vollständig auf der Seite derjenigen Konformation, bei der die Essigsäuresubstituenten äquatorial orientiert sind. Die Anwesenheit der verwendeten Metallkationen führt auf Grund von starken Entropieeffekten zu einem Umklappen der Sesselkonformation. Durch die Komplexierung eines Metallkations in dieser triaxialen Koordinationslücke bilden sich neben den drei Chelatsechsringen auf Grund zusätzlicher Koordination der Carboxylatgruppen drei weitere Chelatfünfringe aus.

Die Koordination der Metallionen erfolgt hierbei nicht in einer klassischen oktaedrischen Umgebung. Daher werden zur Beurteilung der aufgespannten Koordinationspolyeder die Twistwinkel der von den Sauerstoffatomen $\text{O}_{\text{Carboxyl}}$ bzw. O_{Ether} gebildeten Dreiecksflächen sowie die Längen dieser Dreiecksseiten ($s_{\text{OCarboxyl}}$ und s_{OEther}) und der Abstand der Dreiecksschwerpunkte zueinander (h) herangezogen (Abbildung 4.14).

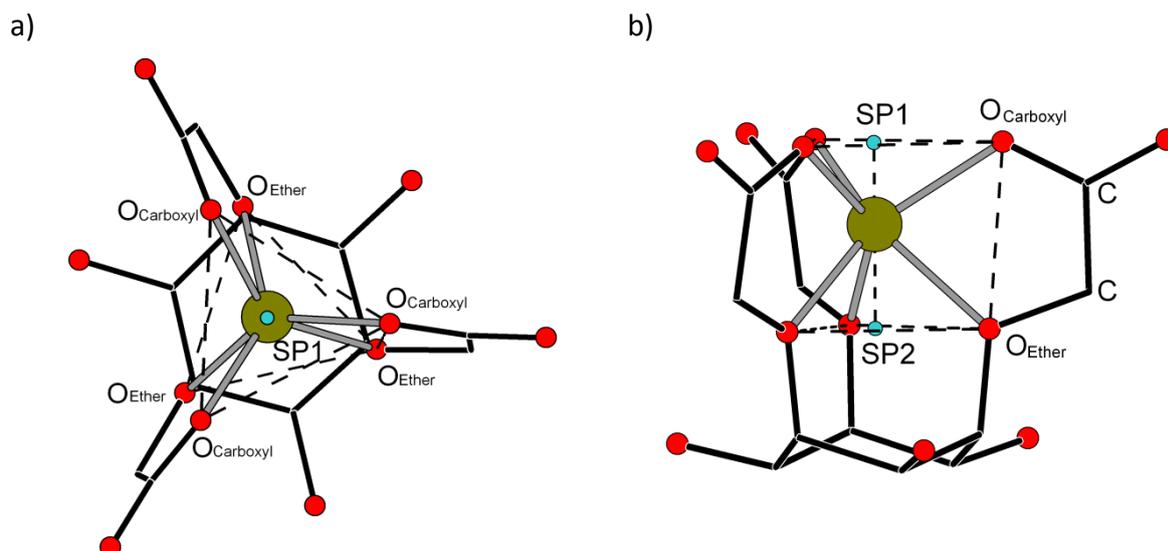


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der Koordinationsverhältnisse des Strukturtyps $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][M^{II}(\text{Inota})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, am Beispiel von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{Inota})_2] \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, a) von oben, b) seitlich.

Die Zahlenwerte für die erhaltenen Kristalle sind zusammen mit den Ionenradien nach Shannon^[98] und weiterer ausgewählter Winkel und Abstände in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Für die Metallkationen Fe^{2+} (d^6 -System) und Co^{2+} (d^7 -System) ist auf Grund der beobachteten Bindungslängen sowie der geringen Ligandenfeldaufspaltung der Sauerstoffdonoren davon auszugehen, dass jeweils eine high-spin Elektronenkonfiguration vorliegt.

Tabelle 4.4: Twistwinkel $[\circ]$, Ionenradien der Metalle^[98] $[\text{\AA}]$ sowie ausgewählte Abstände und Winkel der Kristallstrukturen $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][M^{II}(\text{Inota})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

| M | $\phi_{\text{Twist}} [\circ]$ | $r_{\text{Ionen}}^{[98]} [\text{\AA}]$ | h [\AA] | $s_{\text{OEther}} [\text{\AA}]$ | $s_{\text{OCarboxyl}} [\text{\AA}]$ | $\text{O}_{\text{Carboxyl}} - \text{O}_{\text{Ether}} [\text{\AA}]$ | $\text{O}_{\text{Ether}} - \text{C} - \text{C} [\circ]$ |
|------------------|-------------------------------|--|-----------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| Fe^{2+} | 14.5 | 0.92 (hs) | 2.546 | 2.812 | 3.040 | 2.585 | 108.8 |
| Co^{2+} | 4.2 | 0.885 (hs) | 2.568 | 2.774 | 2.898 | 2.572 | 107.9 |
| Ni^{2+} | 34.5 | 0.83 | 2.453 | 2.821 | 2.933 | 2.644 | 109.9 |
| Cu^{2+} | 23.8 | 0.87 | 2.503 | 2.783 | 2.923 | 2.595 | 109.3 |
| Zn^{2+} | 18.9 | 0.88 | 2.538 | 2.779 | 2.973 | 2.598 | 108.6 |

Betrachtet man die Twistwinkel der erhaltenen Strukturen, so wird deutlich, dass die Kationen in einer verzerrt trigonal-prismatischen Koordination komplexiert werden. Dabei wird mit Ausnahme von Co^{2+} eine Abnahme des Twistwinkels mit zunehmendem Ionenradius beobachtet. Auf Grund der rigiden Gestalt des Liganden gelingt es den koordinierenden Essigsäureresten nur bei ausreichend kleinen Kationen, der sterisch ungünstigen trigonal prisma-

tischen Anordnung entgegenzuwirken. Eine Verzerrung bis hin zu einer idealen oktaedrischen Koordinationsgeometrie ist jedoch auf Grund der Essigsäuresubstituenten nicht möglich. Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ zeigt mit einem Twistwinkel von 34.5° die stärkste Neigung in Richtung einer oktaedrischen Umgebung und den größten Abstand zwischen den koordinierenden Sauerstoffatomen eines Essigsäuresubstituenten. Ein Vergleich der Seitenlängen der von den Sauerstoffdonoren aufgespannten Dreiecksflächen sowie die Höhen der Prismen untermauern die starre Gestalt des Grundgerüsts und belegen, dass die Anpassung an die gegebenen Verhältnisse vorwiegend über die Essigsäuregruppen erfolgt.

Stellt man zudem die Ligandenfelder beider idealer Koordinationsgeometrien den beobachteten Twistwinkeln gegenüber, so zeigt sich, dass der Grad der Verzerrung mit dem Gewinn an Ligandenfeldstabilisierungsenergie^[99] korreliert ist (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Gegenüberstellung der relativen Ligandenfeldstabilisierungsenergien der zweiwertigen Kationen M^{2+} in Abhängigkeit von der Koordinationsgeometrie (ideale Polyeder) und der in der im Strukturtyp $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^{\text{II}}(\text{Inota})]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ beobachteten Twistwinkel $[\circ]$.

| M | d-Elektronen | LFSE _{Oktaeder} | LFSE _{trig. Prisma} | ΔLFSE | $\phi_{\text{Twist}} [\circ]$ |
|------------------|-------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| Fe^{2+} | d^6 (high-spin) | -4 | -5.84 | +1.84 | 14.5 |
| Co^{2+} | d^7 (high-spin) | -8 | -11.68 | +3.68 | 4.2 |
| Ni^{2+} | d^8 | -12 | -10.72 | -1.28 | 34.5 |
| Cu^{2+} | d^9 | -6 | -5.36 | -0.64 | 23.8 |
| Zn^{2+} | d^{10} | 0 | 0 | 0 | 18.9 |

Die Struktur $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ besitzt als d^8 -System eine Elektronenkonfiguration, welche die größte Stabilisierung in einer oktaedrischen Umgebung erfährt. Auf Grund der Gestalt des Liganden ist die Ausbildung einer idealen oktaedrischen Koordination jedoch nicht möglich. In d^6 - bzw. d^7 -Systemen mit high-spin Elektronenkonfiguration ist der Gewinn an Ligandenfeldstabilisierungsenergie in einer trigonal-prismatischen Umgebung größer als in einer oktaedrisch koordinierten Umgebung. Auf Grund der starken Vororientierung des Liganden Inota sollte daher in der Struktur $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ eine ideale trigonal-prismatische Koordination des Zentralions erfolgen. Die geringfügige Abweichung von der idealen Gestalt resultiert möglicherweise aus einer elektrostatischen Abstoßung der komplexierenden Sauerstoffdonoren $\text{O}_{\text{Carboxyl}}$ innerhalb der Dreiecksebene sowie zu den Ethersauerstoffen O_{Ether} . Beide Abstände sind im Vergleich zu den übrigen Verbindungen in

der Struktur $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{Inota})_2] \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ minimal (Tabelle 4.4). Das Zn^{2+} -Kation besitzt nur vollbesetzte d-Orbitale und erfährt daher in keinem Ligandenfeld eine Stabilisierung. Die ausgebildete Komplexgeometrie sollte deshalb vor allem von der Struktur des Liganden und der Größe des Zentralions bestimmt werden.

Tabelle 4.6 gibt einen Überblick über die beobachteten M-O-Bindungsabstände. Auf Grund der im anionischen Komplextteil vorliegenden C_3 -Symmetrie sind entsprechende Bindungsabstände und Winkel, die sich durch die C_3 -Achse ineinander überführen lassen, gleich groß. Die Bindungslängen der Metallkationen zu den koordinierenden Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppe ($\text{M-O}_{\text{Carboxyl}}$) sind im Durchschnitt um 0.1 Å kürzer als die entsprechenden Bindungslängen zu den koordinierenden Ethersauerstoffen ($\text{M-O}_{\text{Ether}}$), was im Einklang mit literaturbekannten Abständen steht; alle Bindungslängen sind jedoch im Vergleich zur Literatur leicht verkürzt (max. 3 % für $\text{M-O}_{\text{Carboxyl}}$ und max. 5 % für $\text{M-O}_{\text{Ether}}$).^[100]

Tabelle 4.6: Ausgewählte M-O-Bindungslängen [Å] der Kristallstrukturen $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^{\text{II}}(\text{Inota})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

| M | M-O _{Carboxyl} | | M-O _{Ether} | |
|------------------|-------------------------|------------|----------------------|------------|
| Fe ²⁺ | 2.081(3) | Fe(2)-O(4) | 2.162(3) | Fe(2)-O(1) |
| Co ²⁺ | 2.053(2) | Co(2)-O(4) | 2.113(2) | Co(2)-O(1) |
| Ni ²⁺ | 2.023(2) | Ni(2)-O(1) | 2.113(2) | Ni(2)-O(2) |
| Cu ²⁺ | 2.022(2) | Cu(2)-O(2) | 2.124(2) | Cu(2)-O(1) |
| Zn ²⁺ | 2.016(3) | Zn(2)-O(4) | 2.183(3) | Zn(2)-O(3) |

Bemerkenswert ist zudem die Tatsache, dass bei den vorliegenden Verbindungen scheinbar keine Jahn-Teller-Verzerrung zu beobachten ist. Für Cu^{2+} , als d^9 -System, ist sowohl im oktaedrischen (O_h) als auch im trigonal-prismatischen (D_{3h}) Ligandenfeld auf Grund der Orbitalentartung ein offensichtlicher Effekt zu erwarten. Der beobachtete Twistwinkel von 23.8° zeigt eine deutliche Verzerrung des trigonal-prismatischen Ligandenfeldes, was eine Symmetrierniedrigung zur Punktgruppe D_3 zur Folge hat. Wie ein Vergleich der Charaktertafeln jedoch zeigt, erfolgt die gleiche Entartung der d-Orbitale wie im regulären prismatischen Ligandenfeld (Abbildung 4.15).

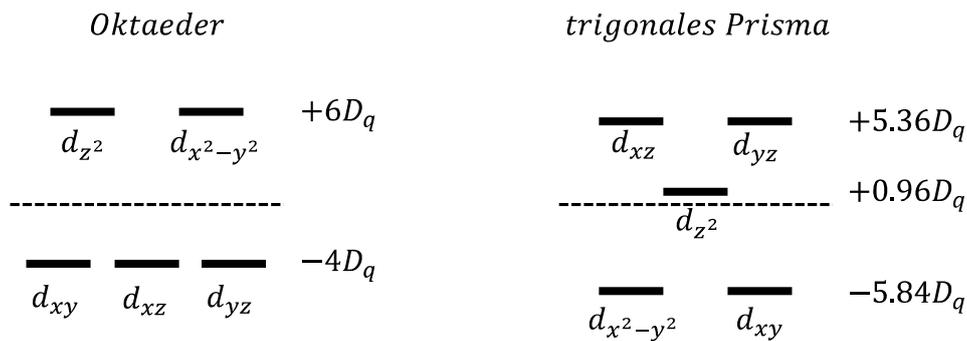


Abbildung 4.15: Aufspaltungsmuster im oktaedrischen und im trigonal-prismatischen Ligandenfeld.

Auf Grund der Entartung der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale ist auch hier mit einer Jahn-Teller-Verzerrung zu rechnen. Wie bereits mit einigen Strukturen^[101; 102; 103] belegt werden konnte, kann eine solche Verzerrung auch eine gewisse Dynamik zeigen. Auf Grund regelmäßiger Bewegungen oszilliert die Struktur zwischen den möglichen Verzerrungszuständen. Erfolgt diese Oszillation schneller als die Analyse der Substanz, so resultiert eine scheinbar unverzerrte Struktur (dynamischer Jahn-Teller-Effekt). Durch Verringerung der Messtemperatur kann die Bewegung so weit verlangsamt werden, dass verzerrte Strukturen „eingefroren“ werden können. Die vorliegende Verbindung wurde bei einer Temperatur von -120 °C untersucht. Dies scheint für diesen Effekt noch nicht ausreichend zu sein. Allerdings zeigen die Schwingungsellipsoide der koordinierenden O-Atome der ORTEP-Darstellung der Struktur $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{Inota})_2] \cdot 0.60\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zu den übrigen isostrukturellen Verbindungen keine bedeutenden Deformationen, die auf einen ausgeprägten dynamischen Jahn-Teller-Effekt hindeuten würden. Bei der Untersuchung in Lösung wurde zudem entgegen der Irving-Williams-Stabilitätsreihe für diesen Cu^{2+} -Komplex die geringste Stabilitätskonstante bestimmt. Auf Grund dieser Beobachtungen ist anzunehmen, dass ein mutmaßlich vorhandener Jahn-Teller-Effekt gering ausfällt.

Die Untersuchung der Komplexbildung mit den verwandten Liganden *cis*-Inosit (ino) und tmci wurde ebenfalls im AK Hegetschweiler durchgeführt. B. Kutzky gelang dabei unter anderem die Züchtung von Einkristallen der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{ino})(\text{inoH}_{-1})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Co}(\text{tmci})_2](\text{NO}_3)_2$.^[40] Jeweils zwei der verwendeten Liganden koordinieren mit den axialständigen Hydroxydonoren facial an das Metallion unter Ausbildung von $[\text{ML}_2]$ -Strukturen. Im Fall von $[\text{Ni}(\text{taci})(\text{ino})]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erfolgt die Komplexbildung des Ni^{2+} -Ions durch einen gemischten Satz der Liganden taci und ino. Taci koordiniert dabei

über die nukleophileren Stickstoffdonoren. Abbildung 4.16 zeigt schematisch die Bindungsverhältnisse dieser Strukturen.

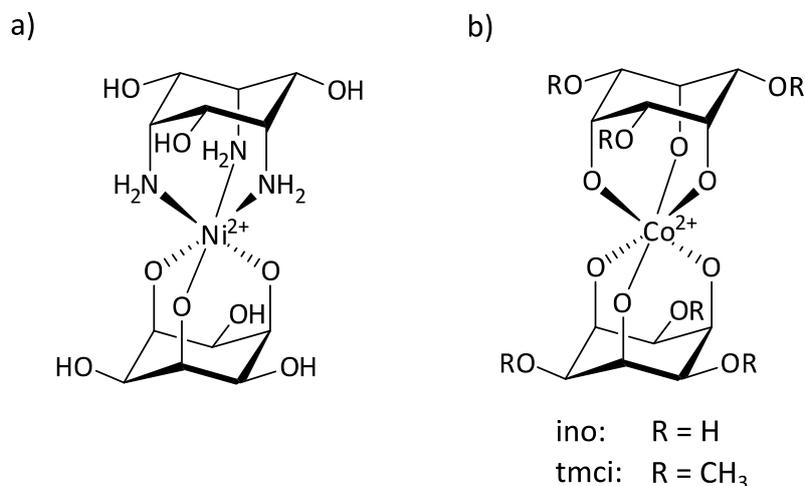


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in den Verbindungen a) [Ni(taci)(ino)]CO₃ · 3H₂O und b) [Co(ino)(inoH₋₁)]NO₃ · 2H₂O und [Co(tmci)₂](NO₃)₂.^[40]

Ausgewählte Parameter dieser Verbindungen sind zusammen mit den entsprechenden Werten der Strukturen [Co(H₂O)₆][Co(Inota)]₂ · 0.75H₂O und [Ni(H₂O)₆][Ni(Inota)]₂ · 0.75H₂O in Tabelle 4.7 aufgeführt.

Tabelle 4.7: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] sowie beobachtete Twist- und Aufweitungswinkel[°] der aufgeführten Strukturen.

| Verbindung | ϕ_{Twist} [°] | $\phi_{\text{Aufweitung}}$ [°] | M-O Abstände [Å] | |
|---|---------------------------|--|--|--|
| [Co(ino)(inoH ₋₁)]NO ₃ · 2H ₂ O ^[40] | 60 (gemittelt) | 99.9 O(1)-O(2)-O(3) 96.8 O(7)-O(8)-O(9) | 1.987(3) 2.085(3) 2.155(4) 2.030(3) | Co(1)-O(1) Co(1)-O(2) Co(1)-O(8) Co(1)-O(3) Co(1)-O(7) Co(1)-O(9) |
| [Co(tmci) ₂](NO ₃) ₂ ^[40] | 60 | 96.2 (gemittelt) | 2.1411(15) 2.0644(15) 2.0420(14) | Co(1)-O(1) Co(1)-O(2) Co(1)-O(3) |
| [Ni(taci)(ino)]CO ₃ · 3H ₂ O ^[40] | 61.2 (gemittelt) | 96.9 (gemittelt) | 2.090(2) 2.099(2) 2.109(3) | Ni(1)-O(13) Ni(1)-O(15) Ni(1)-O(11) |
| [Co(H ₂ O) ₆][Co(Inota)] ₂ · 0.75H ₂ O | 4.2 | 95.1 | 2.113 | Co(2)-O(1) |
| [Ni(H ₂ O) ₆][Ni(Inota)] ₂ · 0.75H ₂ O | 34.5 | 95.9 | 2.113 | Ni(2)-O(2) |

Im Vergleich zu den Komplexen des Liganden Inota kristallisieren die von B. Kutzky synthetisierten Verbindungen alle in einer (nahezu) perfekten oktaedrischen Umgebung. Die Koordi-

nationsgeometrie wird im Falle von Inota, wie vermutet, stark von den Essigsäuresubstituenten beeinflusst. Die Aufweitungswinkel φ der Inota-Strukturen unterscheiden sich jedoch nur schwach von den Komplexen der Liganden ino und tmci. Sie sind im Vergleich um ca. 1° kleiner als in den Vergleichsstrukturen. Die Metallkationen scheinen aus der triaxialen Kavität leicht herausgerückt vorzuliegen. Ein Vergleich der Bindungslängen der Inota-Strukturen mit den entsprechenden ino- und tmci-Verbindungen untermauern diese Annahme.

Die erhaltenen Komplexstrukturen des Typs $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][M^{II}(\text{Inota})]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ kristallisieren mit einem Hexaaquaion des jeweils eingesetzten Übergangsmetalle als Gegenion. Die Wasserliganden nehmen in allen Strukturen den größtmöglichen Abstand zueinander ein und liegen daher in einer perfekten oktaedrischen Koordinationsgeometrie vor. Des Weiteren sind sie an der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zum anionischen Komplexteil beteiligt und fungieren je nach Struktur sowohl als H-Akzeptor als auch als H-Donor. In der Struktur $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ sind die Wasserliganden des Hexaaquaions fehlgeordnet, wodurch es nicht möglich war, die zugehörigen Wasserstoffatome zu lokalisieren. Daher konnten auch Wasserstoffbrückenbindungen zu oder von den Wasserliganden weg nicht eindeutig identifiziert werden. Die beobachteten O-O-Abstände deuten aber auch hier auf die Ausbildung solcher Bindungen hin. Trotz gleicher Zusammensetzung der Verbindungen, unterscheiden sich die erhaltenen Strukturen in der Art und Anzahl der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen. In den Komplexen $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.60\text{H}_2\text{O}$ wird jedes Hexaaquaion von zwölf $[M^{II}(\text{Inota})]^-$ -Einheiten, die in zwei Schichten oberhalb und unterhalb des Gegenions angeordnet sind, umgeben. In jeder Schicht liegen die Komplexe alternierend vor, die Cyclohexangrundgerüste von Inota zeigen jeweils nach oben und nach unten. In diesen Strukturen werden zwei Arten von Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet. Zum einen fungieren die Wasserliganden als H-Donoren. Die entsprechenden Akzeptoren stellen die äquatorialen freien Hydroxyfunktionen dar. Diese Wasserstoffbrücken werden von allen sechs Wasserliganden eines Hexaaquaions abwechselnd zur oberen und unteren Komplexschicht ausgebildet. Zum anderen erfolgt eine direkte Verknüpfung paarweise zwischen dem Carbonylsauerstoff der Essigsäuresubstituenten und den äquatorialen Alkoholdonoren eines weiteren anionischen Komplexmoleküls. Eine Vernetzung einer Inota-Einheit findet somit zu drei weiteren Einheiten statt. Diese Art der Wasserstoffbrückenbindung findet sich zudem auch in der Struktur $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$. Tabelle 4.8 fasst die beobachteten H-Brücken dieser drei

Komplexe zusammen, welche in Abbildung 4.17 am Beispiel der Verbindung $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ graphisch dargestellt sind.

Tabelle 4.8: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen $\text{O}_{\text{D}(\text{onor})}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}(\text{kzeptor})}$ in den Strukturen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.60\text{H}_2\text{O}$ gemessen in DIAMOND.^[62]

| | $\text{O}_{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$ | $\text{O}_{\text{D}}-\text{H}$ | $\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$ | $\text{O}_{\text{D}}-\text{O}_{\text{A}}$ | $\text{O}_{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$ |
|------------------|---|--------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| Fe^{2+} | $\text{O}(2)-(\text{H}_2\text{O})\cdots\text{O}(3)$ | 0.7773 | 1.9367 | 2.6947 | 164.868 |
| Ni^{2+} | $\text{O}(4)-\text{H}(4)\cdots\text{O}(3)$ | 0.8253 | 1.9693 | 2.7333 | 153.596 |
| | $\text{O}(1\text{W})-\text{H}(1\text{WB})\cdots\text{O}(4)$ | 0.9035 | 1.8886 | 2.7918 | 178.316 |
| Cu^{2+} | $\text{O}(4)-\text{H}(4)\cdots\text{O}(3)$ | 0.8158 | 1.8899 | 2.6711 | 159.975 |
| | $\text{O}(5)-\text{H}(5\text{A})\cdots\text{O}(4)$ | 0.8587 | 1.9055 | 2.7594 | 172.662 |

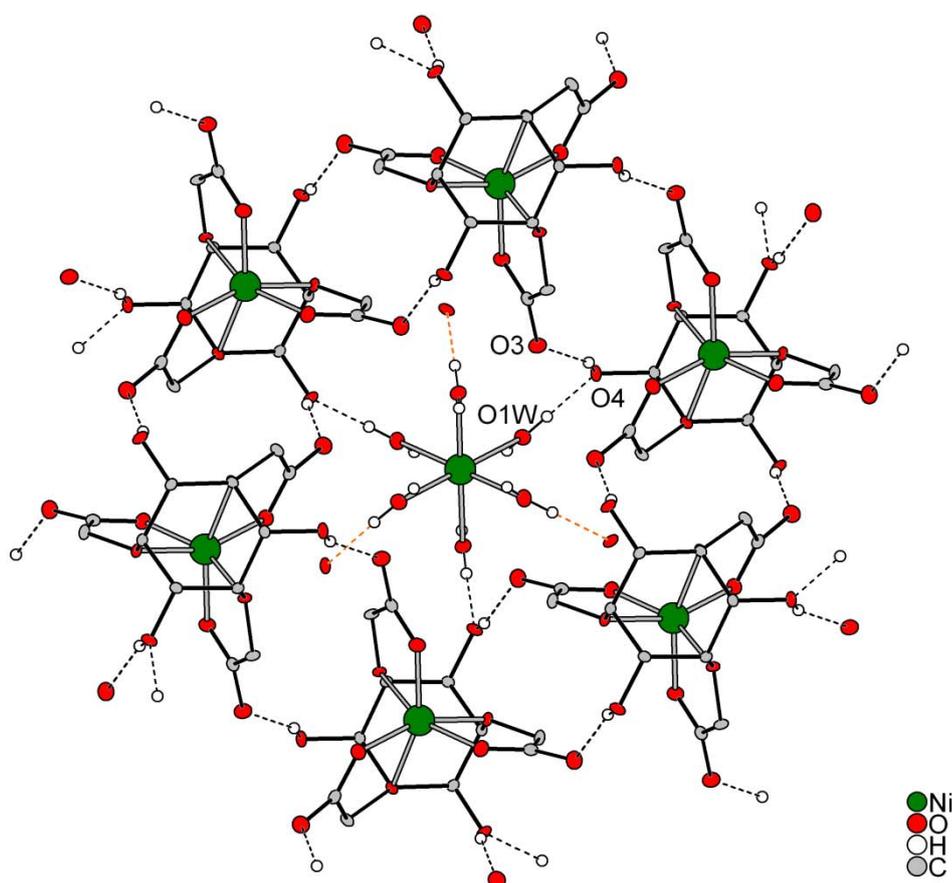


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Verknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$. Zur besseren Übersicht wurden CH-Protonen nicht dargestellt und die Wasserstoffbrückenbindungen nur zur oberen Schicht der $[\text{Ni}(\text{Inota})]$ -Komplexe abgebildet. Die ausgebildeten H-Brücken zur unteren Schicht sind orangefarbig angedeutet.

In der Verbindung $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.50\text{H}_2\text{O}$ sind die Hexaaquaionen an insgesamt zwölf Wasserstoffbrücken zu den umgebenden Komplexmolekülen beteiligt. Jedoch fehlen die vernetzenden Wasserstoffbrücken zwischen den $[\text{Zn}(\text{Inota})]^-$ -Einheiten. Diese werden durch Brücken zwischen den Carbonylsauerstoffen und den Wasserliganden der Gegenionen ersetzt. Jedes Wassermolekül wirkt somit sowohl als Protonendonator als auch als -akzeptor und stabilisiert die Struktur daher durch eine indirekte Vernetzung über die Wassermoleküle. Tabelle 4.9 fasst die Winkel und Abstände der beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen zusammen, welche in Abbildung 4.18 graphisch dargestellt sind.

Tabelle 4.9: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen $\text{O}_{\text{D}(\text{onor})}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}(\text{kzeptor})}$ in der Kristallstruktur $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.50\text{H}_2\text{O}$ gemessen in DIAMOND. ^[62]

| | $\text{O}_{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$ | $\text{O}_{\text{D}}-\text{H}$ | $\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$ | $\text{O}_{\text{D}}-\text{O}_{\text{A}}$ | $\text{O}_{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$ |
|------------------|--|--------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| Zn^{2+} | $\text{O}(2)-\text{H}(2\text{O})\cdots\text{O}(1\text{W})$ | 0.8398 | 1.9852 | 2.7706 | 155.325 |
| | $\text{O}(1\text{W})-(1\text{A})\cdots\text{O}(5)$ | 0.8506 | 1.9646 | 2.8096 | 172.186 |

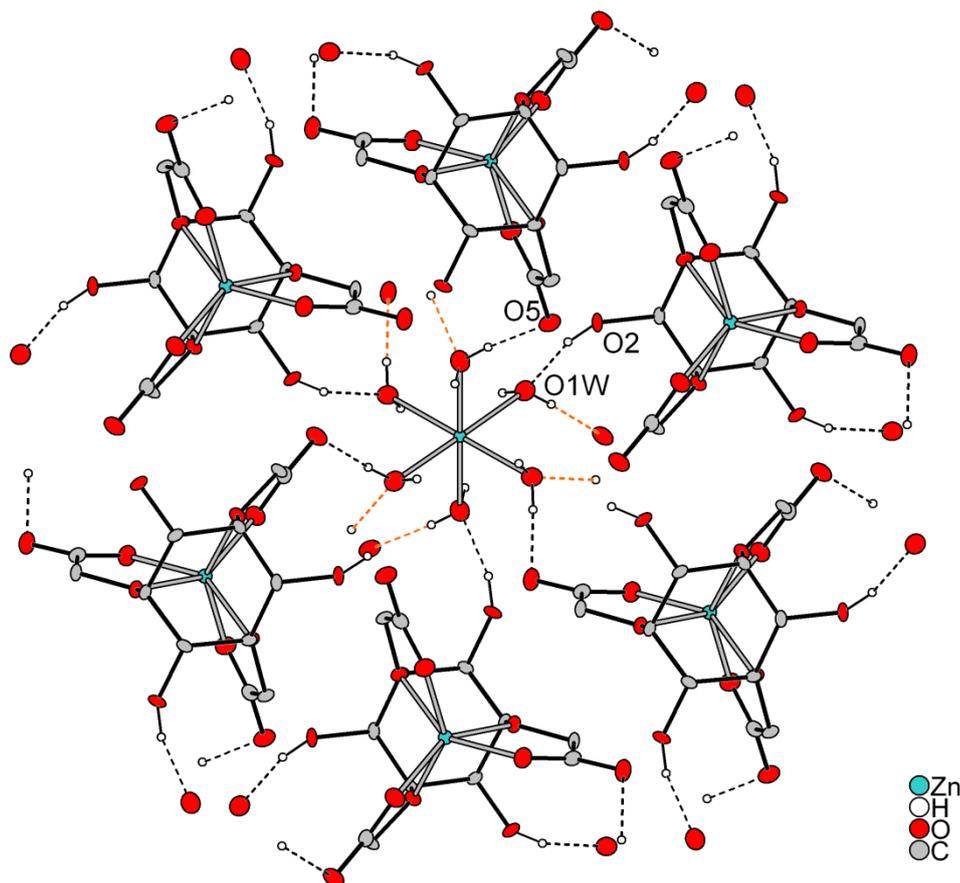


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung der Verknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.50\text{H}_2\text{O}$. Zur besseren Übersicht wurden CH-Protonen nicht dargestellt und die Wasserstoffbrückenbindungen nur zur oberen Schicht der $[\text{Zn}(\text{Inota})]^-$ -Komplexe abgebildet. Die ausgebildeten H-Brücken zur unteren Schicht sind orangefarbig angedeutet.

Eine weitere Art von Wasserstoffbrückenbindungen ist in der Struktur $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ realisiert. Anders als in den übrigen Verbindungen ist das Hexaaquacobalt(II)ion nur von acht $[\text{Co}(\text{Inota})]^-$ -Einheiten umgeben. Jeweils drei Einheiten ordnen sich in Schichten über und unterhalb des Gegenions an, dabei sind die Schichten um 60° gegeneinander verdreht, so dass die Inota-Komplexe alternierend positioniert und die Cyclohexanringgerüste zur Mitte hin angeordnet vorliegen. Zwei weitere Einheiten befinden sich genau ober- und unterhalb des Gegenions und können so zusätzlich jeweils drei Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen und den komplexgebundenen Carboxylatfunktionen ausbilden. Des Weiteren werden auch hier weitere Brücken zwischen den Alkoholgruppen und den Carbonylsauerstoffen einer weiteren Inota-Einheit und zwischen den Wasserliganden und den Alkoholen beobachtet. Durch diese Anordnung bilden sich unter Beteiligung aller unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen achteckige Ringe aus. In Abbildung 4.19 sind die verschiedenen Wasserstoffbrücken farblich hervorgehoben, welche in Tabelle 4.10 zusammengefasst wurden. Zur besseren Übersicht wurde jeweils ein Komplexmolekül der beiden Ringebenen nicht dargestellt.

Tabelle 4.10: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen $\text{O}_{\text{D}(\text{onor})}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}(\text{kzeptor})}$ in der Kristallstruktur $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ gemessen in DIAMOND. ^[62]

| | $\text{O}_{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$ | $\text{O}_{\text{D}}-\text{H}$ | $\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$ | $\text{O}_{\text{D}}-\text{O}_{\text{A}}$ | $\text{O}_{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{A}}$ |
|------------------|---|--------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| Co^{2+} | $\text{O}(1\text{W})-\text{H}(1\text{WA})\cdots\text{O}(4)$ | 0.9346 | 1.7965 | 2.7171 | 167.752 |
| | $\text{O}(1\text{W})-\text{H}(1\text{WB})\cdots\text{O}(2)$ | 0.7887 | 1.9963 | 2.7554 | 161.413 |
| | $\text{O}(2)-\text{H}(2\text{O})\cdots\text{O}(3)$ | 0.7139 | 2.0256 | 2.7173 | 163.364 |

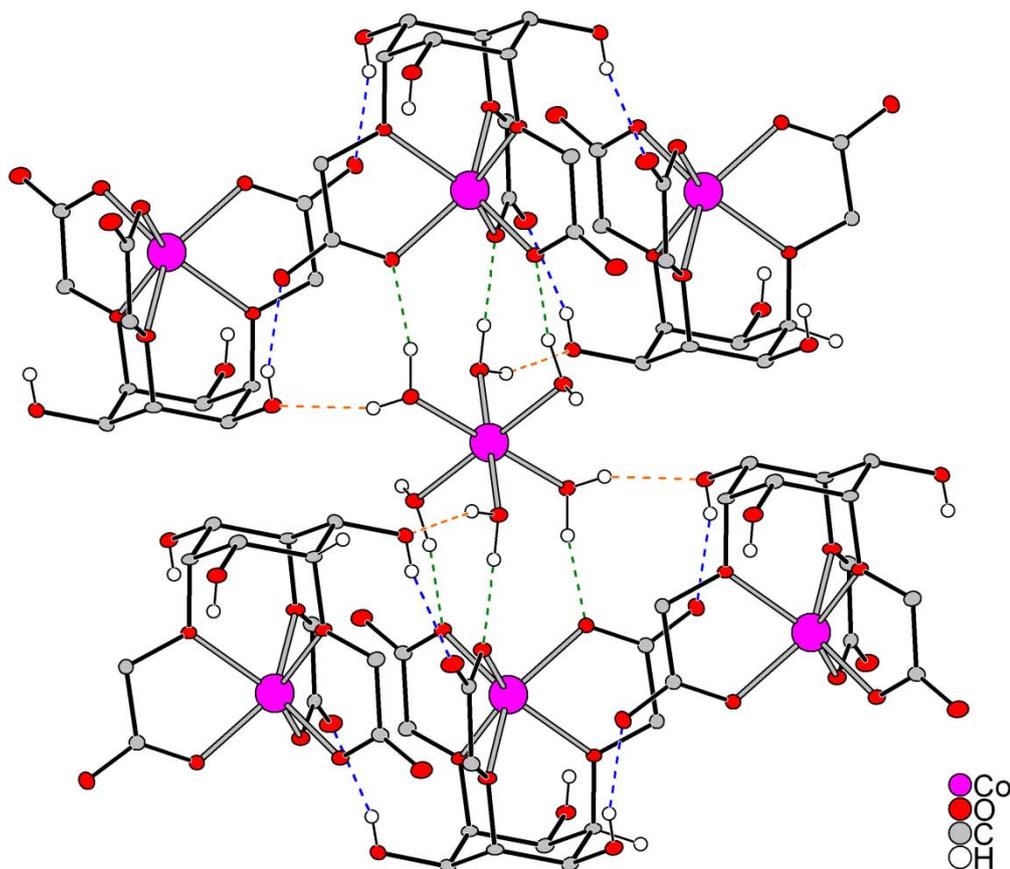


Abbildung 4.19: Schematische Darstellung der Verknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$. Zur besseren Übersicht wurden CH-Protonen und zwei $[\text{Co}(\text{Inota})]^-$ -Einheiten nicht dargestellt. Zudem sind die unterschiedlichen Arten der Wasserstoffbrückenbindungen farbig markiert.

4.3.2 Die Verbindung $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{Nd}_{18}(\text{InotaH}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 93\text{H}_2\text{O}$

Die Umsetzung einer wässrigen Lösung des Liganden Inota mit 1.5 Äquivalenten $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lieferte eine violette Lösung, aus der nach Zugabe von Triethylamin bis zur basischen Reaktion innerhalb einiger Wochen durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels blassviolette Kristalle erhalten werden konnten. Die Charakterisierung dieser Einkristalle erfolgte mittels Röntgenstrukturanalyse. Die Struktur wurde in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ gelöst und besitzt die Zusammensetzung $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{Nd}_{18}(\text{InotaH}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 93\text{H}_2\text{O}$. Die räumliche Anordnung dieses Komplexes ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Dabei bildet ein Vielfaches des ursprünglich eingesetzten Metall-Ligand-Verhältnisses von 3 : 2, nämlich 18 Nd^{3+} -Kationen und 12 Inota-Einheiten, ein inversionssymmetrisches Ringsystem aus. Die da-

raus resultierenden Hohlräume der in der Einheitszelle enthaltenen vier Komplexmoleküle nehmen mit 15813 \AA^3 knapp die Hälfte der räumlichen Ausdehnung ($V = 33796 \text{ \AA}^3$) der gesamten Einheitszelle ein und sind jeweils mit 93 Molekülen Kristallwasser gefüllt. Da dieses Kristallwasser jedoch eine starke Fehlordnung aufweist, musste die Verfeinerung der Struktur mit einem korrigierten Datensatz abgeschlossen werden. Dazu wurde mit Hilfe der SQUEEZE-Funktion^[92] des PLATON-Programmes^[93; 94] die Elektronendichte der Lösungsmittelmoleküle ermittelt und herausgerechnet ($R_1 = 5.38 \%$, $wR_2 = 15.59 \%$). Des Weiteren weist die Ladungsbilanz der Verbindung darauf hin, dass die Deprotonierung der Inota-Einheiten nicht vollständig erfolgte. Die Lokalisierung der Protonen der verbleibenden nicht-deprotonierten Hydroxyfunktionen nahe dem Nd^{3+} -Kationen sowie der Protonen zusätzlich koordinierender Wasserliganden war jedoch nicht möglich.

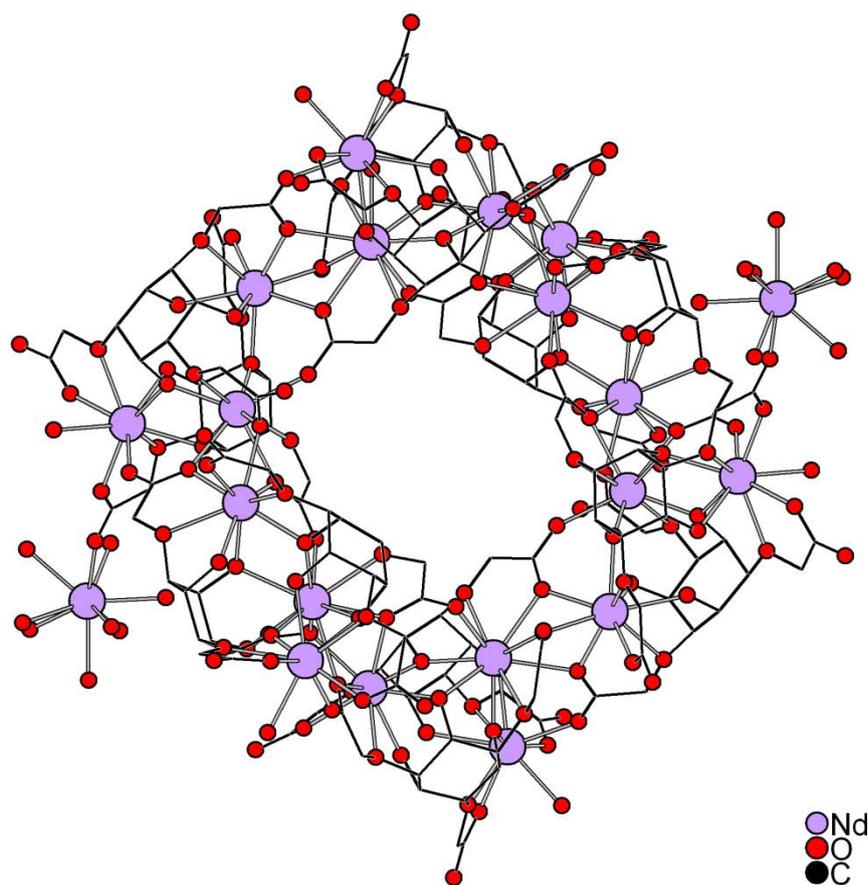
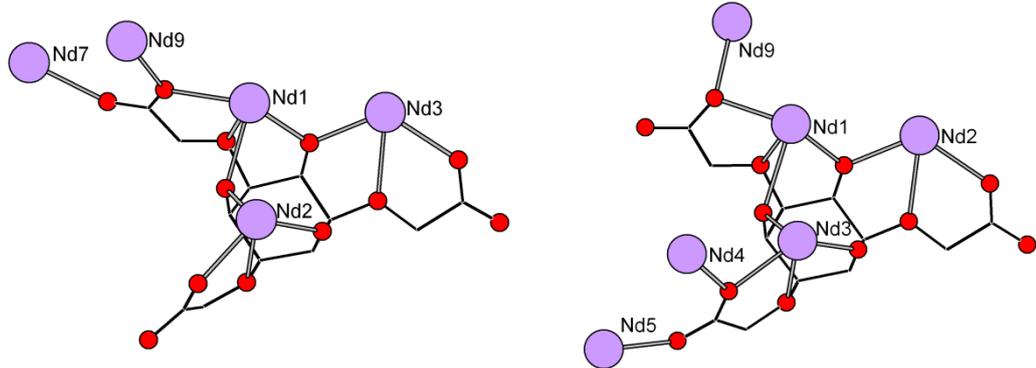


Abbildung 4.20: Schematische Darstellung des inversionssymmetrischen Ringsystems. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

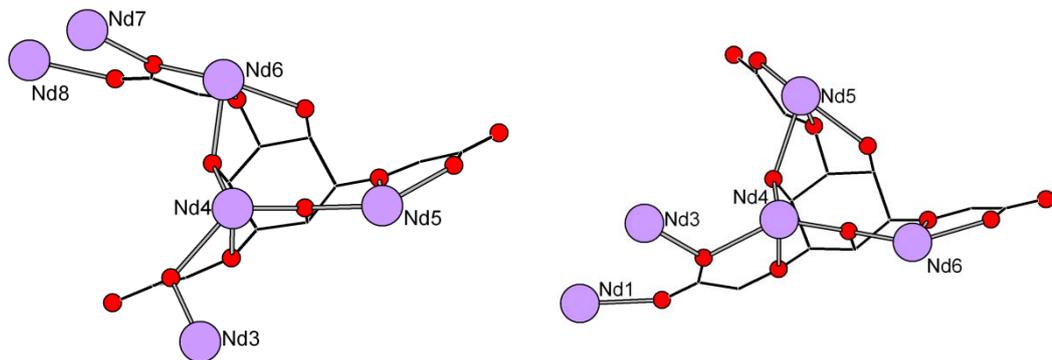
Das vorliegende Ringsystem ist weiterhin aus zwei inversionssymmetrischen Hälften, bestehend aus jeweils zehn kristallographisch unterschiedlichen Nd^{3+} -Kationen, sowie sechs Li-

gandeinheiten, aufgebaut. Jede Hälfte lässt sich weiterhin in drei $[M_3L_2]$ -Einheiten zerlegen, welche durch die Carboxylatfunktionen miteinander verbunden werden. Während zwei dieser Einheiten als Enantiomerenpaar angesehen werden können, finden sich in der dritten Einheit geringe strukturelle Unterschiede. Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 4.21 schematisch die Koordinationsmuster ausgehend von den einzelnen Ligandeneinheiten dargestellt.

Einheit 1



Einheit 2



Einheit 3

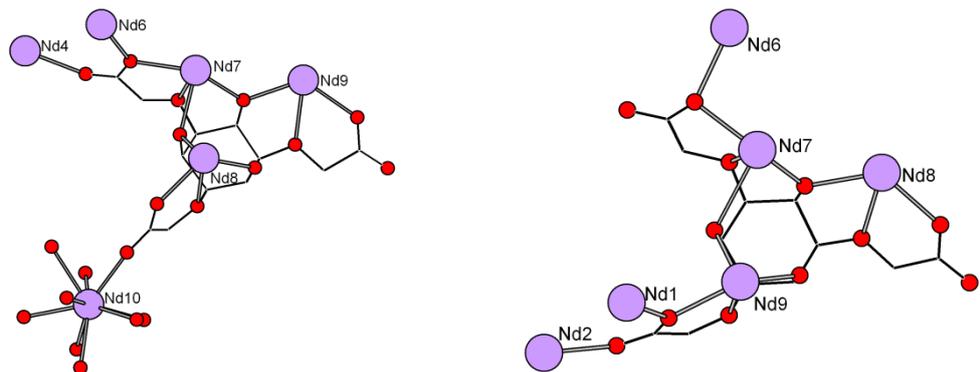


Abbildung 4.21: Schematische Darstellung der Koordinationsmodi der Inota-Liganden im Festkörper von $[Nd(H_2O)_8]_2[Nd_{18}(InotaH_2)_{12}(H_2O)_6] \cdot 93H_2O$.

Der Ligand Inota liegt dabei in der energetisch günstigsten Sesselkonformation mit äquatorial orientierten Seitenketten vor. Die Komplexbildung der Nd^{3+} -Kationen durch die Ligand-

moleküle erfolgt mit Ausnahme von Nd(10) sowohl bidentat über ax-eq-Koordinationsstellen, als auch tridentat über die side-on Kavitäten. Dabei werden nur die Nd³⁺-Kationen Nd(1), Nd(4) und Nd(7) von beiden Ligandmolekülen einer Einheit tridentat gebunden. Die übrigen Nd³⁺-Kationen erfahren eine Komplexierung durch beide Koordinationsmuster. Eine zusätzliche Stabilisierung wird durch die koordinierenden Carboxylatfunktionen und damit verbunden die Ausbildung weiterer Chelatfünfringe erreicht. Ferner bindet mindestens eine Carboxylatgruppe der Inota-Moleküle zu Nd³⁺-Kationen benachbarter [M₃L₂]-Einheiten und ergänzt bzw. komplettiert damit die Koordinationssphäre der Zentralionen. Das verbleibende Nd³⁺-Kation Nd(10) dient dem Ladungsausgleich des Komplexes und wird durch die Säurefunktion einer Ligandeneinheit sowie von acht Wasserliganden komplexiert. Die Koordinationssphären der Kationen Nd(2), Nd(5) und Nd(8) werden ebenfalls durch ein zusätzlich koordinierendes Wassermolekül vervollständigt. Auf Grund des dargelegten Koordinationsmusters ergeben sich somit für die Nd³⁺-Kationen die Koordinationszahlen von 9 respektive 10 (Nd(1) Nd(4) und Nd(7)). Bedingt durch die sterischen Anforderungen der koordinierenden Ligandmoleküle resultieren vorzugsweise verzerrte Polyedergeometrien. Wie Abbildung 4.22 zeigt, sind zwölf dieser Koordinationspolyeder durch gemeinsame Sauerstoffdonoren abwechselnd flächen- und kantenverknüpft. Die übrigen sechs Kationen sind ebenfalls über gemeinsame Kanten an das ausgebildete Nd-O-Ringsystem an jedem zweitem Polyeder gebunden.

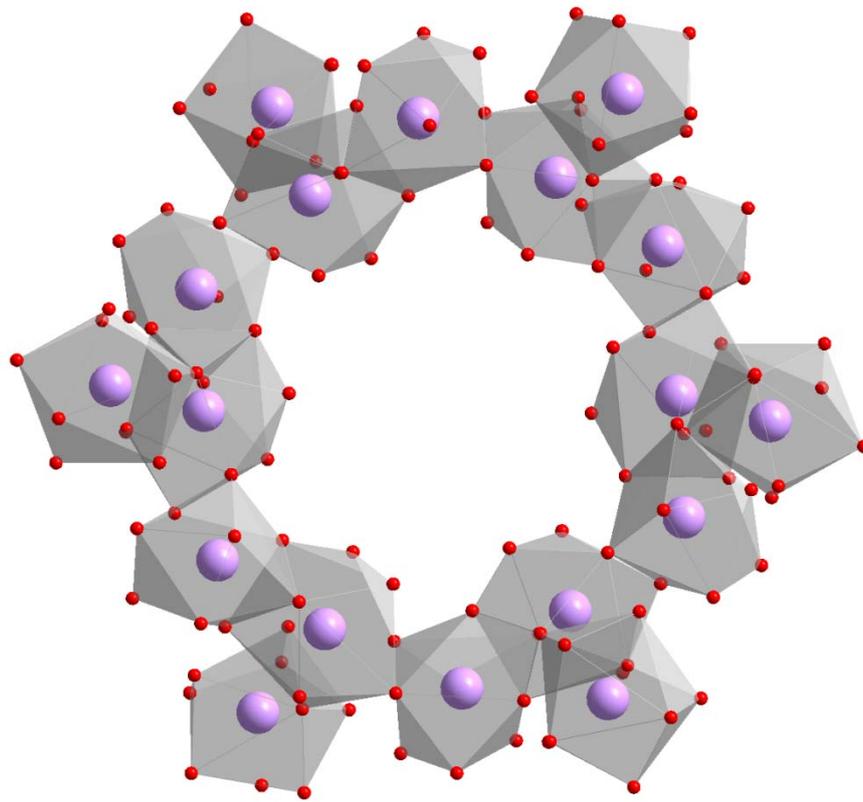


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung der Polyederverknüpfung.

Zur Verbrückung dienen zum einen die axial ständigen deprotonierten Hydroxyfunktionen, welche jeweils zu zwei Kationen Bindungen eingehen. Erfolgt die Bildung dieser Alkoxobrücken ausgehend von beiden Inota-Molekülen, ergeben sich kantenverknüpfte Polyeder. Die Flächenverknüpfung resultiert aus der Bindung der Kationen über die Carboxylatgruppen. Zum einen stabilisieren diese funktionellen Gruppen nicht nur die in den side-on Kavitäten gebundenen Kationen, sondern können zum anderen zusätzlich noch zu zwei weiteren Nd^{3+} -Kationen verbrückend wirken (Abbildung 4.23). Dieses Strukturmerkmal lässt sich an einer Vielzahl von Metallkomplexen beobachten und wurde bei der Komplexbildung von Nd^{3+} -Ionen durch das Dipeptid Glycylglycin ausgebildet. ^[104] Die $\text{Nd-O}_{\text{Carboxylat}}$ -Bindungslängen variieren zwischen 2.439 Å und 2.668 Å und liegen damit im Bereich der in der Vergleichsstruktur beobachteten Abstände.

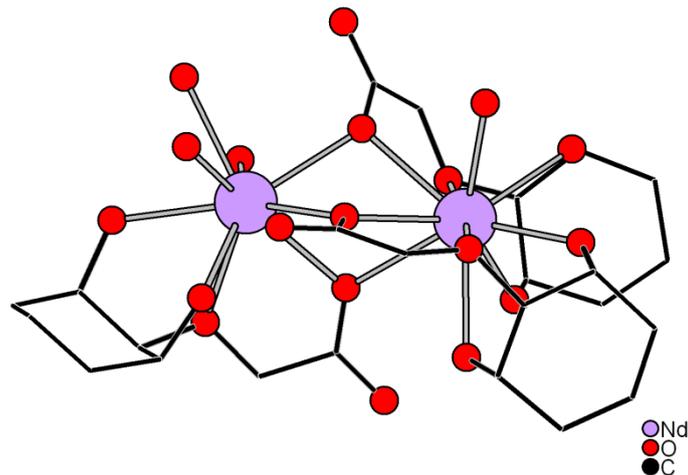


Abbildung 4.23: Schematische Darstellung der verbrückenden Koordinationsweise der Carboxylatgruppen.

Neben der vorliegenden Verbindung sind noch zwei weitere Festkörperstrukturen mit Beteiligung von Inosit-Liganden an der Komplexbildung von Nd^{3+} -Kationen literaturbekannt. [40; 42] Mit dem Liganden *tmci* konnten von B. Kutzky Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Nd}(\text{tmci})_4][\text{Nd}(\text{NO}_3)_6] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ erhalten werden. Die Koordination des Liganden erfolgt über die triaxiale Koordinationsnische an das Zentralion unter Ausbildung eines kationischen $[\text{ML}_4]$ -Komplexmoleküls. Wu *et al.* [42] gelang die Synthese von Einkristallen der Struktur $[\text{Nd}(\textit{myo}\text{-Inosit})(\text{H}_2\text{O})_7]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dabei koordiniert *myo*-Inosit bidentat über *ax-eq* Koordinationsstellen. Vergleicht man die Strukturen $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{Nd}_{18}(\text{InotaH}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 93\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Nd}(\textit{myo}\text{-Inosit})(\text{H}_2\text{O})_7]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hinsichtlich der Bindungslängen der Nd-O-Abstände dieses *ax-eq*-Koordinationsmusters (Tabelle 4.11), so fällt auf, dass die Bindungslängen der Nd^{3+} -Kationen zu den axial orientierten Sauerstoffdonoren von *Inota* im Mittel um 0.2 Å kleiner sind, als zu den äquatorial gebundenen. In der Vergleichsstruktur verhalten sich die Bindungslängen entgegengesetzt. Dieser Unterschied ist vor allem auf die strukturellen Anforderungen des Liganden *Inota*, welcher in der Regel alle Koordinationsstellen des Zentralions besetzt, zurückzuführen. Vergleicht man hingegen die Nd-O-Abstände zum äquatorial orientierten Sauerstoff, welcher auf Grund der Seitenkette auch ein Ethersauerstoff darstellt, mit Nd^{3+} -Kronenether-Strukturen, so zeigt sich, dass diese mit $\text{Nd-O}_{\text{Ether}}$ -Bindungslängen zwischen 2.531 Å und 2.662 Å Werte im Bereich der beobachteten Abstände besitzen.

Tabelle 4.11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Strukturen $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{Nd}_{18}(\text{InotaH}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 93\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Nd}(\text{myo-Inosit})(\text{H}_2\text{O})_7]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[42]

| | $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{Nd}_{18}(\text{InotaH}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 93\text{H}_2\text{O}$ | | $[\text{Nd}(\text{myo-Inosit})(\text{H}_2\text{O})_7]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[42] | |
|--------------------|--|-------------|---|---------|
| Nd-O _{ax} | 2.351(5) | Nd(2)-O(12) | 2.683(3) | Nd-O(6) |
| | 2.305(5) | Nd(3)-O(3) | | |
| | 2.382(5) | Nd(5)-O(38) | | |
| | 2.344(5) | Nd(6)-O(25) | | |
| | 2.400(5) | Nd(8)-O(48) | | |
| | 2.341(5) | Nd(9)-O(62) | | |
| Nd-O _{eq} | 2.592(5) | Nd(2)-O(21) | 2.480(4) | Nd-O(1) |
| | 2.589(5) | Nd(3)-O(7) | | |
| | 2.549(5) | Nd(5)-O(45) | | |
| | 2.584(5) | Nd(6)-O(30) | | |
| | 2.556(5) | Nd(8)-O(57) | | |
| | 2.506(5) | Nd(9)-O(66) | | |

Des Weiteren zeigt sich, dass die Koordination der Kationen in der side-on Kavität nicht mitig erfolgt. Obwohl diese Nischen die Komplexierung großer Kationen ($r > 0.8 \text{ \AA}$) bevorzugen, scheint die Komplexierung der Nd^{3+} -Ionen (Ionenradien: 1.30 für KZ = 9 bzw. 1.41 für KZ = 10)^[98] auf Grund ihrer Größe bzw. durch den Einfluss der zusätzlich koordinierenden Carboxylatfunktion nur noch bedingt möglich zu sein. Die beobachteten Bindungslängen für Nd-O_{eq}- und eine der beiden Nd-O_{ax}-Bindungen besitzen Zahlenwerte, wie sie im ax-eq-Koordinationsmodus vorliegen. Damit werden die Bindungslängen zum zweiten axial orientierten Sauerstoffdonor deutlich verlängert.

Tabelle 4.12: Ausgewählte Nd-O-Bindungsabstände [Å] in der Festkörperstruktur von $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{Nd}_{18}(\text{InotaH}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 93\text{H}_2\text{O}$.

| Nd-O _{eq} | | Nd-O _{ax1} | | Nd-O _{ax2} | |
|--------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|
| 2.674(5) | Nd(1)-O(10) | 2.363(5) | Nd(1)-O(3) | 2.514(5) | Nd(1)-O(1) |
| 2.685(5) | Nd(1)-O(15) | 2.328(5) | Nd(1)-O(12) | 2.707(5) | Nd(1)-O(13) |
| 2.603(6) | Nd(2)-O(4) | 2.441(6) | Nd(2)-O(13) | 2.542(6) | Nd(2)-O(2) |
| 2.589(5) | Nd(3)-O(18) | 2.441(6) | Nd(3)-O(13) | 2.504(5) | Nd(3)-O(14) |
| 2.658(5) | Nd(4)-O(27) | 2.356(5) | Nd(4)-O(25) | 2.650(5) | Nd(4)-O(24) |
| 2.624(5) | Nd(4)-O(42) | 2.365(5) | Nd(4)-O(38) | 2.594(5) | Nd(4)-O(37) |
| 2.586(6) | Nd(5)-O(33) | 2.495(5) | Nd(5)-O(26) | 2.626(5) | Nd(5)-O(24) |
| 2.584(5) | Nd(6)-O(39) | 2.393(5) | Nd(6)-O(37) | 2.520(5) | Nd(6)-O(36) |
| 2.598(5) | Nd(7)-O(69) | 2.385(4) | Nd(7)-O(62) | 2.476(5) | Nd(7)-O(60) |
| 2.697(5) | Nd(7)-O(51) | 2.329(4) | Nd(7)-O(48) | 2.933(5) | Nd(7)-O(49) |
| 2.588(5) | Nd(8)-O(63) | 2.439(5) | Nd(8)-O(60) | 2.550(4) | Nd(8)-O(61) |
| 2.656(5) | Nd(9)-O(54) | 2.441(5) | Nd(9)-O(50) | 2.539(5) | Nd(9)-O(49) |

5 POTENTIELLE KOMPLEXANWENDUNG

5.1 Kontrastmittel

Die Untersuchung der Komplexbildung der neu synthetisierten Liganden bcl und Inota mit Vertretern der Seltenerdmetalle sowie dem schweren Übergangsmetall Tantal erfolgte im Hinblick auf eine mögliche medizinische Anwendung als Kontrastmittel für die Röntgendiagnostik. Kontrastmittel dienen als Hilfsmittel bei bildgebenden Verfahren zur Verbesserung der Darstellung von Strukturen und Funktionen des Körpers.^[105] Die Kontraststeigerung resultiert aus einer Erhöhung der Dichteunterschiede zwischen den zu untersuchenden Organen bzw. Hohlräumen im Vergleich zum umgebenden Weichteilgewebe. Dabei erfolgt entsprechend ihrer Absorptionsfähigkeit eine Einteilung in röntgennegative (CO_2 , Luft) und -positive (BaSO_4 und iodierter Benzolderivate) Kontrastmittel.^[48] Vor allem auf dem Gebiet der iodhaltigen Verbindungen erfolgte eine stetige Verbesserung hinsichtlich Applikation und Verträglichkeit. Abbildung 5.1 zeigt neben dem ersten zugelassenen Vertreter dieser Kontrastmittelklasse weitere bis heute verwendete Substanzen.

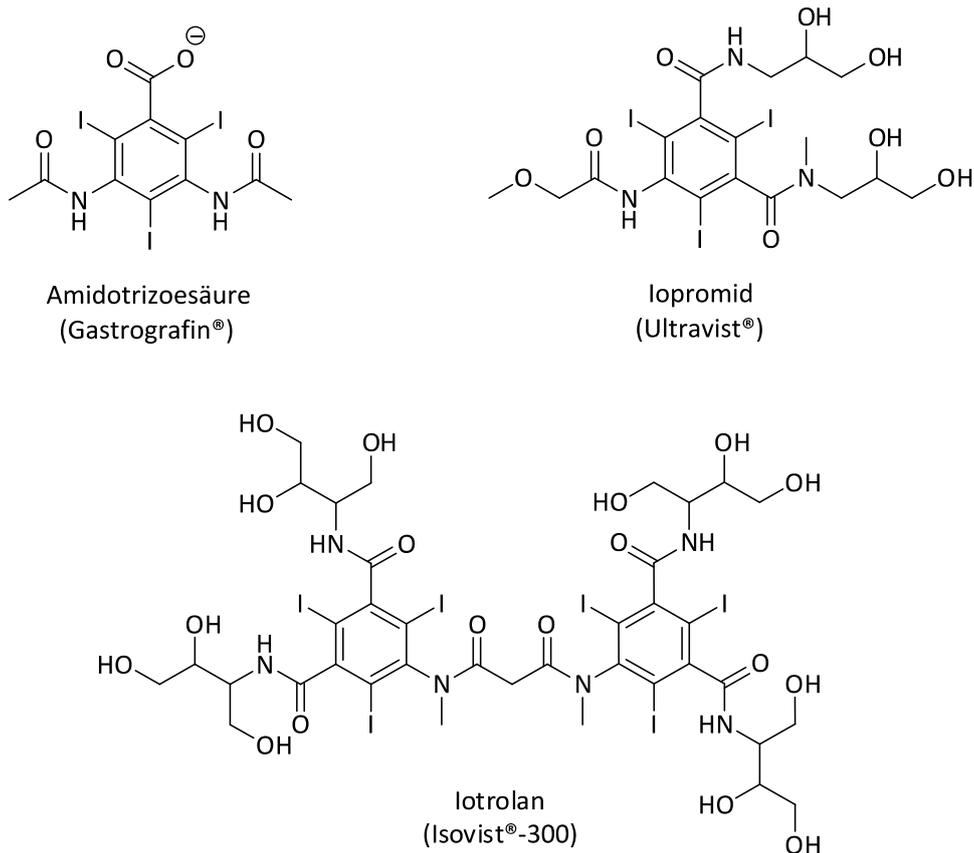


Abbildung 5.1: Beispiele zugelassener Röntgenkontrastmittel.

Die Absorption der Röntgenstrahlung ist vor allem abhängig von der Dichte und der Ordnungszahl der bestrahlten Elemente. Eine effektive Kontraststeigerung lässt sich daher mit Elementen mit hohen Ordnungszahlen erreichen.^[47] Neben Iod und Barium wurden in den Anfängen der Kontrastmittelforschung deshalb unter anderem auch Salze der Metalle Bismut, Cäsium, Thorium, Zinn, Tantal und Wolfram untersucht und verwendet. Zwar zeigten solche Verbindungen, wie das ab 1929 zugelassene Kontrastmittel Thorotrast (ThO₂) eine gute Kontraststeigerung, jedoch auch starke Nebenwirkungen und eine viel zu lange Verweilzeit im Körper.^[106] Da Kontrastmittel keinen therapeutischen sondern nur einen diagnostischen Nutzen besitzen, werden heute sehr hohe Anforderungen an die Verträglichkeit dieser Substanzen gestellt.^[105] Auf der Suche nach neuen potentiellen Kandidaten wird daher auf folgende Eigenschaften großen Wert gelegt:

- Die Substanzen müssen über eine geringe Osmotoxizität verfügen, d.h. die Osmolarität (mol/kg bzw. osmol/kg) des verabreichten Kontrastmittels sollte blutisoton sein (Osmolarität des Blutplasmas: 290 mosmol/kg), da es sonst zu osmotischen Verschiebun-

gen an Zellgrenzen kommt. ^[105] Dies kann unter anderem Nebenwirkungen wie Übelkeit oder Blutdruckschwankungen zur Folge haben. Die Osmolarität ionischer Kontrastmittel ist auf Grund der Teilchenanzahl pro Kontrastmittelmolekül stets höher als die nicht-ionischer.

- Das Kontrastmittel muss unter physiologischen Bedingungen stabil vorliegen, keine toxischen Auswirkungen für den Körper aufweisen und glatt wieder ausgeschieden werden.
- Die Substanzen müssen über eine möglichst geringe Verweilzeit im Körper verfügen. Bei dem zugelassenen Kontrastmittel Ultravist® werden laut Herstellerangaben bei intravenöser Applikation nach 3 Stunden etwa 60% und nach 12 Stunden circa 93% der verabreichten Dosis renal ausgeschieden. ^[107]
- Erstrebenswert sind zudem Verbindungen mit hohem Metallgehalt und guten hydrophilen Eigenschaften (Wasserlöslichkeit ≥ 300 mg Metall / ml), da hierdurch die Dosis und die applizierte Flüssigkeitsmenge gering gehalten werden können. In diesem Zusammenhang spielt auch die Viskosität der verabreichten Lösung eine große Rolle, da die intravenöse Injektion von viskosen Flüssigkeiten mit Schmerzen für den Patienten verbunden sein kann.
- Neben diesen Eigenschaften sollten neue Präparate zu den bereits zugelassenen Kontrastmitteln konkurrenzfähig sein. Von dem Einsatz von Edelmetallen wird daher abgesehen.

5.2 Potentielle Kandidaten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten Komplexverbindungen synthetisiert und charakterisiert werden, welche hinsichtlich ihrer Eignung als Kontrastmittel überprüft werden sollten. Als Kriterien für eine weiterreichende Untersuchung dienten Eigenschaften wie die Wasserlöslichkeit bzw. der Metallgehalt der dargestellten Substanzen. Des Weiteren sollten potentiometrische Untersuchungen Aufschluss über vorliegende Teilchen in Lösung und deren Stabilität geben.

Mit dem Liganden bcl wurden Komplexverbindungen der Metalle Tantal und Lutetium synthetisiert (siehe Kapitel 4.2.2 und 4.2.3). Erstere Substanz erwies sich im wässrigen Medium

als sehr schwer löslich. Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum der Substanz zeigt daher ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis, jedoch auch eine Umsetzung des Liganden. Weiterhin belegt die erhaltene Elementaranalyse einen organischen Anteil (C und H) der Verbindung und deutet auf einen hohen Metallgehalt hin. Weitere Untersuchungsmethoden, wie z.B. eine massenspektroskopische Charakterisierung scheiterten jedoch. Die zweite Komplexverbindung des Liganden bcl mit Lutetium zeigte eine bessere, jedoch immer noch schlechte Wasserlöslichkeit. Mittels NMR- und Massenspektrometrie konnte die Bildung von dreikernigen Komplexen nachgewiesen werden. Von einer weiterreichenden Untersuchung wurde auf Grund der geringen Wasserlöslichkeit abgesehen.

Die Untersuchung der Komplexbildung von Inota mit den Seltenerdmetallen erfolgte anhand potentiometrischer Titrations des Liganden mit Gadolinium bzw. Europium (siehe Kapitel 3.5). Die Titrations wurden jeweils in unterschiedlichen Metall-Ligand-Verhältnissen (1 : 1, 3 : 2) durchgeführt und lieferten kein einheitliches Teilchenmodell, lassen aber die Existenz mehrkerniger Spezies vermuten. Wie die Struktur $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{Nd}_{18}(\text{InotaH}_{-2})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 93\text{H}_2\text{O}$ zeigt, sind zumindest im Festkörper dabei auch komplexere Strukturen als die erwarteten $[\text{M}_3\text{L}]$ - bzw. $[\text{M}_3\text{L}_2]$ -Komplexe möglich. Das beobachtete Hystereseverhalten der Hin- und Rücktitration im System Eu^{3+} -Inota (Verhältnis 3 : 2) lässt auf Bildung von Hydroxiden schließen.

Bei der Komplexbildung der Liganden bcl und Inota mit den untersuchten Vertretern der schweren Übergangsmetalle sowie der Seltenerdmetalle konnte in allen Fällen die Bildung mehrkerniger, metallreicher Komplexe beobachtet werden. Jedoch zeigten die untersuchten Substanzen überwiegend eine sehr schlechte Wasserlöslichkeit. Um diese zu verbessern, wäre die Einführung weiterer hydrophiler Gruppen vorstellbar. Die Verknüpfung zweier oder mehrerer Ligandmoleküle könnte zudem ebenfalls Einfluss auf die Stabilität möglicher Komplexstrukturen haben. Weiterhin denkbar ist die Derivatisierung des *cis*-Inosit-Grundkörpers mit verschiedenen substituierten Seitenketten.

6 EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Chemikalien

Die zur Anfertigung dieser Arbeit benötigten Chemikalien wurden in der Regel in höchstmöglicher Reinheit von den Firmen *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*, *Fluka AG*, *Acros Organics*, *abcr GmbH & Co. KG* und *Merck AG* bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Der Ligand *cis*-Inosit wurde von Herrn Anton Zschka an der Universität des Saarlandes nach bekannter Synthesevorschrift^[31] hergestellt.

Wasserfreie Lösungsmittel wurden von den Firmen *Sigma-Aldrich Chemie GmbH* (DMF, THF) und *Acros Organics* (Methanol, DMSO) über Molsieb getrocknet bezogen und ohne weitere Destillation verwendet. Die übrigen Lösungsmittel wurden aus dem Bestand des Zentralen Chemikalienlagers der Universität des Saarlandes (*ZChL*) bezogen und ebenfalls ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Für Synthesen wurde standardmäßig entionisiertes Wasser verwendet. Für potentiometrische Titrationsen wurde dieses mit einem Millipore Synergie® Wasseraufbereitungssystem der Firma *Millipore GmbH* zusätzlich noch einmal entionisiert.

Potentiometrische Titrationsen wurden mit 0.1 M TitriPUR®-Lösungen der Firma *Merck AG* durchgeführt. Dabei wurde KOH für alkalimetrische und HCl für acidimetrische Titrationsen verwendet. TMAH-Lösungen der Konzentration 0.1 M wurden auf Grund ihrer Unbeständigkeit vor Gebrauch frisch angesetzt.

Als Ionenaustauscherharze wurden DOWEX® 1-X2 (Anionenaustauscher, 50 - 100 mesh, Cl⁻-Form) der Firma *Sigma-Aldrich Chemie GmbH* und DOWEX® 50 W-X2 (Kationenaustauscher, 100 - 200 mesh, H⁺-Form) der Firma *Acros Organics* verwendet. Für säulenchromatographische Aufreinigungen wurde Kieselgel 60 (40-63 µm) der Firma *Sigma-Aldrich Chemie GmbH* eingesetzt.

Deuterierte Lösungsmittel und NMR-Referenzsubstanzen wurden von den Firmen *Euriso-Top* (D₂O, MeOD-*d*₄), *Sigma-Aldrich Chemie GmbH* (CDCl₃, DMSO-*d*₆), *Cambridge Isotope Laboratories (CIL)* (NaOD, KOD), *Alfa Aesar* (DCl), *Fluka AG* (TMS) und *abcr GmbH & Co. KG* (TMSP) bezogen.

6.2 Analytik

Elementaranalysen (C, H, N) wurden von Herrn Anton Zschka an einem Vario EL Elementaranalysator der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* im Arbeitskreis für Instrumentelle Analytik und Bioanalytik (Prof. C. Huber) und nach Einführung der zentralen Servicestelle für Elementaranalytik an der Universität des Saarlandes von Frau Susanne Harling an den Geräten CHN-900 Analysator der Firma *Leco* sowie an oben genanntem Gerät durchgeführt.

NMR-Spektren wurden mit einem Avance Ultrashield 400 Spektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Resonanzfrequenz betrug für ¹H-NMR-Spektren 400.13 MHz und 100.6 MHz für ¹³C-NMR-Spektren. Nach Standortwechsel des Gerätes musste die Frequenz für ¹H-NMR-Spektren auf 400.20 MHz geändert werden. Die Messtemperatur betrug – sofern nicht anders angegeben – 294 K. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zum internen Standard Tetramethylsilan (TMS) für Probelösungen im organischen Medium bzw. relativ zum internen Standard Natrium(trimethylsilyl)propionat-*d*₄ (TMSP) für wässrige Probelösungen angegeben. Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, br. s = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett und sh = Signalhaufen. Kopplungs-

konstanten sind in Hz angegeben. Bei Messungen in Abhängigkeit von pH^* wurde dieser durch Verwendung von DCl oder KOD bzw. NaOD in D_2O eingestellt. Zur Messung des pH^* -Wertes wurde eine im wässrigen Medium kalibrierte Spintrode der Firma *Hamilton Messtechnik GmbH* verwendet. Die Dreipunktkalibrierung erfolgte mit Standardpuffern (pH 4.0, pH 7.0, pH 10.0) der Firma *Fluka AG* vor einer Messung. Die Auswertung der erhaltenen NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm *ACD Labs 10.02*.

IR-Spektren wurden auf einem Vector 22 MIR mit einer ATR-Einheit der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Auswertung der erhaltenen IR-Spektren erfolgte mit dem Programm *OPUS NT 3.1*. Die Signallagen sind als Wellenzahlen in der Einheit cm^{-1} angegeben und breite Banden mit der Abkürzung ‚br‘ gekennzeichnet.

Kristallstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Volker Huch am Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes an den Diffraktometern IPDS der Firma *Stoe* oder X8 Apex, Nonius Kappa CCD der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Berechnung der Datensätze erfolgte durch Herrn Dr. Christian Neis unter Verwendung der Programme *SHELXS-97*^[108] und *SHELXL-97*.^[109] Die Berechnung der Puckering-Parameter erfolgte mit dem Programm *Platon*.^[93; 94] Zur visuellen Darstellung der Strukturen wurde das Programm *Diamond 3.0*^[62] verwendet.

ESI-Massenspektren wurden von Herrn Dr. Mathias Großer von der Firma *magrochem* auf einer LC/MS-Anlage der Firma *Waters*, bestehend aus einem ZG 4000-ESI-Massenspektrometer (Single-Quadrupol), einer binären *Waters 1525-HPLC-Pumpe*, einem *Waters 2487-UV/Vis-Detektor*, einem *PAL-CTC-Autosampler* und einem *Waters In-Line Degasser AF* aufgenommen. Die Massenspektren des untersuchten Komplexes $[\text{Lu}_3(\text{bcIH}_6)]\text{Cl}_3$ wurden von der Firma *Bayer HealthCare AG* in Berlin aufgenommen.

Potentiometrische Titrationsen wurden unter Verwendung einer IoLine - Elektrode (Einstabmesskette mit interner I_2/I^- -Referenzelektrode) der Firma *Schott Instruments*, einer vollautomatisierten Kolbenbürette (*Dosimat 665* oder *765*) und einem pH/mV-Meter *713* oder *780* der Firma *Metrohm AG* durchgeführt. Alle Messungen erfolgten in doppelwandigen, thermostatisierten Glasgefäßen bei 25 °C unter Stickstoffatmosphäre. Zur Steuerung der Titrationsanlage sowie zur automatisierten Aufnahme der Messpunkte wurde das Programm *MESSLABOR*^[110] verwendet. Die Konstanz des Referenzpotentials der Elektrode wurde vor und nach

jeder Messung durch Aufnahme einer Kalibriertitration einer 2 mM HCl-Lösung der Ionenstärke 0.1 M (KCl oder TMAcI) überprüft. Die Bestimmung des Standardpotentials der Elektrode (E°) sowie des pK_w -Wertes erfolgte mit dem Programm *TITKURVE*.^[111] Titriert wurden jeweils 50 ml der Titrationslösung mit 0.1 M KOH und 0.1 M HCl TitriPUR®-Lösungen der Firma Merck AG bzw. 0.1 M TMAH-Lösung, welche auf Grund der geringen Beständigkeit und Lagerfähigkeit frisch angesetzt werden musste. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes bei der jeweiligen Mischzeit wurde bei einer alkalimetrischen Titration mit Hilfe einer acidimetrischen Rücktitration überprüft. Zur Bestimmung der pK_s -Werte sowie der Komplexstabilitätskonstanten wurden mindestens sechs Messungen durchgeführt.

Titrationslösungen wurden in einem 110 ml Messkolben mit entionisiertem, CO₂-freiem Wasser angesetzt. Dabei wurde der Ligand Inota wegen der Tendenz zur Lactonbildung in Form des Kaliumsalzes K₃Inota isoliert und eingesetzt. Es wurden Stammlösungen, deren Gehalt mittels potentiometrischen Titrations bestimmt wurde, angesetzt. Der Ligand wurde dabei im Konzentrationsbereich von 1 mM verwendet und die Ionenstärke durch Zugabe entsprechender Mengen an KCl auf 0.1 M eingestellt. Metallionen wurden in Form von Metallstammlösungen (Titrisol®, Merck AG) im gewünschten Verhältnis zugesetzt. Die Messungen wurden alkalimetrisch durchgeführt, dazu wurde vor jeder Titration mindestens die dreifache Ligandkonzentration an Protonen in Form von 0.1 M HCl zugegeben.

Um den Einfluss von Kaliumionen des Inertelektrolyten als potentielle Konkurrenzkativen für die durchgeführten Titrations zur Bestimmung von Komplexstabilitätskonstanten zu untersuchen, wurden die pK_s -Werte auch im kaliumfreien TMAcI-Medium (0.1 M) bestimmt. Dazu wurde Inota in der protonierten Form H₃Inota isoliert und verwendet. Die partielle Lactonbildung, die durch Einengen des protonierten Liganden erfolgt, ist im basischen Milieu reversibel. Daher wurde zur Titrationslösung mindestens die dreifache Ligandkonzentration an Hydroxidionen in Form von 0.1 M TMAH zugegeben und nach einer gewissen Reaktionszeit (ca. 45 Minuten) die Titrationslösung acidimetrisch titriert. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes wurde hierbei durch eine alkalimetrische Rücktitration bestätigt. Auf Grund der raschen Zersetzung der Maßlösung unter Abspaltung von Methanol und der schnellen Aufnahme von CO₂ wurde diese vor den durchgeführten Messungen frisch angesetzt. Der genaue Gehalt der TMAH-Lösung wurde durch Titration einer 2 mM HCl-

Lösung (mit 0.1 M TMACl als Inertelektrolyt) vor den Messungen bestimmt und zwischen den Messungen kontrolliert.

Gleichgewichtskonstanten (Protonierungs- und Komplexbildungskonstanten) wurden unter Zuhilfenahme des Programmes *HYPERQUAD 2008* ^[74] bestimmt. Das zur Auswertung benötigte Standardpotential E° der Elektrode wurde aus den Kalibriertitrationen vor und nach jeder Messung als Mittelwert ermittelt. Für das Ionenprodukt des Wassers wurde der Literaturwert verwendet ($pK_w = 13.78$ bei $I = 0.1$ M und 25 °C) ^[112] und konstant gehalten. Die Auswertung der Titrationskurven erfolgte zunächst unter konstanten Totalkonzentrationen von Protonen, Ligand und Metallionen. Nach Erhalt eines Teilchenmodells wurde zusätzlich die Protonenkonzentration verfeinert. Mit dem Programm *HYSS 2009* ^[78] wurde aus den bestimmten Gleichgewichtskonstanten die Teilchenverteilung berechnet.

6.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

AAV 1: Konditionieren des Kationenaustauscherharzes (H⁺-Form)

Eine genügend große Chromatographiesäule wird mit 100 g Kationenaustauscherharz DOWEX® 50 W-X2, welches über Nacht in ausreichend Wasser gequellt wurde, gefüllt. Anschließend wird das Harz mit 1 l 6 M Salzsäure gewaschen und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Eluats gespült. Nach jeder Verwendung des Kationenaustauschers wird mit ausreichend 6 M Salzsäure (1 - 1.5 l) das Harz gesäubert und erneut bis zur Neutralität des Eluats mit Wasser gewaschen.

AAV 2: Konditionieren des Kationenaustauscherharzes (M^{z+}-Form)

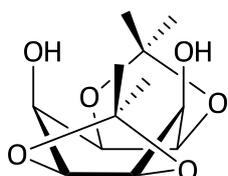
Der Kationenaustauscher in der protonierten Form (siehe AAV 1) wird mit 1 l einer wässrigen Metallsalzlösung (1 M - 2 M) beladen. Anschließend wird mit ausreichend Wasser (3 l) überschüssiges Salz entfernt. Nach Gebrauch wird zunächst mit 1 M Salzsäure (1 l) und anschließend mit 6 M Salzsäure (1 l) regeneriert. Durch anschließende Elution von Wasser wird das Harz wieder neutral gewaschen.

AAV 3: Konditionieren des Anionenaustauscherharzes (OH⁻-Form)

100 g Anionenaustauscherharz DOWEX[®] 1-X2 werden nach Quellen über Nacht in ausreichend Wasser in eine Chromatographiesäule überführt. Anschließend wird das Harz mit 1 l Wasser und 1 l 3 M Salzsäure gereinigt. Nachdem das Harz bis zur neutralen Reaktion des Eluats mit Wasser gespült wurde, wird es mit 1 l 0.5 M Natronlauge konditioniert. Nach Spülen mit Wasser bis zur Neutralität kann die Trennsäule verwendet werden. Nach jedem Gebrauch wird das Harz zur Aufbewahrung mit 1 l 3 M Salzsäure in die Cl⁻-Form überführt und mit ausreichend Wasser neutral gewaschen.

AAV 4: Präparieren einer Kieselgelsäule

Eine für das Trennproblem ausreichende Chromatographiesäule ohne Fritte wird mit Watte und einer dünnen Schicht Siliciumdioxid präpariert. Eine ausreichend große Menge an Kieselgel 60 wird in einem geeigneten Lösungsmittel(-gemisch) aufgeschlämmt und in die Trennsäule überführt. Abgeschlossen wird mit einer weiteren Schicht Siliciumdioxid, auf welche die zu reinigende Probe (gelöst in wenig Lösungsmittel) aufgebracht werden kann.

6.4 Synthese der organischen Verbindungen**6.4.1 1,2:4,5-Di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit (1)**

2.00 g (11.10 mmol) *cis*-Inosit werden in 120 ml wasserfreiem DMF suspendiert. Unter Rühren werden 3.10 ml (33.30 mmol) 2-Methoxypropen und katalytische Mengen *para*-Toluolsulfonsäure (50 mg) hinzugegeben.

Die Suspension klärt innerhalb weniger Stunden auf. Die Reaktionslösung wird für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Triethylamin neutralisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Nach Abfiltrieren und Trocknen am Hochvakuum wird das Produkt als farblose Nadeln erhalten. Diese Nadeln konnten röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

Ausbeute: 1.82 g (6.99 mmol), 63%

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.40 (s, CCH₃, 6H); 1.62 (s, CCH₃, 6H); 3.00 (br. s, OH, 2H); 4.16 (br. s, CHOH, 2H); 4.25 (br. s, CHOC(CH₃)₂, 4H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 24.1, 25.7 (CH₃); 65.0 (CHOH); 73.7 (CHOC(CH₃)₂); 110.3 (C(CH₃)₂)

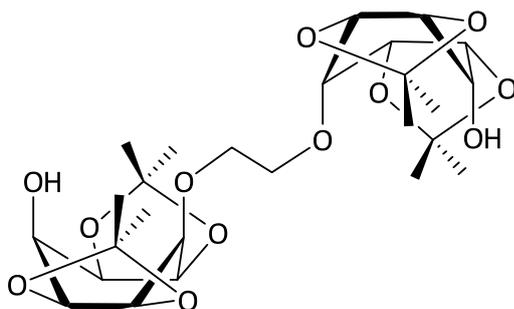
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3330; 2985; 2932; 1367; 1249; 1190; 1162; 1109; 1090; 1044; 1008; 956; 875; 830; 747; 724; 643; 590; 578

Elementaranalyse: C₁₂H₂₀O₆ (260.28 g/mol)

% berechnet: C: 55.37 H: 7.75

% gefunden: C: 55.45 H: 7.62

6.4.2 3,3'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(1,2:4,5-di-O-isopropyliden-*cis*-inosit) (2)



1.82 g (6.99 mmol) 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-*cis*-inosit werden in 120 ml wasserfreiem DMF gelöst und durch Zugabe von 0.28 g (11.65 mmol) Natriumhydrid (60% in Paraffinöl) deprotoniert. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wird die erhaltene Suspension mit 1.42 g (3.84 mmol) 1,2-Di-

tosyl-ethan versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird überschüssiges Natriumhydrid mit Methanol gequench und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und unlösliche Salze abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Dabei werden zunächst die Nebenprodukte mit Dichlormethan und Essigsäureethylester im Verhältnis 1 : 1 eluiert. Nach Wechsel des Laufmittels auf Aceton erhält man das Produkt, welches nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen am Hochvakuum als weißer Feststoff erhalten wird.

Nach Umkristallisieren aus Essigsäureethylester konnten Einkristalle erhalten werden, welche röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten.

Ausbeute: 516 mg (0.94 mmol), 27 %

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.35 (s, CH₃, 12H); 1.59 (s, CH₃, 12H); 3.75 (br. s, OH, 2H); 3.87 (br. s, CHOCH₂, 2H); 3.93 (s, CH₂, 4H); 3.99 (br. s, CHOH, 2H); 4.28 (sh, CH_{ax}OC(CH₃)₂; CH_{eq}OC(CH₃)₂, 8H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 24.1, 26.0 (CH_3); 65.4 (CHOH); 71.0 (CH_2); 73.4, 74.16 ($\text{CH}_{\text{ax}}\text{OC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_{\text{eq}}\text{OC}(\text{CH}_3)_2$); 74.2 (CHOCH_2); 110.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3411; 2983; 2888; 1481; 1456; 1374; 1257; 1192; 1169; 1111; 1080; 1048; 1002; 960; 872; 840; 756; 705

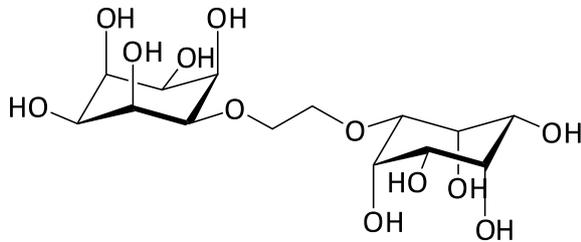
Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_{12}$ (546.60 g/mol)

% berechnet: C: 57.13 H: 7.75

% gefunden: C: 56.25 H: 7.67

MS: ES^+ m/z (%) = $[\text{M}+\text{H}]^+$ 547.38 (4); $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 569.37 (100)

6.4.3 1,1'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(*cis*-inosit) (3)



500 mg (0.92 mmol) 3,3'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(1,2:4,5-di-O-isopropyliden-*cis*-inosit) werden in 50 ml 0.1 M HCl gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der

harzige Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit einem Anionenaustauscher in der Hydroxidform aufgereinigt. Das Produkt wird quantitativ als farbloses, hygroskopisches Harz erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): δ [ppm] = 3.53 (br. s); 3.66 (br. s); 3.76 (br. s); 3.87 (br. s); 3.99 (br. s); 4.03 (br. s); 4.08 (br. s); 4.28 (br. s)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 75°C): δ [ppm] = 3.67 (br. s, 2H), 3.79 (br. s, 4H), 3.91 (br. s, 6H), 4.08 (br. s, 4H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): δ [ppm] = 70.9; 71.3; 74.1; 76.4; 76.6; 78.6; 78.8; 85.5

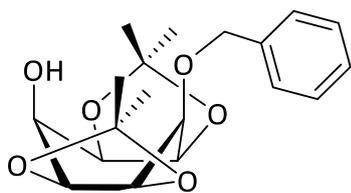
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3261 (br); 2890 (br); 2365; 2336; 2166; 1660 (br); 1350 (br); 1050 (br); 862 (br); 801 (br)

MS: $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ (386.35 g/mol)

ES^+ m/z (%) = $[\text{M}+\text{H}]^+$ 387.25 (90); $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 409.12 (100)

ES^- m/z (%) = $[\text{M}-\text{H}]^-$ 385.36 (35); $[\text{M}+\text{Cl}]^-$ 421.31 (100)

6.4.4 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit (4)



1.00 g (3.84 mmol) der Verbindung 1,2:4,5-Di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit (1) werden in 100 ml absolutem DMF gelöst und durch Zugabe von 184 mg (7.68 mmol) Natriumhydrid (60% in Paraffinöl) deprotoniert. Nach beendeter Gasentwicklung (~ 0.5 h) wird die entstehende Suspension mit 502 μ l (4.23 mmol) Benzylbromid versetzt und die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Natriumhydrid wird mit Methanol gequench und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel erneut am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt mittels Säulenchromatographie (Hexan : Essigsäureethylester 1 : 1 \rightarrow 1 : 2). Das Produkt wird als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 969 mg (2.76 mmol), 72 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1.38 (s, CCH_3 , 6H); 1.61 (s, CCH_3 , 6H); 3.98 (br. s, CHOCH_2 , 1H); 4.09 (sh, CHOH , OH , 2H); 4.22 (sh, $\text{CHOC}(\text{CH}_3)_2$, 4H); 4.82 (s, CH_2 , 2H); 7.27 – 7.40 (sh, arom. H; 5H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 24.4, 26.0 (CCH_3); 65.3 (CHOH); 72.6 (CHOCH_2); 73.8, 74.2 ($\text{CHOC}(\text{CH}_3)_2$); 74.4 (CH_2); 110.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 128.0, 128.1, 128.4, 137.2 (arom. C)

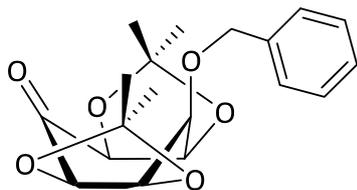
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2921 (br); 1378; 1366; 1264; 1197; 1169; 1103; 1075; 1051; 1026; 973; 886; 844; 764; 738; 698

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (350.41 g/mol)

% berechnet: C: 65.13 H: 7.48

% gefunden: C: 65.04 H: 7.28

6.4.5 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosose (5)



350 mg (1.00 mmol) der Verbindung 3-Benzyl-1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-*cis*-inosit (4) werden in einem Gemisch aus 3 ml DMSO und 2 ml Essigsäureanhydrid gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch unter Rühren in eine NaHCO₃-Lösung (5.00 g in 25 ml Wasser) getropft und 2 h nachgerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und gut mit Wasser nachgewaschen. Nach Trocknen am Hochvakuum wird das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 230 mg (0.66 mmol), 66 %

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.36 (s, CCH₃, 6H); 1.46 (s, CCH₃, 6H); 4.13 (t, CHOCH₂, 1H, J = 2.2 Hz); 4.57 (d, CH_{ax}OC(CH₃)₂, 2H, J = 9.1 Hz); 4.65 (dd, CH_{eq}OC(CH₃)₂, 2H, J = 2.2 Hz, J = 9.1 Hz); 4.82 (s, CH₂, 2H); 7.19 – 7.32 (sh, arom. H; 5H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 24.6, 25.8 (CCH₃); 73.0 (CHOCH₂); 74.4 (CH₂); 75.5 (CH_{eq}OC(CH₃)₂); 76.5 (CH_{ax}OC(CH₃)₂); 112.1 (C(CH₃)₂); 126.7, 127.0, 128.1, 138.0 (arom. C); 198.4 (C=O)

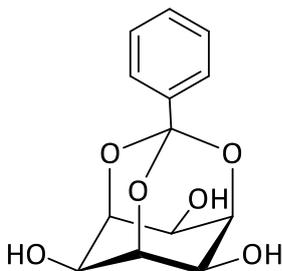
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2984; 2925; 2361; 1748; 1454; 1376; 1269; 1203; 1169; 1118; 1082; 1064; 1036; 984; 938; 922; 904; 889; 863; 737; 694; 668; 603

Elementaranalyse: C₁₉H₂₄O₆ (348.39 g/mol)

% berechnet: C: 65.50 H: 6.94

% gefunden: C: 65.61 H: 6.74

6.4.6 *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat (6)



2.00 g (11.10 mmol) *cis*-Inosit werden in 120 ml wasserfreiem Methanol suspendiert und nacheinander mit 3.24 ml (18.87 mmol) Trimethylorthobenzoat und 3-4 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach ca. 3-5 Stunden fällt ein voluminöser Niederschlag aus. Die Reaktionslösung wird bis zum vollständigen Verbrauch des Inosits bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von festem Kaliumcarbonat wird die Lösung neutralisiert und anschließend der voluminöse Niederschlag vom festen Kaliumcarbonat

abdekantiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der verbleibende Rückstand in 200 ml Diethylether suspendiert und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen am Hochvakuum wird das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.81 g (10.55 mmol), 95%

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): δ [ppm] = 3.94 (m, CH_{ax} , 3H); 4.33 (m, CH_{eq} , 3H); 7.51 (sh, arom. H, 3H); 7.75 (sh, arom. H, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): δ [ppm] = 66.0 (CH_{ax}); 79.7 (CH_{eq}); 111.0 (CO_3); 127.9, 131.3, 133.0, 139.8 (arom. C)

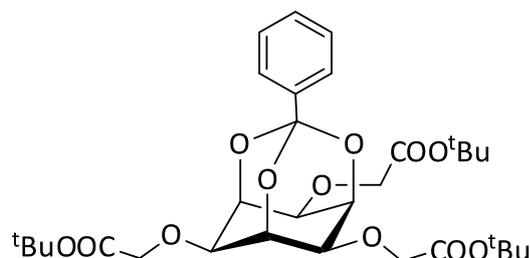
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3551; 1453; 1427; 1361; 1326; 1292; 1225; 1144; 1115; 1093; 1046; 995; 972; 938; 899; 822; 770; 700

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (266.25 g/mol)

% berechnet: C: 58.65 H: 5.30

% gefunden: C: 59.01 H: 5.07

6.4.7 *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat-2,4,6-tri-*O*-*tert*-butylacetat (7)



2.00 g (7.52 mmol) *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat werden in 100 ml wasserfreiem DMF gelöst und durch Zugabe von 1.35 g (56.40 mmol) Natriumhydrid (60% in Paraffinöl) deprotoniert. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wird die erhaltene Suspension unter Eisbadkühlung mit 5.00 ml (33.84 mmol) Bromessigsäure-*tert*-butylester versetzt. Die Reaktionslösung wird bis zum Abklingen der exothermen Reaktion im Eisbad belassen, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Überschüssiges Natriumhydrid wird durch Zugabe von Methanol zerstört und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und unlösliche Salze abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Dichlormethan) aufgereinigt. Nach Trocknen am Hochvakuum wird das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.47 g (4.06 mmol), 54%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1.49 (s, CH_3 , 27H); 3.58 (br. s, CH_{ax} , 3H); 4.24 (s, CH_2 , 6H); 4.70 (br. s, CH_{eq} , 3H); 7.31 (sh, arom. H, 3H); 7.72 (sh, arom. H, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 28.1 (CH_3); 66.1 (CH_2); 70.6 (CH_{ax}); 72.0 (CH_{eq}); 82.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 108.0 (CO_3); 125.5, 127.8, 129.3, 137.5 (arom. C); 169.6 (COO^tBu)

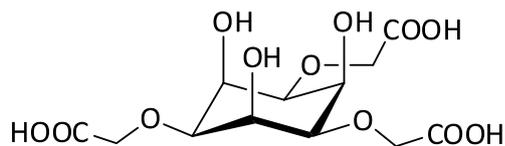
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2980; 1766; 1739; 1452; 1369; 1331; 1298; 1228; 1154; 1110; 1078; 1025; 985; 936; 898; 839; 762; 726; 701

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{O}_{12}$ (608.67 g/mol)

% berechnet: C: 61.17 H: 7.29

% gefunden: C: 61.20 H: 7.52

6.4.8 *cis*-Inosit-1,3,5-tri-*O*-essigsäure (8)



2.00 g (3.29 mmol) *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat-2,4,6-tri-*O*-*tert*-butylacetat werden in einem Gemisch aus 10 ml Wasser und 20 ml Trifluoressigsäure

5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird nach Trocknen am Hochvakuum als farbloses Harz erhalten, aus dem durch Zugabe von Diethylether ein weißer Feststoff gefällt werden kann. Dieser wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und erneut am Hochvakuum getrocknet. Der Feststoff wird in wasserfreiem Methanol aufgenommen und die Lösung solange mit Natriummethanolat (~ 0.5 M Lösung in Methanol) versetzt bis eine basische Reaktion beobachtet werden kann. Die Reaktionslösung wird anschließend 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Waschen des Rückstandes mit Ethanol wird dieser in wenig Ethanol suspendiert, mit 3 M Salzsäure ein pH-Wert < 1 eingestellt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der weiße Feststoff abfiltriert und erneut mit Ethanol gewaschen. Nach Aufnahme des Rückstandes in Wasser wird der Ligand mit Hilfe eines Kationentauschers in die protonierte Form überführt. Nach Gefriertrocknung des Eluats wird das Produkt als weißer Feststoff bzw. farbloses Harz erhalten.

Ausbeute: 595 mg (1.68 mmol), 51%

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , $\text{pH}^* = 2.30$): δ [ppm] = 3.50 (s, CH_{ax} , 3H); 4.37 (s, CH_2 , 6H); 4.52 (s, CH_{eq} , 3H); zusätzliche kleine Signale durch partielle Lactonbildung im Bereich von 3.81 - 4.72

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , $\text{pH}^* = 2.30$): δ [ppm] = 68.4 (CH_2); 71.8 (CH_{eq}); 78.7 (CH_{ax}); 177.3 (COOH)

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ (354.26 g/mol)

% berechnet: C: 40.68 H: 5.12

% gefunden: C: 40.86 H: 5.06

6.5 Synthese der Komplexverbindungen

6.5.1 $\text{Ti}_2\text{Ca}_2(\text{bclH}_{-6})_2 \cdot 17.5\text{H}_2\text{O}$

Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer basischen Lösung (KOD) einer NMR-Probe der Verbindung erhalten werden. Die Pulverprobe der Substanz wurde durch Versetzen einer methanolischen Suspension des Liganden (20 mg (0.05 mmol) bcl) mit 15 μl (0.05 mmol) Titanisopropoxid und anschließender Entfernung des Lösungsmittels erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , $\text{pH}^* > 10$): δ [ppm] = 3.63 (m, 2H); 3.67 (m, 2H); 3.76 (m, 2H); 3.92 (m, 2H); 4.17 (m, 2H); 4.32 (m, 2H); 4.37 (m, 2H)

6.5.2 $[\text{Lu}_3(\text{bclH}_{-6})]\text{Cl}_3$

300 mg (0.78 mmol) $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 ml Wasser gelöst und zu einer Lösung von 100 mg (0.26 mmol) bcl in 10 ml Wasser getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsversamper entfernt und der Rückstand mittels NMR- und Massenspektrometrie charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): δ [ppm] = 3.92 (m); 4.10 (m); 4.30 (m); 4.33 (m); 4.40 (m); 4.64 (m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): 70.8; 72.6; 73.5; 73.8; 75.8; 76.1; 83.1

MS: $\text{Lu}_3\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{Cl}_3$ (1011.56 g/mol)
 ES^+ m/z (%) = $[\text{Lu}_2(\text{bcIH}_{-4})+\text{Cl}]^+$ 767.1 (100); $[\text{Lu}_3(\text{bcIH}_{-6})+2\text{Cl}]^+$
 975.1 (69); $[\text{Lu}_3(\text{bcIH}_{-5})+3\text{Cl}]^+$ 1013.1
 ES^- m/z (%) = $[\text{Lu}_2(\text{bcIH}_{-6})+\text{Cl}]^-$ 765.1 (100); $[\text{Lu}_2(\text{bcIH}_{-5})+2\text{Cl}]^-$
 801.1 (36); $[\text{Lu}_3(\text{bcIH}_{-5})+3\text{Cl}]^-$ 1011.0 (22)

6.5.3 $\text{Na}_3\text{Inota} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Der Natriumkomplex des Liganden Inota wird als Zwischenprodukt bei der Synthese der Verbindung *cis*-Inosit-1,3,5-tri-*O*-essigsäure erhalten (siehe dazu auch Kapitel 6.4.8). Dabei werden in Lösung zwei Spezies mit unterschiedlicher Konformation des Liganden beobachtet. In 1 M DCl konnte aus den Integrationen im ^1H -NMR ein Verhältnis für Spezies 1 : Spezies 2 von 65 : 35 bestimmt werden.

Ausbeute: 60 % (bezogen auf *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat-2,4,6-tri-*O*-*tert*-butylacetat (7))

Spezies 1

^1H -NMR (1M DCl): δ [ppm] = 3.55 (m, CH_{ax} , 3H); 4.39 (s, CH_2 , 6H); 4.53 (m, CH_{eq} , 3H)
 ^{13}C -NMR (1M DCl): δ [ppm] = 68.5 (CH_2); 71.6 (CH_{eq}); 78.6 (CH_{ax}); 177.1 (COOH)

Spezies 2

^1H -NMR (1M DCl): δ [ppm] = 3.87 (m, CH_{ax} , 3H); 3.98 (m, CH_{eq} , 3H); 4.47 (s, CH_2 , 6H)
 ^{13}C -NMR (1M DCl): δ [ppm] = 70.6 (CH_{ax}); 74.4 (CH_2); 84.2 (CH_{eq}); 177.6 (COOH)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1724; 1433; 1206; 1146; 1095; 1053; 871; 817; 759; 656; 577

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_{12}\text{Na}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (465.25 g/mol)

% berechnet: C: 30.98 H: 4.33
 % gefunden: C: 30.70 H: 4.08

6.5.4 $\text{K}_3\text{Inota} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

1.0 g (2.15 mmol) $\text{Na}_3\text{Inota} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ werden in wenig Wasser (40 ml) gelöst und auf eine mit K^+ beladene Kationenaustauschersäule gegeben. Das Produkt wird durch Elution mit ca. 500 ml Wasser und nach Einengen am Rotationsverdampfer als farbloses Harz erhalten. Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie kann in 1 M DCl für Spezies 1 : Spezies 2 ein Verhältnis von 94 : 6 bestimmt werden.

| | |
|--------------------------|---|
| Ausbeute: | 93 % (bezogen auf $\text{Na}_3\text{Inota} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) |
| Spezies 1 | $^1\text{H-NMR (1M DCl)}$: δ [ppm] = 3.54 (m, CH_{ax} , 3H); 4.39 (s, CH_2 , 6H); 4.52 (m, CH_{eq} , 3H) $^{13}\text{C-NMR (1M DCl)}$: δ [ppm] = 68.6 (CH_2); 71.7 (CH_{eq}); 78.7 (CH_{ax}); 177.1 (COOH) |
| Spezies 2 | $^1\text{H-NMR (1M DCl)}$: δ [ppm] = 3.86 (m, CH_{ax} , 3H); 3.94 (m, CH_{eq} , 3H); 4.44 (s, CH_2 , 6H) $^{13}\text{C-NMR (1M DCl)}$: Signalintensität zu gering |
| IR: | $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1587; 1407; 1322; 1097; 910; 859; 682; 600 |
| Elementaranalyse: | $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_{12}\text{K}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (513.57 g/mol) |
| | % berechnet: C: 28.06 H: 3.93 |
| | % gefunden: C: 28.04 H: 4.10 |

6.5.5 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mn}(\text{Inota})]_2$

50 mg (0.11 mmol) $\text{Na}_3\text{Inota} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ wurden in wenig Wasser (3 ml) gelöst und mit 47 mg (0.24 mmol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich ein weißer Niederschlag der in der Hitze und durch Zugabe von Wasser wieder aufgelöst wurde. Nach wenigen Tagen bildeten sich farblose Kristalle von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mn}(\text{Inota})]_2$, die jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren.

6.5.6 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$

50 mg (0.11 mmol) $\text{Na}_3\text{Inota} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ wurden in wenig Wasser (3 ml) gelöst und mit 47 mg (0.24 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich ein hellgelber Niederschlag, der in der Hitze und durch Zugabe von Wasser wieder aufgelöst wurde. Nach weni-

gen Tagen bildeten sich hellgelbe Kristalle von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3153; 1705; 1606; 1454; 1417; 1379; 1329; 1302; 1250; 1228; 1146; 1097; 1070; 1018; 962; 924; 887; 795; 706; 584; 540; 519

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{Fe}_3 \cdot 6.75\text{H}_2\text{O}$ (991.62 g/mol)

% berechnet: C: 29.07 H: 4.42

% gefunden: C: 28.48 H: 4.56

6.5.7 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$

50 mg (0.11 mmol) $\text{Na}_3\text{Inota} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ wurden in wenig Wasser (3 ml) gelöst und mit 57 mg (0.24 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Dabei fällt sofort ein rosafarbener Niederschlag aus, der sich in der Hitze und durch Zugabe von ausreichend Wasser wieder löst. Innerhalb weniger Minuten kristallisieren rosafarbene Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3195; 1589; 1458; 1396; 1327; 1302; 1252; 1157; 1066; 1018; 962; 920; 889; 781; 688; 600

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{Co}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (987.37 g/mol)

% berechnet: C: 29.19 H: 4.29

% gefunden: C: 29.38 H: 4.64

(Die Röntgenstrukturanalyse ergab für den Komplex die

Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{Co}_3 \cdot 6.75\text{H}_2\text{O}$)

6.5.8 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$

50 mg (0.11 mmol) $\text{Na}_3\text{Inota} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ wurden in wenig Wasser (3 ml) gelöst und mit 57 mg (0.24 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Nach Überschichten der Lösung mit Ethanol bildeten sich innerhalb weniger Wochen hellgrüne Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$.

6.5.9 [Cu(H₂O)₆][Cu(Inota)]₂ · 0.60H₂O

50 mg (0.11 mmol) Na₃Inota · 2.5H₂O wurden in wenig Wasser (3 ml) gelöst und mit 57 mg (0.24 mmol) CuCl₂ · 6H₂O versetzt. Durch langsames Verdampfen der Lösung bei Raumtemperatur konnten nach einigen Wochen Kristalle erhalten werden, welche röntgenkristallographisch untersucht werden konnten.

6.5.10 [Zn(H₂O)₆][Zn(Inota)]₂ · 0.50H₂O

50 mg (0.11 mmol) Na₃Inota · 2.5H₂O wurden in wenig Wasser (3 ml) gelöst und mit 32 mg (0.24 mmol) ZnCl₂ versetzt. Der ausfallende Niederschlag wurde durch Erhitzen und Wasserzugabe gelöst. Durch langsames Verdampfen bei Raumtemperatur konnten nach wenigen Tagen Kristalle erhalten werden, deren röntgenkristallographische Untersuchung die Zusammensetzung [Zn(H₂O)₆][Zn(Inota)]₂ · 0.50H₂O ergab.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3205; 1589; 1466; 1406; 1329; 1304; 1254; 1157; 1070; 1020; 964; 924; 891; 820; 781; 667

Elementaranalyse: C₂₄H₃₀O₂₄Zn₃ · 6.5H₂O (1015.72 g/mol)

% berechnet: C: 28.38 H: 4.27

% gefunden: C: 28.11 H: 4.42

6.5.11 [Nd(H₂O)₈]₂[Nd₁₈(InotaH₋₂)₁₂(H₂O)₆] · 93H₂O

Eine wässrige Lösung von 50 mg (0.14 mmol) H₃Inota in 3 ml H₂O wurde mit 154 mg (0.21 mmol) Nd(NO₃)₃ · 6H₂O versetzt. Der pH-Wert der violetten Lösung wurde durch Zugabe von Triethylamin auf 10 gebracht und die Reaktionslösung anschließend für eine Stunde unter gelindem Erwärmen gerührt. Nach einigen Tagen konnte die Bildung von hellvioletten Kristallen beobachtet werden, welche einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden.

A

KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Kristallstrukturdaten der organischen Verbindungen

1. 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-*cis*-inosit (1)

Tabelle 1: Kristallographische Daten.

| | | |
|--|---|----------------|
| Operator | Dr. Volker Huch / Dr. Christian Neis | |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | |
| Identifizierungscode | sh2995 | |
| Zusammensetzung | C ₁₂ H ₂₀ O ₆ | |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 260.28 | |
| Temperatur [K] | 200(2) | |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | |
| Zellkonstanten | a = 9.3064(19) Å | α = 90°. |
| | b = 10.023(2) Å | β = 94.05(3)°. |
| | c = 13.622(3) Å | γ = 90°. |
| Volumen [Å ³] | 1267.4(4) | |
| Z | 4 | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.364 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.109 | |
| F(000) | 560 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.82 x 0.28 x 0.07 | |
| theta-Bereich [°] | 2.53 bis 26.00 | |
| hkl-Bereich | -11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16 | |
| Gemessene Reflexe | 11874 | |
| Unabhängige Reflexe | 2482 [R(int) = 0.0719] | |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 99.6 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 2482 / 0 / 171 | |
| Goodness-of-fit gegen F ² | 1.040 | |
| R / wR für I > 2σ(I) | R ₁ = 0.0345, wR ₂ = 0.0889 | |
| R für alle Reflexe | R ₁ = 0.0418, wR ₂ = 0.0934 | |
| max. und min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.257 und -0.143 | |

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

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| C(1) | 4602(1) | 2150(1) | 7651(1) | 24(1) |
| O(1) | 3860(1) | 985(1) | 7311(1) | 30(1) |
| C(2) | 3625(1) | 3312(1) | 7907(1) | 24(1) |
| O(2) | 2611(1) | 2920(1) | 8599(1) | 33(1) |
| C(3) | 2682(1) | 3848(1) | 7013(1) | 26(1) |
| O(3) | 1313(1) | 3253(1) | 7128(1) | 35(1) |
| C(7) | 1170(1) | 3045(1) | 8158(1) | 30(1) |
| C(8) | 391(2) | 1745(2) | 8292(1) | 53(1) |
| C(9) | 451(2) | 4229(2) | 8621(1) | 40(1) |
| C(4) | 3233(1) | 3513(1) | 5991(1) | 26(1) |
| O(4) | 2765(1) | 2216(1) | 5680(1) | 32(1) |
| C(5) | 4877(1) | 3623(1) | 6084(1) | 24(1) |
| O(5) | 5457(1) | 3131(1) | 5201(1) | 30(1) |
| C(6) | 5623(1) | 2754(1) | 6925(1) | 23(1) |
| O(6) | 6359(1) | 1742(1) | 6411(1) | 27(1) |
| C(10) | 6688(1) | 2324(1) | 5488(1) | 27(1) |
| C(11) | 6799(2) | 1213(2) | 4740(1) | 37(1) |
| C(12) | 8030(2) | 3188(2) | 5612(1) | 42(1) |

Tabelle 3: Bindungslängen [\AA].

| | | | |
|-----------|----------|-------------|----------|
| C(1)-O(1) | 1.417(2) | C(7)-C(9) | 1.520(2) |
| C(1)-C(2) | 1.533(2) | C(4)-O(4) | 1.425(2) |
| C(1)-C(6) | 1.543(2) | C(4)-C(5) | 1.530(2) |
| C(2)-O(2) | 1.435(1) | C(5)-O(5) | 1.441(1) |
| C(2)-C(3) | 1.547(2) | C(5)-C(6) | 1.563(2) |
| O(2)-C(7) | 1.436(2) | O(5)-C(10) | 1.434(2) |
| C(3)-O(3) | 1.425(2) | C(6)-O(6) | 1.434(1) |
| C(3)-C(4) | 1.554(2) | O(6)-C(10) | 1.438(1) |
| O(3)-C(7) | 1.434(1) | C(10)-C(11) | 1.518(2) |
| C(7)-C(8) | 1.509(2) | C(10)-C(12) | 1.519(2) |

Tabelle 4: Bindungswinkel [$^\circ$].

| | | | |
|----------------|----------|-----------------|----------|
| O(1)-C(1)-C(2) | 114.7(1) | O(2)-C(7)-C(8) | 108.4(1) |
| O(1)-C(1)-C(6) | 114.9(1) | O(3)-C(7)-C(9) | 111.5(1) |
| C(2)-C(1)-C(6) | 104.4(1) | O(2)-C(7)-C(9) | 108.7(1) |
| O(2)-C(2)-C(1) | 111.7(1) | C(8)-C(7)-C(9) | 113.3(1) |
| O(2)-C(2)-C(3) | 104.4(1) | O(4)-C(4)-C(5) | 111.9(1) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 113.5(1) | O(4)-C(4)-C(3) | 110.5(1) |
| C(2)-O(2)-C(7) | 109.9(1) | C(5)-C(4)-C(3) | 107.5(1) |
| O(3)-C(3)-C(2) | 103.3(1) | O(5)-C(5)-C(4) | 109.7(1) |
| O(3)-C(3)-C(4) | 111.2(1) | O(5)-C(5)-C(6) | 104.4(1) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 115.2(1) | C(4)-C(5)-C(6) | 114.3(1) |
| C(3)-O(3)-C(7) | 108.3(1) | C(10)-O(5)-C(5) | 107.7(1) |
| O(3)-C(7)-O(2) | 105.9(1) | O(6)-C(6)-C(1) | 111.8(1) |
| O(3)-C(7)-C(8) | 108.8(1) | O(6)-C(6)-C(5) | 103.9(1) |

| | | | |
|------------------|----------|-------------------|----------|
| C(1)-C(6)-C(5) | 115.3(1) | O(6)-C(10)-C(11) | 108.5(1) |
| C(6)-O(6)-C(10) | 106.1(1) | O(5)-C(10)-C(12) | 110.1(1) |
| O(5)-C(10)-O(6) | 104.6(1) | O(6)-C(10)-C(12) | 111.0(1) |
| O(5)-C(10)-C(11) | 108.8(1) | C(11)-C(10)-C(12) | 113.5(1) |

2. 3,3'-O-(Ethan-1,2-diyl)-bis(1,2:4,5-di-O-isopropyliden-cis-inosit) (2)

Tabelle 1: Kristallographische Daten.

| | | |
|--|---|----------------|
| Operator | Dr. Volker Huch / Dr. Christian Neis | |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | |
| Identifizierungscode | sh2997 | |
| Zusammensetzung | C ₂₆ H ₄₂ O ₁₂ | |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 546.60 | |
| Temperatur [K] | 200(2) | |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | |
| Zellkonstanten | a = 9.665(5) Å | α = 90°. |
| | b = 6.305(3) Å | β = 92.40(8)°. |
| | c = 22.812(17) Å | γ = 90°. |
| Volumen [Å ³] | 1389.0(14) | |
| Z | 2 | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.307 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.103 | |
| F(000) | 588 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.44 x 0.11 x 0.06 | |
| theta-Bereich [°] | 2.71 bis 25.00°. | |
| hkl-Bereich | -11 ≤ h ≤ 11, -7 ≤ k ≤ 7, -27 ≤ l ≤ 27 | |
| Gemessene Reflexe | 9203 | |
| Unabhängige Reflexe | 2442 [R(int) = 0.2073] | |
| Vollständigkeit bis theta = 25.00° | 99.8 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 2442 / 0 / 176 | |
| Goodness-of-fit gegen F ² | 0.827 | |
| R / wR für I > 2σ(I) | R ₁ = 0.0581, wR ₂ = 0.1289 | |
| R für alle Reflexe | R ₁ = 0.1152, wR ₂ = 0.1495 | |
| max. und min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.254 und -0.208 | |

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

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|----------|----------|---------|-------|
| C(1) | -899(3) | 6671(5) | 3126(1) | 37(1) |
| O(1) | -1045(2) | 4710(4) | 3414(1) | 44(1) |
| C(2) | 620(3) | 7340(5) | 3040(1) | 36(1) |
| O(2) | 1472(2) | 5527(4) | 2968(1) | 44(1) |
| O(3) | 2661(2) | 7578(4) | 3633(1) | 53(1) |
| C(3) | 1337(3) | 8523(6) | 3567(1) | 38(1) |
| C(7) | 2844(3) | 6098(6) | 3165(1) | 43(1) |
| C(8) | 3547(4) | 4164(7) | 3408(2) | 69(1) |
| C(9) | 3627(3) | 7149(7) | 2677(2) | 64(1) |
| C(4) | 572(3) | 8410(5) | 4137(1) | 38(1) |
| O(4) | 467(2) | 6284(3) | 4328(1) | 41(1) |
| C(1EN) | 364(3) | 6015(5) | 4952(1) | 44(1) |
| C(5) | -844(3) | 9420(5) | 3995(1) | 37(1) |
| O(5) | -1780(2) | 8963(4) | 4452(1) | 48(1) |
| C(6) | -1592(3) | 8546(6) | 3426(1) | 41(1) |
| O(6) | -2930(2) | 7936(4) | 3613(1) | 56(1) |
| C(10) | -3138(3) | 8848(6) | 4178(1) | 47(1) |
| C(11) | -3975(4) | 7354(7) | 4531(2) | 68(1) |
| C(12) | -3757(4) | 11038(7) | 4114(2) | 70(1) |

Tabelle 3: Bindungslängen [\AA].

| | | | |
|-----------|----------|-----------------|----------|
| C(1)-O(1) | 1.410(4) | C(4)-O(4) | 1.414(4) |
| C(1)-C(6) | 1.534(4) | C(4)-C(5) | 1.531(4) |
| C(1)-C(2) | 1.547(4) | O(4)-C(1EN) | 1.441(4) |
| C(2)-O(2) | 1.423(4) | C(1EN)-C(1EN)#1 | 1.481(7) |
| C(2)-C(3) | 1.553(4) | C(5)-O(5) | 1.437(4) |
| O(2)-C(7) | 1.428(4) | C(5)-C(6) | 1.561(4) |
| O(3)-C(3) | 1.413(4) | O(5)-C(10) | 1.432(4) |
| O(3)-C(7) | 1.436(4) | C(6)-O(6) | 1.431(4) |
| C(3)-C(4) | 1.524(4) | O(6)-C(10) | 1.434(4) |
| C(7)-C(8) | 1.491(5) | C(10)-C(11) | 1.499(5) |
| C(7)-C(9) | 1.524(5) | C(10)-C(12) | 1.509(5) |

Tabelle 4: Bindungswinkel [$^\circ$].

| | | | |
|----------------|----------|----------------------|----------|
| O(1)-C(1)-C(6) | 114.4(2) | O(2)-C(7)-O(3) | 104.9(2) |
| O(1)-C(1)-C(2) | 114.4(2) | O(2)-C(7)-C(8) | 108.3(3) |
| C(6)-C(1)-C(2) | 106.3(3) | O(3)-C(7)-C(8) | 108.9(3) |
| O(2)-C(2)-C(1) | 110.6(3) | O(2)-C(7)-C(9) | 111.2(3) |
| O(2)-C(2)-C(3) | 103.5(2) | O(3)-C(7)-C(9) | 110.0(3) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 115.4(2) | C(8)-C(7)-C(9) | 113.2(3) |
| C(2)-O(2)-C(7) | 107.2(2) | O(4)-C(4)-C(3) | 110.6(3) |
| C(3)-O(3)-C(7) | 109.5(2) | O(4)-C(4)-C(5) | 112.6(3) |
| O(3)-C(3)-C(4) | 111.0(2) | C(3)-C(4)-C(5) | 105.2(2) |
| O(3)-C(3)-C(2) | 104.7(2) | C(4)-O(4)-C(1EN) | 115.2(2) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 114.9(2) | O(4)-C(1EN)-C(1EN)#1 | 107.5(3) |

| | | | |
|-----------------|----------|-------------------|----------|
| O(5)-C(5)-C(4) | 110.4(2) | C(6)-O(6)-C(10) | 108.9(2) |
| O(5)-C(5)-C(6) | 104.4(2) | O(5)-C(10)-O(6) | 104.6(2) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 114.0(3) | O(5)-C(10)-C(11) | 107.7(3) |
| C(10)-O(5)-C(5) | 106.7(2) | O(6)-C(10)-C(11) | 109.3(3) |
| O(6)-C(6)-C(1) | 110.1(3) | O(5)-C(10)-C(12) | 110.4(3) |
| O(6)-C(6)-C(5) | 103.9(2) | O(6)-C(10)-C(12) | 110.5(3) |
| C(1)-C(6)-C(5) | 116.6(2) | C(11)-C(10)-C(12) | 114.0(3) |

3. 3-Benzyl-1,2:4,5-di-O-isopropyliden-*cis*-inosit (4)

Tabelle 1: Kristallographische Daten.

| | | |
|--|---|------------------|
| Operator | Dr. Volker Huch / Dr. Christian Neis | |
| Diffraktometer | Bruker X8 APEX, Nonius Kappa CCD | |
| Identifizierungscode | sh3174 | |
| Zusammensetzung | C ₁₉ H ₂₆ O ₆ | |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 350.40 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Zellkonstanten | a = 17.438(3) Å | α = 90°. |
| | b = 6.0034(8) Å | β = 105.203(4)°. |
| | c = 17.578(2) Å | γ = 90°. |
| Volumen [Å ³] | 1775.8(4) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.311 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.097 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 752 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.65 x 0.44 x 0.10 | |
| theta-Bereich [°] | 1.46 bis 26.00. | |
| hkl-Bereich | -21 ≤ h ≤ 21, -7 ≤ k ≤ 7, -21 ≤ l ≤ 12 | |
| Gemessene Reflexe | 15309 | |
| Unabhängige Reflexe | 3495 [R(int) = 0.0400] | |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 100.0 % | |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan | |
| max. und min. Transmission | 0.9904 und 0.9398 | |
| Verfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 3495 / 1 / 233 | |
| Goodness-of-fit gegen F ² | 1.016 | |
| R / wR für I > 2σ(I) | R ₁ = 0.0370, wR ₂ = 0.0839 | |
| R für alle Reflexe | R ₁ = 0.0516, wR ₂ = 0.0923 | |
| max. und min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.271 und -0.228 | |

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

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| O(1) | 6594(1) | 3307(2) | 1715(1) | 20(1) |
| O(2) | 5470(1) | 5266(2) | 1178(1) | 25(1) |
| O(3) | 5179(1) | 3600(2) | 2566(1) | 21(1) |
| O(4) | 5510(1) | 6395(2) | 3927(1) | 23(1) |
| O(5) | 6853(1) | 6216(2) | 4329(1) | 24(1) |
| O(6) | 6690(1) | 2584(2) | 3278(1) | 22(1) |
| C(1) | 6659(1) | 5250(2) | 2193(1) | 18(1) |
| C(2) | 5815(1) | 6279(2) | 1919(1) | 20(1) |
| C(3) | 5308(1) | 5936(2) | 2496(1) | 19(1) |
| C(4) | 5764(1) | 7079(2) | 3257(1) | 19(1) |
| C(5) | 6672(1) | 6639(2) | 3501(1) | 19(1) |
| C(6) | 6939(1) | 4692(2) | 3074(1) | 18(1) |
| C(7) | 6060(1) | 3874(2) | 975(1) | 21(1) |
| C(8) | 5664(1) | 1784(3) | 598(1) | 30(1) |
| C(9) | 6476(1) | 5135(3) | 450(1) | 30(1) |
| C(10) | 6174(1) | 6784(2) | 4593(1) | 22(1) |
| C(11) | 6120(1) | 5228(3) | 5248(1) | 31(1) |
| C(12) | 6210(1) | 9223(3) | 4830(1) | 29(1) |
| C(13) | 4570(1) | 3025(3) | 2946(1) | 24(1) |
| C(14) | 4054(1) | 1186(2) | 2503(1) | 21(1) |
| C(15) | 3866(1) | 1042(3) | 1687(1) | 32(1) |
| C(16) | 3366(1) | -630(3) | 1298(1) | 42(1) |
| C(17) | 3042(1) | -2139(3) | 1720(1) | 39(1) |
| C(18) | 3214(1) | -1996(3) | 2526(1) | 32(1) |
| C(19) | 3727(1) | -354(3) | 2917(1) | 25(1) |

Tabelle 3: Bindungslängen [\AA].

| | | | |
|------------|------------|-------------|------------|
| O(1)-C(1) | 1.4250(16) | C(3)-C(4) | 1.528(2) |
| O(1)-C(7) | 1.4274(17) | C(4)-C(5) | 1.5510(19) |
| O(2)-C(2) | 1.4206(17) | C(5)-C(6) | 1.5266(19) |
| O(2)-C(7) | 1.4402(17) | C(7)-C(8) | 1.501(2) |
| O(3)-C(3) | 1.4308(17) | C(7)-C(9) | 1.518(2) |
| O(3)-C(13) | 1.4372(17) | C(10)-C(11) | 1.505(2) |
| O(4)-C(4) | 1.4244(17) | C(10)-C(12) | 1.520(2) |
| O(4)-C(10) | 1.4323(17) | C(13)-C(14) | 1.506(2) |
| O(5)-C(10) | 1.4228(17) | C(14)-C(15) | 1.388(2) |
| O(5)-C(5) | 1.4273(17) | C(14)-C(19) | 1.388(2) |
| O(6)-C(6) | 1.4148(17) | C(15)-C(16) | 1.387(2) |
| C(1)-C(6) | 1.5338(19) | C(16)-C(17) | 1.382(3) |
| C(1)-C(2) | 1.5518(19) | C(17)-C(18) | 1.373(2) |
| C(2)-C(3) | 1.5241(19) | C(18)-C(19) | 1.386(2) |

Tabelle 4: Bindungswinkel [°].

| | | | |
|-----------------|------------|-------------------|------------|
| C(1)-O(1)-C(7) | 105.90(10) | C(5)-C(6)-C(1) | 105.78(11) |
| C(2)-O(2)-C(7) | 108.49(10) | O(1)-C(7)-O(2) | 104.54(11) |
| C(3)-O(3)-C(13) | 115.34(10) | O(1)-C(7)-C(8) | 108.55(12) |
| C(4)-O(4)-C(10) | 105.58(10) | O(2)-C(7)-C(8) | 108.56(12) |
| C(10)-O(5)-C(5) | 108.01(10) | O(1)-C(7)-C(9) | 111.81(12) |
| O(1)-C(1)-C(6) | 111.83(11) | O(2)-C(7)-C(9) | 110.29(12) |
| O(1)-C(1)-C(2) | 102.74(11) | C(8)-C(7)-C(9) | 112.72(13) |
| C(6)-C(1)-C(2) | 115.21(11) | O(5)-C(10)-O(4) | 104.98(11) |
| O(2)-C(2)-C(3) | 111.90(11) | O(5)-C(10)-C(11) | 109.02(12) |
| O(2)-C(2)-C(1) | 104.66(11) | O(4)-C(10)-C(11) | 108.93(12) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 114.07(11) | O(5)-C(10)-C(12) | 110.02(12) |
| O(3)-C(3)-C(2) | 108.77(11) | O(4)-C(10)-C(12) | 110.36(12) |
| O(3)-C(3)-C(4) | 114.97(11) | C(11)-C(10)-C(12) | 113.20(13) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 105.21(11) | O(3)-C(13)-C(14) | 110.50(12) |
| O(4)-C(4)-C(3) | 113.04(11) | C(15)-C(14)-C(19) | 118.83(14) |
| O(4)-C(4)-C(5) | 103.76(11) | C(15)-C(14)-C(13) | 121.84(14) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 115.18(11) | C(19)-C(14)-C(13) | 119.27(14) |
| O(5)-C(5)-C(6) | 110.52(11) | C(16)-C(15)-C(14) | 120.21(16) |
| O(5)-C(5)-C(4) | 104.46(11) | C(17)-C(16)-C(15) | 120.12(17) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 114.53(11) | C(18)-C(17)-C(16) | 120.25(16) |
| O(6)-C(6)-C(5) | 113.96(11) | C(17)-C(18)-C(19) | 119.64(16) |
| O(6)-C(6)-C(1) | 114.43(11) | C(18)-C(19)-C(14) | 120.93(15) |

4. 3-Benzyl-1,2:4,5-di-O-isopropyliden-cis-inosose (5)**Tabelle 1:** Kristallographische Daten.

| | | |
|--|--|------------------------|
| Operator | Dr. Volker Huch / Dr. Christian Neis | |
| Diffraktometer | Bruker X8 APEX, Nonius Kappa CCD | |
| Identifizierungscode | sh3182 | |
| Zusammensetzung | C ₁₉ H ₂₄ O ₆ | |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 348.38 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Zellkonstanten | a = 10.6499(8) Å | α = 79.156(5)°. |
| | b = 12.0341(9) Å | β = 73.519(4)°. |
| | c = 14.5239(12) Å | γ = 89.509(5)°. |
| Volumen [Å ³] | 1751.1(2) | |
| Z | 4 | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.321 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.098 | |
| F(000) | 744 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.58 x 0.05 x 0.02 | |

| | |
|--|--|
| theta-Bereich [°] | 1.49 bis 25.00. |
| hkl-Bereich | $-12 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 17$ |
| Gemessene Reflexe | 24173 |
| Unabhängige Reflexe | 6152 [R(int) = 0.0688] |
| Vollständigkeit bis theta = 25.00° | 99.8 % |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan |
| max. und min. Transmission | 0.9980 und 0.9454 |
| Verfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² |
| Daten / Restraints / Parameter | 6152 / 0 / 459 |
| Goodness-of-fit gegen F ² | 0.983 |
| R / wR für I > 2σ(I) | R ₁ = 0.0473, wR ₂ = 0.0870 |
| R für alle Reflexe | R ₁ = 0.1213, wR ₂ = 0.1123 |
| max. und min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.276 und -0.208 |

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$).
 $U(\text{eq}) = 1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| C(1) | 10162(2) | 2797(2) | 2616(2) | 24(1) |
| C(3) | 10313(3) | 2370(2) | 946(2) | 25(1) |
| O(7) | 8437(2) | 3423(1) | 740(1) | 27(1) |
| O(9) | 9212(2) | 5237(1) | 1393(1) | 26(1) |
| O(8) | 8764(2) | 2702(1) | 2877(1) | 25(1) |
| O(11) | 9634(2) | 1382(1) | 906(1) | 31(1) |
| O(12) | 10316(2) | 910(1) | 2261(1) | 26(1) |
| O(10) | 9935(2) | 4782(1) | 2733(1) | 27(1) |
| C(6) | 10563(2) | 4023(2) | 2122(2) | 23(1) |
| C(2) | 10772(2) | 2067(2) | 1880(2) | 24(1) |
| C(5) | 10103(2) | 4372(2) | 1189(2) | 21(1) |
| C(4) | 9460(3) | 3386(2) | 948(2) | 21(1) |
| C(14) | 8345(3) | 6177(2) | 2739(2) | 33(1) |
| C(13) | 9549(2) | 5719(2) | 2128(2) | 24(1) |
| C(15) | 10670(3) | 6597(2) | 1662(2) | 34(1) |
| C(17) | 9028(3) | -463(2) | 1904(2) | 38(1) |
| C(16) | 10096(3) | 450(2) | 1483(2) | 28(1) |
| C(20) | 6999(3) | 2202(2) | 4368(2) | 25(1) |
| C(19) | 8158(3) | 1798(2) | 3676(2) | 33(1) |
| C(18) | 11361(3) | 39(2) | 880(2) | 38(1) |
| C(21) | 5919(3) | 1477(2) | 4853(2) | 34(1) |
| C(24) | 5926(3) | 3626(3) | 5224(2) | 44(1) |
| C(23) | 4859(3) | 2888(3) | 5704(2) | 48(1) |
| C(22) | 4853(3) | 1814(3) | 5521(2) | 43(1) |
| C(25) | 7001(3) | 3287(2) | 4556(2) | 32(1) |
| C(28) | 5133(2) | 2539(2) | 1261(2) | 24(1) |
| C(27) | 5564(3) | 2406(2) | 2207(2) | 26(1) |
| C(26) | 5058(2) | 3341(2) | 2764(2) | 24(1) |
| C(31) | 5647(2) | 4451(2) | 2098(2) | 23(1) |
| C(30) | 5236(2) | 4635(2) | 1141(2) | 20(1) |
| C(29) | 4456(3) | 3632(2) | 1070(2) | 21(1) |
| O(33) | 3666(2) | 3281(1) | 2984(1) | 26(1) |
| O(32) | 3435(2) | 3695(1) | 853(1) | 25(1) |

| | | | | |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| C(38) | 4882(3) | 6242(2) | 1777(2) | 25(1) |
| O(37) | 5124(2) | 5396(1) | 2531(1) | 24(1) |
| O(36) | 4484(2) | 5613(1) | 1154(1) | 25(1) |
| O(35) | 4264(2) | 1593(1) | 1412(1) | 28(1) |
| O(34) | 4997(2) | 1327(1) | 2754(1) | 31(1) |
| C(39) | 3760(3) | 6914(2) | 2214(2) | 33(1) |
| C(43) | 5695(3) | 54(2) | 1619(2) | 49(1) |
| C(42) | 3374(3) | 24(2) | 2700(2) | 40(1) |
| C(41) | 4590(3) | 730(2) | 2117(2) | 28(1) |
| C(40) | 6121(3) | 6969(2) | 1215(2) | 31(1) |
| C(46) | 693(3) | 3475(3) | 4897(2) | 40(1) |
| C(45) | 1852(3) | 3031(2) | 4454(2) | 25(1) |
| C(44) | 2965(3) | 3795(2) | 3779(2) | 35(1) |
| C(47) | -325(3) | 2799(4) | 5557(2) | 57(1) |
| C(48) | -204(4) | 1674(4) | 5779(2) | 70(1) |
| C(49) | 938(4) | 1201(3) | 5335(3) | 65(1) |
| C(50) | 1975(3) | 1874(2) | 4676(2) | 40(1) |

Tabelle 3: Bindungslängen [Å].

| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| C(1)-O(8) | 1.428(3) | C(28)-O(35) | 1.418(3) |
| C(1)-C(2) | 1.512(3) | C(28)-C(29) | 1.512(3) |
| C(1)-C(6) | 1.520(3) | C(28)-C(27) | 1.549(3) |
| C(3)-O(11) | 1.416(3) | C(27)-O(34) | 1.427(3) |
| C(3)-C(4) | 1.517(3) | C(27)-C(26) | 1.514(3) |
| C(3)-C(2) | 1.550(3) | C(26)-O(33) | 1.424(3) |
| O(7)-C(4) | 1.208(3) | C(26)-C(31) | 1.516(3) |
| O(9)-C(5) | 1.418(3) | C(31)-O(37) | 1.434(3) |
| O(9)-C(13) | 1.435(3) | C(31)-C(30) | 1.550(3) |
| O(8)-C(19) | 1.434(3) | C(30)-O(36) | 1.418(3) |
| O(11)-C(16) | 1.440(3) | C(30)-C(29) | 1.507(3) |
| O(12)-C(16) | 1.424(3) | C(29)-O(32) | 1.213(3) |
| O(12)-C(2) | 1.432(3) | O(33)-C(44) | 1.431(3) |
| O(10)-C(6) | 1.424(3) | C(38)-O(37) | 1.427(3) |
| O(10)-C(13) | 1.428(3) | C(38)-O(36) | 1.432(3) |
| C(6)-C(5) | 1.553(3) | C(38)-C(39) | 1.495(3) |
| C(5)-C(4) | 1.518(3) | C(38)-C(40) | 1.520(3) |
| C(14)-C(13) | 1.504(3) | O(35)-C(41) | 1.430(3) |
| C(13)-C(15) | 1.515(3) | O(34)-C(41) | 1.428(3) |
| C(17)-C(16) | 1.499(3) | C(43)-C(41) | 1.514(4) |
| C(16)-C(18) | 1.520(4) | C(42)-C(41) | 1.497(4) |
| C(20)-C(21) | 1.381(4) | C(46)-C(47) | 1.375(4) |
| C(20)-C(25) | 1.383(3) | C(46)-C(45) | 1.375(4) |
| C(20)-C(19) | 1.496(4) | C(45)-C(50) | 1.383(4) |
| C(21)-C(22) | 1.382(4) | C(45)-C(44) | 1.494(4) |
| C(24)-C(23) | 1.379(4) | C(47)-C(48) | 1.346(5) |
| C(24)-C(25) | 1.390(4) | C(48)-C(49) | 1.378(5) |
| C(23)-C(22) | 1.368(4) | C(49)-C(50) | 1.385(4) |

Tabelle 4: Bindungswinkel [°].

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| O(8)-C(1)-C(2) | 111.19(19) | O(35)-C(28)-C(29) | 110.5(2) |
| O(8)-C(1)-C(6) | 106.82(19) | O(35)-C(28)-C(27) | 105.25(19) |
| C(2)-C(1)-C(6) | 107.4(2) | C(29)-C(28)-C(27) | 112.2(2) |
| O(11)-C(3)-C(4) | 111.7(2) | O(34)-C(27)-C(26) | 111.3(2) |
| O(11)-C(3)-C(2) | 105.52(19) | O(34)-C(27)-C(28) | 103.76(18) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 112.9(2) | C(26)-C(27)-C(28) | 111.3(2) |
| C(5)-O(9)-C(13) | 106.04(17) | O(33)-C(26)-C(27) | 106.95(18) |
| C(1)-O(8)-C(19) | 115.41(19) | O(33)-C(26)-C(31) | 111.63(19) |
| C(3)-O(11)-C(16) | 106.44(18) | C(27)-C(26)-C(31) | 107.1(2) |
| C(16)-O(12)-C(2) | 107.78(17) | O(37)-C(31)-C(26) | 111.0(2) |
| C(6)-O(10)-C(13) | 107.61(18) | O(37)-C(31)-C(30) | 103.35(18) |
| O(10)-C(6)-C(1) | 111.3(2) | C(26)-C(31)-C(30) | 111.09(19) |
| O(10)-C(6)-C(5) | 103.79(18) | O(36)-C(30)-C(29) | 111.0(2) |
| C(1)-C(6)-C(5) | 111.90(19) | O(36)-C(30)-C(31) | 105.42(18) |
| O(12)-C(2)-C(1) | 110.3(2) | C(29)-C(30)-C(31) | 112.50(19) |
| O(12)-C(2)-C(3) | 103.37(17) | O(32)-C(29)-C(30) | 124.3(2) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 111.7(2) | O(32)-C(29)-C(28) | 124.1(2) |
| O(9)-C(5)-C(4) | 111.4(2) | C(30)-C(29)-C(28) | 111.6(2) |
| O(9)-C(5)-C(6) | 105.11(18) | C(26)-O(33)-C(44) | 115.95(18) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 112.44(19) | O(37)-C(38)-O(36) | 104.42(17) |
| O(7)-C(4)-C(3) | 124.6(2) | O(37)-C(38)-C(39) | 109.2(2) |
| O(7)-C(4)-C(5) | 124.5(2) | O(36)-C(38)-C(39) | 108.3(2) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 110.8(2) | O(37)-C(38)-C(40) | 110.7(2) |
| O(10)-C(13)-O(9) | 104.52(17) | O(36)-C(38)-C(40) | 110.7(2) |
| O(10)-C(13)-C(14) | 108.1(2) | C(39)-C(38)-C(40) | 113.1(2) |
| O(9)-C(13)-C(14) | 109.2(2) | C(38)-O(37)-C(31) | 107.56(17) |
| O(10)-C(13)-C(15) | 110.8(2) | C(30)-O(36)-C(38) | 106.19(17) |
| O(9)-C(13)-C(15) | 110.4(2) | C(28)-O(35)-C(41) | 106.62(18) |
| C(14)-C(13)-C(15) | 113.3(2) | C(27)-O(34)-C(41) | 108.55(18) |
| O(12)-C(16)-O(11) | 104.20(18) | O(34)-C(41)-O(35) | 104.92(18) |
| O(12)-C(16)-C(17) | 108.7(2) | O(34)-C(41)-C(42) | 108.2(2) |
| O(11)-C(16)-C(17) | 109.0(2) | O(35)-C(41)-C(42) | 108.7(2) |
| O(12)-C(16)-C(18) | 110.7(2) | O(34)-C(41)-C(43) | 110.6(2) |
| O(11)-C(16)-C(18) | 110.7(2) | O(35)-C(41)-C(43) | 110.4(2) |
| C(17)-C(16)-C(18) | 113.1(2) | C(42)-C(41)-C(43) | 113.7(2) |
| C(21)-C(20)-C(25) | 118.9(3) | C(47)-C(46)-C(45) | 121.6(3) |
| C(21)-C(20)-C(19) | 120.0(2) | C(46)-C(45)-C(50) | 118.5(3) |
| C(25)-C(20)-C(19) | 121.1(2) | C(46)-C(45)-C(44) | 120.2(2) |
| O(8)-C(19)-C(20) | 110.6(2) | C(50)-C(45)-C(44) | 121.2(3) |
| C(20)-C(21)-C(22) | 121.3(3) | O(33)-C(44)-C(45) | 111.0(2) |
| C(23)-C(24)-C(25) | 120.5(3) | C(48)-C(47)-C(46) | 120.0(3) |
| C(22)-C(23)-C(24) | 120.0(3) | C(47)-C(48)-C(49) | 119.8(3) |
| C(23)-C(22)-C(21) | 119.6(3) | C(48)-C(49)-C(50) | 120.7(3) |
| C(20)-C(25)-C(24) | 119.7(3) | C(45)-C(50)-C(49) | 119.3(3) |

5. *cis*-Inosit-1,3,5-orthobenzoat-2,4,6-tri-*O*-*tert*-butylacetat (7)**Tabelle 1:** Kristallographische Daten.

| | | |
|--|---|-----------------|
| Operator | Dr. Volker Huch / Dr. Christian Neis | |
| Diffraktometer | Bruker X8 APEX, Nonius Kappa CCD | |
| Identifizierungscode | sh3044 | |
| Zusammensetzung | C ₃₁ H ₄₄ O ₁₂ | |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 608.66 | |
| Temperatur [K] | 152(2) | |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | |
| Zellkonstanten | a = 11.1849(17) Å | α = 90°. |
| | b = 12.5744(18) Å | β = 90.727(8)°. |
| | c = 22.758(3) Å | γ = 90°. |
| Volumen [Å ³] | 3200.5(8) | |
| Z | 4 | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.263 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.097 | |
| F(000) | 1304 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.69 x 0.07 x 0.05 | |
| theta-Bereich [°] | 1.79 bis 26.90 | |
| hkl-Bereich | -13 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 15, -28 ≤ l ≤ 28 | |
| Gemessene Reflexe | 23937 | |
| Unabhängige Reflexe | 6641 [R(int) = 0.1299] | |
| Vollständigkeit bis theta = 26.90° | 96.1 % | |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan | |
| max. und min. Transmission | 0.9952 und 0.9363 | |
| Verfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 6641 / 0 / 388 | |
| Goodness-of-fit gegen F ² | 1.005 | |
| R / wR für I > 2σ(I) | R ₁ = 0.0909, wR ₂ = 0.2288 | |
| R für alle Reflexe | R ₁ = 0.2284, wR ₂ = 0.3259 | |
| max. und min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.903 und -0.486 | |

Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³).U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| C(1) | 10941(5) | 3845(4) | 2809(3) | 22(1) |
| O(1) | 12219(3) | 3907(3) | 2841(2) | 22(1) |
| C(11) | 12673(5) | 4953(4) | 2910(3) | 25(1) |
| C(12) | 12648(5) | 5289(4) | 3556(3) | 21(1) |

| | | | | |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| O(13) | 12173(4) | 4797(3) | 3935(2) | 26(1) |
| O(14) | 13260(4) | 6204(3) | 3612(2) | 25(1) |
| C(15) | 13389(6) | 6730(5) | 4206(3) | 27(1) |
| C(16) | 14175(6) | 6017(5) | 4590(3) | 33(2) |
| C(17) | 14036(6) | 7762(5) | 4046(3) | 41(2) |
| C(18) | 12186(6) | 6954(5) | 4465(3) | 31(2) |
| C(2) | 10509(5) | 3968(4) | 2170(2) | 19(1) |
| O(2) | 11020(3) | 3108(3) | 1826(2) | 20(1) |
| C(3) | 9147(5) | 3880(4) | 2143(2) | 22(1) |
| O(3) | 8696(4) | 4012(3) | 1553(2) | 25(1) |
| C(31) | 8631(6) | 5098(4) | 1396(3) | 26(1) |
| C(32) | 8325(6) | 5236(5) | 777(3) | 32(2) |
| O(33) | 8181(6) | 4497(4) | 428(2) | 74(2) |
| O(34) | 8217(4) | 6251(3) | 646(2) | 38(1) |
| C(35) | 8017(7) | 6630(5) | 32(3) | 37(2) |
| C(36) | 6853(9) | 6154(7) | -221(4) | 73(3) |
| C(37) | 7955(11) | 7817(7) | 104(4) | 86(4) |
| C(38) | 9081(8) | 6308(8) | -334(3) | 69(3) |
| C(4) | 8794(5) | 2764(4) | 2356(2) | 21(1) |
| O(4) | 9419(3) | 1978(3) | 2002(2) | 21(1) |
| C(5) | 9191(5) | 2657(4) | 2995(2) | 21(1) |
| O(5) | 8826(4) | 1636(3) | 3210(2) | 28(1) |
| C(51) | 8325(6) | 1627(5) | 3780(3) | 32(2) |
| C(52) | 6997(6) | 1807(5) | 3812(3) | 32(2) |
| O(53) | 6461(4) | 1664(5) | 4264(2) | 53(1) |
| O(54) | 6524(4) | 2144(3) | 3304(2) | 32(1) |
| C(55) | 5201(6) | 2255(6) | 3224(3) | 35(2) |
| C(56) | 4668(6) | 2997(6) | 3671(3) | 46(2) |
| C(57) | 5115(7) | 2703(7) | 2605(3) | 53(2) |
| C(58) | 4644(7) | 1157(6) | 3266(4) | 59(2) |
| C(6) | 10559(5) | 2757(4) | 3018(2) | 21(1) |
| O(6) | 11062(3) | 1951(3) | 2630(2) | 20(1) |
| C(61) | 10671(5) | 2094(4) | 2045(2) | 18(1) |
| C(62) | 11276(5) | 1269(4) | 1673(2) | 19(1) |
| C(63) | 10669(6) | 721(4) | 1228(3) | 25(1) |
| C(64) | 11265(6) | -35(5) | 894(3) | 33(2) |
| C(65) | 12478(7) | -238(5) | 1002(3) | 38(2) |
| C(66) | 13084(7) | 317(6) | 1432(3) | 47(2) |
| C(67) | 12472(6) | 1066(5) | 1764(3) | 32(2) |

Tabelle 3: Bindungslängen [Å].

| | | | |
|-------------|----------|-------------|-----------|
| C(1)-O(1) | 1.433(6) | O(2)-C(61) | 1.425(6) |
| C(1)-C(6) | 1.511(8) | C(3)-O(3) | 1.438(6) |
| C(1)-C(2) | 1.535(7) | C(3)-C(4) | 1.538(8) |
| O(1)-C(11) | 1.418(6) | O(3)-C(31) | 1.412(6) |
| C(11)-C(12) | 1.530(8) | C(31)-C(32) | 1.457(8) |
| C(12)-O(13) | 1.192(7) | C(32)-O(33) | 1.231(8) |
| C(12)-O(14) | 1.344(7) | C(32)-O(34) | 1.315(7) |
| O(14)-C(15) | 1.510(7) | O(34)-C(35) | 1.490(7) |
| C(15)-C(18) | 1.503(9) | C(35)-C(37) | 1.503(10) |
| C(15)-C(16) | 1.523(8) | C(35)-C(38) | 1.516(10) |
| C(15)-C(17) | 1.532(9) | C(35)-C(36) | 1.539(11) |
| C(2)-O(2) | 1.456(6) | C(4)-O(4) | 1.460(7) |
| C(2)-C(3) | 1.528(8) | C(4)-C(5) | 1.522(8) |

| | | | |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| O(4)-C(61) | 1.409(6) | C(55)-C(57) | 1.519(10) |
| C(5)-O(5) | 1.436(7) | C(6)-O(6) | 1.461(6) |
| C(5)-C(6) | 1.536(8) | O(6)-C(61) | 1.408(6) |
| O(5)-C(51) | 1.420(7) | C(61)-C(62) | 1.506(8) |
| C(51)-C(52) | 1.505(9) | C(62)-C(67) | 1.375(8) |
| C(52)-O(53) | 1.210(7) | C(62)-C(63) | 1.393(8) |
| C(52)-O(54) | 1.336(7) | C(63)-C(64) | 1.393(8) |
| O(54)-C(55) | 1.496(7) | C(64)-C(65) | 1.399(10) |
| C(55)-C(56) | 1.508(9) | C(65)-C(66) | 1.373(10) |
| C(55)-C(58) | 1.519(10) | C(66)-C(67) | 1.393(9) |

Tabelle 4: Bindungswinkel [°].

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| O(1)-C(1)-C(6) | 108.6(4) | C(5)-C(4)-C(3) | 108.0(4) |
| O(1)-C(1)-C(2) | 110.1(5) | C(61)-O(4)-C(4) | 112.0(4) |
| C(6)-C(1)-C(2) | 107.6(4) | O(5)-C(5)-C(4) | 108.9(4) |
| C(11)-O(1)-C(1) | 114.4(4) | O(5)-C(5)-C(6) | 110.5(4) |
| O(1)-C(11)-C(12) | 110.5(5) | C(4)-C(5)-C(6) | 107.7(5) |
| O(13)-C(12)-O(14) | 127.3(5) | C(51)-O(5)-C(5) | 115.8(4) |
| O(13)-C(12)-C(11) | 124.5(5) | O(5)-C(51)-C(52) | 116.4(5) |
| O(14)-C(12)-C(11) | 108.2(5) | O(53)-C(52)-O(54) | 126.0(6) |
| C(12)-O(14)-C(15) | 120.3(4) | O(53)-C(52)-C(51) | 121.3(6) |
| C(18)-C(15)-O(14) | 110.9(5) | O(54)-C(52)-C(51) | 112.7(5) |
| C(18)-C(15)-C(16) | 113.5(5) | C(52)-O(54)-C(55) | 120.9(5) |
| O(14)-C(15)-C(16) | 107.6(5) | O(54)-C(55)-C(56) | 112.0(5) |
| C(18)-C(15)-C(17) | 111.3(5) | O(54)-C(55)-C(58) | 108.3(6) |
| O(14)-C(15)-C(17) | 101.4(5) | C(56)-C(55)-C(58) | 110.8(6) |
| C(16)-C(15)-C(17) | 111.4(5) | O(54)-C(55)-C(57) | 101.4(5) |
| O(2)-C(2)-C(3) | 108.8(4) | C(56)-C(55)-C(57) | 112.0(6) |
| O(2)-C(2)-C(1) | 108.2(4) | C(58)-C(55)-C(57) | 112.0(6) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 109.4(5) | O(6)-C(6)-C(1) | 109.0(4) |
| C(61)-O(2)-C(2) | 111.5(4) | O(6)-C(6)-C(5) | 108.3(4) |
| O(3)-C(3)-C(2) | 111.5(5) | C(1)-C(6)-C(5) | 110.4(4) |
| O(3)-C(3)-C(4) | 108.1(4) | C(61)-O(6)-C(6) | 111.5(4) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 108.3(4) | O(6)-C(61)-O(4) | 110.4(4) |
| C(31)-O(3)-C(3) | 111.3(4) | O(6)-C(61)-O(2) | 111.2(4) |
| O(3)-C(31)-C(32) | 111.8(5) | O(4)-C(61)-O(2) | 110.2(4) |
| O(33)-C(32)-O(34) | 125.1(6) | O(6)-C(61)-C(62) | 107.9(4) |
| O(33)-C(32)-C(31) | 124.1(6) | O(4)-C(61)-C(62) | 110.1(4) |
| O(34)-C(32)-C(31) | 110.8(5) | O(2)-C(61)-C(62) | 107.1(4) |
| C(32)-O(34)-C(35) | 122.4(5) | C(67)-C(62)-C(63) | 118.9(5) |
| O(34)-C(35)-C(37) | 102.9(5) | C(67)-C(62)-C(61) | 119.1(5) |
| O(34)-C(35)-C(38) | 108.7(6) | C(63)-C(62)-C(61) | 122.0(5) |
| C(37)-C(35)-C(38) | 111.2(7) | C(64)-C(63)-C(62) | 120.1(6) |
| O(34)-C(35)-C(36) | 110.1(6) | C(63)-C(64)-C(65) | 120.0(6) |
| C(37)-C(35)-C(36) | 112.7(7) | C(66)-C(65)-C(64) | 120.0(6) |
| C(38)-C(35)-C(36) | 110.9(7) | C(65)-C(66)-C(67) | 119.3(7) |
| O(4)-C(4)-C(5) | 109.4(4) | C(62)-C(67)-C(66) | 121.8(6) |
| O(4)-C(4)-C(3) | 108.5(5) | | |

Kristallstrukturdaten der Komplexverbindungen

1. $\text{Ti}_2\text{Ca}_2(\text{bclH}_6)_2 \cdot 17.5\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 1: Kristallographische Daten.

| | | |
|--|--|------------------------------|
| Operator | Dr. Volker Huch / Dr. Christian Neis | |
| Diffraktometer | Bruker X8 APEX, Nonius Kappa CCD | |
| Identifizierungscode | sh3100a | |
| Zusammensetzung | $\text{C}_{56}\text{H}_{150}\text{Ca}_4\text{O}_{83}\text{Ti}_4$ | |
| Formelmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] | 2503.68 | |
| Temperatur [K] | 133(2) | |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | C2/c | |
| Zellkonstanten | $a = 14.127(10) \text{ \AA}$ | $\alpha = 90^\circ$. |
| | $b = 14.588(10) \text{ \AA}$ | $\beta = 100.18(10)^\circ$. |
| | $c = 24.543(14) \text{ \AA}$ | $\gamma = 90^\circ$. |
| Volumen [Å ³] | 4978(6) | |
| Z | 2 | |
| berechnete Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] | 1.670 | |
| Absorptionskoeffizient [mm^{-1}] | 0.644 | |
| F(000) | 2636 | |
| Kristallgröße [mm^3] | 0.21 x 0.16 x 0.07 | |
| theta-Bereich [°] | 1.69 bis 26.00. | |
| hkl-Bereich | $-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -30 \leq l \leq 30$ | |
| Gemessene Reflexe | 35552 | |
| Unabhängige Reflexe | 4901 [R(int) = 0.0582] | |
| Vollständigkeit bis theta = 26.00° | 99.8 % | |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan | |
| max. und min. Transmission | 0.9563 und 0.8766 | |
| Verfeinerung | Full-matrix least-squares on F^2 | |
| Daten / Restraints / Parameter | 4901 / 4 / 352 | |
| Goodness-of-fit gegen F^2 | 1.103 | |
| R / wR für $I > 2\sigma(I)$ | $R_1 = 0.0421, wR_2 = 0.1075$ | |
| R für alle Reflexe | $R_1 = 0.0556, wR_2 = 0.1174$ | |
| max. und min. Restelektronendichte [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$] | 0.626 und -0.545 | |

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

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|----------|----------|---------|-------|
| Ti(1) | 9444(1) | 1379(1) | 3788(1) | 11(1) |
| Ca(1) | 10000 | 2063(1) | 2500 | 13(1) |
| Ca(2) | 10000 | 0 | 5000 | 12(1) |
| C(1) | 11639(2) | 2401(2) | 4184(1) | 14(1) |
| O(1) | 12140(2) | 1812(1) | 3850(1) | 17(1) |
| C(2) | 11259(2) | 1757(2) | 4593(1) | 14(1) |
| O(2) | 10640(1) | 1059(1) | 4322(1) | 14(1) |
| C(3) | 10695(2) | 2294(2) | 4973(1) | 14(1) |
| O(3) | 10341(2) | 1622(1) | 5323(1) | 17(1) |
| C(4) | 9847(2) | 2835(2) | 4637(1) | 14(1) |
| O(4) | 9136(1) | 2255(1) | 4328(1) | 15(1) |
| C(5) | 10261(2) | 3487(2) | 4241(1) | 15(1) |
| O(5) | 9488(2) | 4046(1) | 3948(1) | 21(1) |
| C(6) | 10798(2) | 2952(2) | 3838(1) | 15(1) |
| O(6) | 10168(1) | 2355(1) | 3483(1) | 14(1) |
| C(13) | 12677(2) | 2276(2) | 3481(1) | 16(1) |
| C(14) | 7131(2) | 1608(2) | 1958(1) | 17(1) |
| C(7) | 7941(2) | 573(2) | 2645(1) | 13(1) |
| O(7) | 8044(1) | 1331(1) | 2280(1) | 15(1) |
| C(8) | 8961(2) | 161(2) | 2799(1) | 13(1) |
| O(8) | 9626(1) | 827(1) | 3069(1) | 12(1) |
| C(9) | 8910(2) | -686(2) | 3164(1) | 15(1) |
| O(9) | 9858(2) | -1105(1) | 3288(1) | 20(1) |
| C(10) | 8497(2) | -443(2) | 3690(1) | 14(1) |
| O(10) | 9141(1) | 154(1) | 4037(1) | 14(1) |
| C(11) | 7482(2) | -9(2) | 3519(1) | 15(1) |
| O(11) | 7076(2) | 177(2) | 4011(1) | 18(1) |
| C(12) | 7518(2) | 859(2) | 3163(1) | 14(1) |
| O(12) | 8085(1) | 1553(1) | 3470(1) | 13(1) |
| O(1W) | 8294(2) | 532(2) | 5077(1) | 23(1) |
| O(2W) | 11107(2) | 3378(1) | 2529(1) | 18(1) |
| O(3W) | 7734(2) | 3363(2) | 3267(1) | 29(1) |
| O(4W) | 5206(2) | 652(2) | 3572(1) | 25(1) |
| O(5W) | 5493(2) | 2431(2) | 3913(1) | 25(1) |
| O(6W) | 5000 | -18(2) | 2500 | 29(1) |
| O(7W) | 8412(2) | 149(2) | 6345(1) | 26(1) |
| O(8W) | 7667(2) | 2200(2) | 5532(1) | 40(1) |
| O(9WA) | 3328(3) | 375(3) | 4566(2) | 48(1) |
| O(9WB) | 3789(8) | 609(8) | 4400(4) | 48(1) |
| O(10W) | 10000 | -2641(8) | 2500 | 91(4) |

Tabelle 3: Bindungslängen [\AA].

| | | | |
|-------------|----------|--------------|----------|
| Ti(1)-O(4) | 1.944(2) | Ti(1)-Ca(1) | 3.534(2) |
| Ti(1)-O(12) | 1.956(3) | Ti(1)-Ca(2) | 3.561(2) |
| Ti(1)-O(10) | 1.959(2) | Ca(1)-O(8)#1 | 2.395(2) |
| Ti(1)-O(6) | 1.976(2) | Ca(1)-O(8) | 2.395(2) |
| Ti(1)-O(8) | 1.998(2) | Ca(1)-O(6)#1 | 2.420(2) |
| Ti(1)-O(2) | 2.002(3) | Ca(1)-O(6) | 2.420(2) |

| | | | |
|---------------|----------|---------------|-----------|
| Ca(1)-O(2W)#1 | 2.469(2) | C(4)-O(4) | 1.425(4) |
| Ca(1)-O(2W) | 2.469(2) | C(4)-C(5) | 1.547(4) |
| Ca(1)-O(7) | 2.923(3) | C(5)-O(5) | 1.449(4) |
| Ca(1)-O(7)#1 | 2.923(3) | C(5)-C(6) | 1.556(4) |
| Ca(1)-Ti(1)#1 | 3.534(2) | C(6)-O(6) | 1.427(4) |
| Ca(2)-O(10) | 2.469(3) | C(13)-C(14)#1 | 1.512(4) |
| Ca(2)-O(10)#2 | 2.469(3) | C(14)-O(7) | 1.446(4) |
| Ca(2)-O(3) | 2.515(3) | C(14)-C(13)#1 | 1.512(4) |
| Ca(2)-O(3)#2 | 2.515(3) | C(7)-O(7) | 1.447(3) |
| Ca(2)-O(2) | 2.551(2) | C(7)-C(8) | 1.545(4) |
| Ca(2)-O(2)#2 | 2.551(2) | C(7)-C(12) | 1.553(4) |
| Ca(2)-O(1W) | 2.570(3) | C(8)-O(8) | 1.430(3) |
| Ca(2)-O(1W)#2 | 2.570(3) | C(8)-C(9) | 1.536(4) |
| Ca(2)-Ti(1)#2 | 3.561(2) | C(9)-O(9) | 1.455(4) |
| C(1)-O(1) | 1.453(4) | C(9)-C(10) | 1.549(4) |
| C(1)-C(2) | 1.540(4) | C(10)-O(10) | 1.428(4) |
| C(1)-C(6) | 1.556(4) | C(10)-C(11) | 1.556(4) |
| O(1)-C(13) | 1.450(4) | C(11)-O(11) | 1.452(4) |
| C(2)-O(2) | 1.429(3) | C(11)-C(12) | 1.544(4) |
| C(2)-C(3) | 1.542(4) | C(12)-O(12) | 1.422(4) |
| C(3)-O(3) | 1.450(3) | O(9WA)-O(9WB) | 0.895(11) |
| C(3)-C(4) | 1.547(4) | | |

Tabelle 4: Bindungswinkel [°].

| | | | |
|---------------------|------------|----------------------|------------|
| O(4)-Ti(1)-O(12) | 82.20(11) | O(8)-Ca(1)-O(6)#1 | 136.10(7) |
| O(4)-Ti(1)-O(10) | 107.44(10) | O(8)#1-Ca(1)-O(6) | 136.10(7) |
| O(12)-Ti(1)-O(10) | 89.45(9) | O(8)-Ca(1)-O(6) | 62.88(7) |
| O(4)-Ti(1)-O(6) | 88.72(10) | O(6)#1-Ca(1)-O(6) | 159.73(10) |
| O(12)-Ti(1)-O(6) | 107.01(9) | O(8)#1-Ca(1)-O(2W)#1 | 140.56(8) |
| O(10)-Ti(1)-O(6) | 158.57(9) | O(8)-Ca(1)-O(2W)#1 | 113.42(9) |
| O(4)-Ti(1)-O(8) | 161.07(8) | O(6)#1-Ca(1)-O(2W)#1 | 83.39(9) |
| O(12)-Ti(1)-O(8) | 88.30(12) | O(6)-Ca(1)-O(2W)#1 | 80.89(10) |
| O(10)-Ti(1)-O(8) | 88.72(9) | O(8)#1-Ca(1)-O(2W) | 113.42(9) |
| O(6)-Ti(1)-O(8) | 78.41(10) | O(8)-Ca(1)-O(2W) | 140.56(8) |
| O(4)-Ti(1)-O(2) | 88.43(10) | O(6)#1-Ca(1)-O(2W) | 80.89(10) |
| O(12)-Ti(1)-O(2) | 161.19(9) | O(6)-Ca(1)-O(2W) | 83.39(9) |
| O(10)-Ti(1)-O(2) | 77.80(9) | O(2W)#1-Ca(1)-O(2W) | 77.97(12) |
| O(6)-Ti(1)-O(2) | 88.96(9) | O(8)#1-Ca(1)-O(7) | 85.20(9) |
| O(8)-Ti(1)-O(2) | 104.97(11) | O(8)-Ca(1)-O(7) | 62.22(9) |
| O(4)-Ti(1)-Ca(1) | 122.39(7) | O(6)#1-Ca(1)-O(7) | 87.53(12) |
| O(12)-Ti(1)-Ca(1) | 87.94(10) | O(6)-Ca(1)-O(7) | 99.88(11) |
| O(10)-Ti(1)-Ca(1) | 129.17(6) | O(2W)#1-Ca(1)-O(7) | 72.85(8) |
| O(6)-Ti(1)-Ca(1) | 41.03(7) | O(2W)-Ca(1)-O(7) | 149.63(7) |
| O(8)-Ti(1)-Ca(1) | 40.47(6) | O(8)#1-Ca(1)-O(7)#1 | 62.22(9) |
| O(2)-Ti(1)-Ca(1) | 110.82(9) | O(8)-Ca(1)-O(7)#1 | 85.20(9) |
| O(4)-Ti(1)-Ca(2) | 81.11(8) | O(6)#1-Ca(1)-O(7)#1 | 99.88(11) |
| O(12)-Ti(1)-Ca(2) | 117.57(10) | O(6)-Ca(1)-O(7)#1 | 87.53(12) |
| O(10)-Ti(1)-Ca(2) | 41.65(7) | O(2W)#1-Ca(1)-O(7)#1 | 149.63(7) |
| O(6)-Ti(1)-Ca(2) | 132.10(8) | O(2W)-Ca(1)-O(7)#1 | 72.85(8) |
| O(8)-Ti(1)-Ca(2) | 117.82(7) | O(7)-Ca(1)-O(7)#1 | 137.15(9) |
| O(2)-Ti(1)-Ca(2) | 44.41(8) | O(8)#1-Ca(1)-Ti(1)#1 | 32.78(5) |
| Ca(1)-Ti(1)-Ca(2) | 148.81(3) | O(8)-Ca(1)-Ti(1)#1 | 114.58(7) |
| O(8)#1-Ca(1)-O(8) | 82.40(11) | O(6)#1-Ca(1)-Ti(1)#1 | 32.42(5) |
| O(8)#1-Ca(1)-O(6)#1 | 62.88(7) | O(6)-Ca(1)-Ti(1)#1 | 160.65(5) |

| | | | |
|-----------------------|------------|--------------------|------------|
| O(2W)#1-Ca(1)-Ti(1)#1 | 115.72(8) | O(1)-C(1)-C(2) | 105.5(2) |
| O(2W)-Ca(1)-Ti(1)#1 | 90.28(8) | O(1)-C(1)-C(6) | 113.6(2) |
| O(7)-Ca(1)-Ti(1)#1 | 94.83(9) | C(2)-C(1)-C(6) | 110.5(2) |
| O(7)#1-Ca(1)-Ti(1)#1 | 73.12(10) | C(13)-O(1)-C(1) | 115.9(2) |
| O(8)#1-Ca(1)-Ti(1) | 114.58(7) | O(2)-C(2)-C(1) | 112.6(2) |
| O(8)-Ca(1)-Ti(1) | 32.78(5) | O(2)-C(2)-C(3) | 107.8(2) |
| O(6)#1-Ca(1)-Ti(1) | 160.65(5) | C(1)-C(2)-C(3) | 111.2(2) |
| O(6)-Ca(1)-Ti(1) | 32.42(5) | C(2)-O(2)-Ti(1) | 121.01(18) |
| O(2W)#1-Ca(1)-Ti(1) | 90.28(8) | C(2)-O(2)-Ca(2) | 112.67(16) |
| O(2W)-Ca(1)-Ti(1) | 115.72(8) | Ti(1)-O(2)-Ca(2) | 102.27(9) |
| O(7)-Ca(1)-Ti(1) | 73.12(10) | O(3)-C(3)-C(2) | 106.5(2) |
| O(7)#1-Ca(1)-Ti(1) | 94.83(10) | O(3)-C(3)-C(4) | 110.2(2) |
| Ti(1)#1-Ca(1)-Ti(1) | 147.20(4) | C(2)-C(3)-C(4) | 111.8(2) |
| O(10)-Ca(2)-O(10)#2 | 180.00(5) | C(3)-O(3)-Ca(2) | 121.08(17) |
| O(10)-Ca(2)-O(3) | 104.49(7) | O(4)-C(4)-C(3) | 112.8(2) |
| O(10)#2-Ca(2)-O(3) | 75.51(7) | O(4)-C(4)-C(5) | 109.9(2) |
| O(10)-Ca(2)-O(3)#2 | 75.51(7) | C(3)-C(4)-C(5) | 107.8(2) |
| O(10)#2-Ca(2)-O(3)#2 | 104.49(7) | C(4)-O(4)-Ti(1) | 122.08(18) |
| O(3)-Ca(2)-O(3)#2 | 180.0 | O(5)-C(5)-C(4) | 108.8(2) |
| O(10)-Ca(2)-O(2) | 59.39(7) | O(5)-C(5)-C(6) | 112.1(2) |
| O(10)#2-Ca(2)-O(2) | 120.61(7) | C(4)-C(5)-C(6) | 111.8(2) |
| O(3)-Ca(2)-O(2) | 64.27(7) | O(6)-C(6)-C(5) | 111.9(2) |
| O(3)#2-Ca(2)-O(2) | 115.73(7) | O(6)-C(6)-C(1) | 110.5(2) |
| O(10)-Ca(2)-O(2)#2 | 120.61(7) | C(5)-C(6)-C(1) | 108.9(2) |
| O(10)#2-Ca(2)-O(2)#2 | 59.39(7) | C(6)-O(6)-Ti(1) | 121.18(17) |
| O(3)-Ca(2)-O(2)#2 | 115.73(7) | C(6)-O(6)-Ca(1) | 131.06(17) |
| O(3)#2-Ca(2)-O(2)#2 | 64.27(7) | Ti(1)-O(6)-Ca(1) | 106.55(10) |
| O(2)-Ca(2)-O(2)#2 | 180.0 | O(1)-C(13)-C(14)#1 | 108.9(2) |
| O(10)-Ca(2)-O(1W) | 74.56(11) | O(7)-C(14)-C(13)#1 | 108.3(2) |
| O(10)#2-Ca(2)-O(1W) | 105.44(11) | O(7)-C(7)-C(8) | 104.9(2) |
| O(3)-Ca(2)-O(1W) | 79.79(8) | O(7)-C(7)-C(12) | 113.4(2) |
| O(3)#2-Ca(2)-O(1W) | 100.21(8) | C(8)-C(7)-C(12) | 112.5(2) |
| O(2)-Ca(2)-O(1W) | 108.06(9) | C(14)-O(7)-C(7) | 112.0(2) |
| O(2)#2-Ca(2)-O(1W) | 71.94(9) | C(14)-O(7)-Ca(1) | 136.21(17) |
| O(10)-Ca(2)-O(1W)#2 | 105.44(11) | C(7)-O(7)-Ca(1) | 111.06(16) |
| O(10)#2-Ca(2)-O(1W)#2 | 74.56(11) | O(8)-C(8)-C(9) | 111.8(2) |
| O(3)-Ca(2)-O(1W)#2 | 100.21(8) | O(8)-C(8)-C(7) | 110.8(2) |
| O(3)#2-Ca(2)-O(1W)#2 | 79.79(8) | C(9)-C(8)-C(7) | 108.5(2) |
| O(2)-Ca(2)-O(1W)#2 | 71.94(9) | C(8)-O(8)-Ti(1) | 120.43(17) |
| O(2)#2-Ca(2)-O(1W)#2 | 108.06(9) | C(8)-O(8)-Ca(1) | 115.85(16) |
| O(1W)-Ca(2)-O(1W)#2 | 180.00(10) | Ti(1)-O(8)-Ca(1) | 106.75(9) |
| O(10)-Ca(2)-Ti(1) | 31.83(5) | O(9)-C(9)-C(8) | 108.9(2) |
| O(10)#2-Ca(2)-Ti(1) | 148.17(5) | O(9)-C(9)-C(10) | 113.0(2) |
| O(3)-Ca(2)-Ti(1) | 74.55(7) | C(8)-C(9)-C(10) | 111.5(2) |
| O(3)#2-Ca(2)-Ti(1) | 105.45(7) | O(10)-C(10)-C(9) | 110.0(2) |
| O(2)-Ca(2)-Ti(1) | 33.32(6) | O(10)-C(10)-C(11) | 111.9(2) |
| O(2)#2-Ca(2)-Ti(1) | 146.68(6) | C(9)-C(10)-C(11) | 109.5(2) |
| O(1W)-Ca(2)-Ti(1) | 79.58(9) | C(10)-O(10)-Ti(1) | 121.44(17) |
| O(1W)#2-Ca(2)-Ti(1) | 100.42(9) | C(10)-O(10)-Ca(2) | 131.97(17) |
| O(10)-Ca(2)-Ti(1)#2 | 148.17(5) | Ti(1)-O(10)-Ca(2) | 106.52(9) |
| O(10)#2-Ca(2)-Ti(1)#2 | 31.83(5) | O(11)-C(11)-C(12) | 112.0(2) |
| O(3)-Ca(2)-Ti(1)#2 | 105.45(7) | O(11)-C(11)-C(10) | 109.4(2) |
| O(3)#2-Ca(2)-Ti(1)#2 | 74.55(7) | C(12)-C(11)-C(10) | 111.4(2) |
| O(2)-Ca(2)-Ti(1)#2 | 146.68(6) | O(12)-C(12)-C(11) | 110.9(2) |
| O(2)#2-Ca(2)-Ti(1)#2 | 33.32(6) | O(12)-C(12)-C(7) | 111.2(2) |
| O(1W)-Ca(2)-Ti(1)#2 | 100.42(9) | C(11)-C(12)-C(7) | 107.4(2) |
| O(1W)#2-Ca(2)-Ti(1)#2 | 79.58(9) | C(12)-O(12)-Ti(1) | 122.67(17) |
| Ti(1)-Ca(2)-Ti(1)#2 | 180.0 | | |

2. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{Inota})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ **Tabelle 1:** Kristallographische Daten.

| | | |
|--|--|------------------------|
| Operator | Dr. Volker Huch / Dr. Christian Neis | |
| Diffraktometer | Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD | |
| Identifizierungscode | sh3058 | |
| Zusammensetzung | $\text{C}_{24}\text{H}_{43.50}\text{Fe}_3\text{O}_{30.75}$ | |
| Formelmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] | 991.64 | |
| Temperatur [K] | 100(2) | |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | |
| Kristallsystem | trigonal | |
| Raumgruppe | $P\bar{3}$ | |
| Zellkonstanten | $a = 11.3401(14) \text{ \AA}$ | $\alpha = 90^\circ$. |
| | $b = 11.3401(14) \text{ \AA}$ | $\beta = 90^\circ$. |
| | $c = 7.5809(10) \text{ \AA}$ | $\gamma = 120^\circ$. |
| Volumen [Å ³] | 844.28(18) Å ³ | |
| Z | 1 | |
| berechnete Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] | 1.950 | |
| Absorptionskoeffizient [mm^{-1}] | 1.394 | |
| F(000) | 512 | |
| Kristallgröße [mm^3] | 0.22 x 0.08 x 0.05 | |
| theta-Bereich [°] | 2.69 bis 26.98. | |
| hkl-Bereich | $-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -9 \leq l \leq 9$ | |
| Gemessene Reflexe | 12968 | |
| Unabhängige Reflexe | 1232 [R(int) = 0.1012] | |
| Vollständigkeit bis theta = 26.98° | 99.5 % | |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan | |
| max. und min. Transmission | 0.9336 und 0.7490 | |
| Verfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten / Restraints / Parameter | 1232 / 0 / 102 | |
| Goodness-of-fit gegen F ² | 1.108 | |
| R / wR für I > 2σ(I) | R ₁ = 0.0504, wR ₂ = 0.1160 | |
| R für alle Reflexe | R ₁ = 0.0608, wR ₂ = 0.1206 | |
| max. und min. Restelektronendichte [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$] | 1.209 und -1.081 | |

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² × 10³).

$U(\text{eq}) = 1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|---------|---------|
| Fe(1) | 0 | 0 | 5000 | 18(1) |
| O(5A) | -846(5) | 1053(5) | 3688(7) | 34(1) |
| O(1W) | 0 | 0 | 10000 | 181(13) |

| | | | | |
|-------|---------|----------|----------|-------|
| O(5B) | 747(13) | 1344(15) | 7278(19) | 28(3) |
| Fe(2) | 6667 | 3333 | -362(1) | 16(1) |
| O(1) | 5366(3) | 3567(3) | -2246(3) | 18(1) |
| O(2) | 7037(3) | 5985(3) | -4328(4) | 22(1) |
| O(3) | 2987(3) | 2986(4) | 1133(4) | 33(1) |
| O(4) | 5030(3) | 3136(3) | 1113(4) | 28(1) |
| C(1) | 5475(4) | 3523(4) | -4144(5) | 16(1) |
| C(2) | 6846(4) | 4676(4) | -4750(5) | 16(1) |
| C(3) | 4083(4) | 3358(4) | -1594(5) | 19(1) |
| C(4) | 4030(4) | 3135(4) | 364(5) | 22(1) |

Tabelle 3: Bindungslängen [Å].

| | | | |
|---------------|-----------|--------------|----------|
| Fe(1)-O(5A)#1 | 2.117(4) | Fe(2)-O(4) | 2.081(3) |
| Fe(1)-O(5A)#2 | 2.117(4) | Fe(2)-O(1)#6 | 2.162(3) |
| Fe(1)-O(5A)#3 | 2.117(4) | Fe(2)-O(1)#7 | 2.162(3) |
| Fe(1)-O(5A)#4 | 2.117(4) | Fe(2)-O(1) | 2.162(3) |
| Fe(1)-O(5A) | 2.117(4) | O(1)-C(3) | 1.441(4) |
| Fe(1)-O(5A)#5 | 2.117(4) | O(1)-C(1) | 1.447(5) |
| Fe(1)-O(5B) | 2.175(12) | O(2)-C(2) | 1.425(5) |
| Fe(1)-O(5B)#3 | 2.175(12) | O(3)-C(4) | 1.252(5) |
| Fe(1)-O(5B)#4 | 2.175(12) | O(4)-C(4) | 1.267(5) |
| Fe(1)-O(5B)#5 | 2.175(12) | C(1)-C(2) | 1.518(5) |
| Fe(1)-O(5B)#1 | 2.175(12) | C(1)-C(2)#6 | 1.527(5) |
| Fe(1)-O(5B)#2 | 2.175(12) | C(2)-C(1)#7 | 1.527(5) |
| Fe(2)-O(4)#6 | 2.081(3) | C(3)-C(4) | 1.502(6) |
| Fe(2)-O(4)#7 | 2.081(3) | | |

Tabelle 4: Bindungswinkel [°].

| | | | |
|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| O(5A)#1-Fe(1)-O(5A)#2 | 180.00(19) | O(5A)#3-Fe(1)-O(5B)#3 | 96.1(4) |
| O(5A)#1-Fe(1)-O(5A)#3 | 99.71(19) | O(5A)#4-Fe(1)-O(5B)#3 | 84.0(4) |
| O(5A)#2-Fe(1)-O(5A)#3 | 80.29(19) | O(5A)-Fe(1)-O(5B)#3 | 83.9(4) |
| O(5A)#1-Fe(1)-O(5A)#4 | 80.29(19) | O(5A)#5-Fe(1)-O(5B)#3 | 96.0(4) |
| O(5A)#2-Fe(1)-O(5A)#4 | 99.71(18) | O(5B)-Fe(1)-O(5B)#3 | 180.000(1) |
| O(5A)#3-Fe(1)-O(5A)#4 | 80.29(19) | O(5A)#1-Fe(1)-O(5B)#4 | 84.0(4) |
| O(5A)#1-Fe(1)-O(5A) | 80.29(19) | O(5A)#2-Fe(1)-O(5B)#4 | 96.0(4) |
| O(5A)#2-Fe(1)-O(5A) | 99.71(19) | O(5A)#3-Fe(1)-O(5B)#4 | 24.5(4) |
| O(5A)#3-Fe(1)-O(5A) | 180.0(3) | O(5A)#4-Fe(1)-O(5B)#4 | 96.1(4) |
| O(5A)#4-Fe(1)-O(5A) | 99.71(19) | O(5A)-Fe(1)-O(5B)#4 | 155.5(4) |
| O(5A)#1-Fe(1)-O(5A)#5 | 99.71(18) | O(5A)#5-Fe(1)-O(5B)#4 | 83.9(4) |
| O(5A)#2-Fe(1)-O(5A)#5 | 80.29(19) | O(5B)-Fe(1)-O(5B)#4 | 63.6(7) |
| O(5A)#3-Fe(1)-O(5A)#5 | 99.71(19) | O(5B)#3-Fe(1)-O(5B)#4 | 116.4(7) |
| O(5A)#4-Fe(1)-O(5A)#5 | 180.0 | O(5A)#1-Fe(1)-O(5B)#5 | 96.0(4) |
| O(5A)-Fe(1)-O(5A)#5 | 80.29(19) | O(5A)#2-Fe(1)-O(5B)#5 | 84.0(4) |
| O(5A)#1-Fe(1)-O(5B) | 24.5(4) | O(5A)#3-Fe(1)-O(5B)#5 | 155.5(4) |
| O(5A)#2-Fe(1)-O(5B) | 155.5(4) | O(5A)#4-Fe(1)-O(5B)#5 | 83.9(4) |
| O(5A)#3-Fe(1)-O(5B) | 83.9(4) | O(5A)-Fe(1)-O(5B)#5 | 24.5(4) |
| O(5A)#4-Fe(1)-O(5B) | 96.0(4) | O(5A)#5-Fe(1)-O(5B)#5 | 96.1(4) |
| O(5A)-Fe(1)-O(5B) | 96.1(4) | O(5B)-Fe(1)-O(5B)#5 | 116.4(7) |
| O(5A)#5-Fe(1)-O(5B) | 84.0(4) | O(5B)#3-Fe(1)-O(5B)#5 | 63.6(7) |
| O(5A)#1-Fe(1)-O(5B)#3 | 155.5(4) | O(5B)#4-Fe(1)-O(5B)#5 | 180.0(5) |
| O(5A)#2-Fe(1)-O(5B)#3 | 24.5(4) | O(5A)#1-Fe(1)-O(5B)#1 | 96.1(4) |

| | | | |
|-----------------------|------------|---------------------|------------|
| O(5A)#2-Fe(1)-O(5B)#1 | 83.9(4) | O(4)-Fe(2)-O(1)#6 | 121.66(12) |
| O(5A)#3-Fe(1)-O(5B)#1 | 96.0(4) | O(4)#6-Fe(2)-O(1)#7 | 121.66(12) |
| O(5A)#4-Fe(1)-O(5B)#1 | 24.5(4) | O(4)#7-Fe(2)-O(1)#7 | 75.05(11) |
| O(5A)-Fe(1)-O(5B)#1 | 84.0(4) | O(4)-Fe(2)-O(1)#7 | 142.97(12) |
| O(5A)#5-Fe(1)-O(5B)#1 | 155.5(4) | O(1)#6-Fe(2)-O(1)#7 | 81.09(11) |
| O(5B)-Fe(1)-O(5B)#1 | 116.4(7) | O(4)#6-Fe(2)-O(1) | 142.97(12) |
| O(5B)#3-Fe(1)-O(5B)#1 | 63.6(7) | O(4)#7-Fe(2)-O(1) | 121.66(12) |
| O(5B)#4-Fe(1)-O(5B)#1 | 116.4(7) | O(4)-Fe(2)-O(1) | 75.05(11) |
| O(5B)#5-Fe(1)-O(5B)#1 | 63.6(7) | O(1)#6-Fe(2)-O(1) | 81.09(11) |
| O(5A)#1-Fe(1)-O(5B)#2 | 83.9(4) | O(1)#7-Fe(2)-O(1) | 81.09(11) |
| O(5A)#2-Fe(1)-O(5B)#2 | 96.1(4) | C(3)-O(1)-C(1) | 115.6(3) |
| O(5A)#3-Fe(1)-O(5B)#2 | 84.0(4) | C(3)-O(1)-Fe(2) | 116.6(2) |
| O(5A)#4-Fe(1)-O(5B)#2 | 155.5(4) | C(1)-O(1)-Fe(2) | 125.3(2) |
| O(5A)-Fe(1)-O(5B)#2 | 96.0(4) | C(4)-O(4)-Fe(2) | 120.6(3) |
| O(5A)#5-Fe(1)-O(5B)#2 | 24.5(4) | O(1)-C(1)-C(2) | 109.8(3) |
| O(5B)-Fe(1)-O(5B)#2 | 63.6(7) | O(1)-C(1)-C(2)#6 | 111.4(3) |
| O(5B)#3-Fe(1)-O(5B)#2 | 116.4(7) | C(2)-C(1)-C(2)#6 | 109.1(3) |
| O(5B)#4-Fe(1)-O(5B)#2 | 63.6(7) | O(2)-C(2)-C(1) | 112.8(3) |
| O(5B)#5-Fe(1)-O(5B)#2 | 116.4(7) | O(2)-C(2)-C(1)#7 | 111.7(3) |
| O(5B)#1-Fe(1)-O(5B)#2 | 180.0(7) | C(1)-C(2)-C(1)#7 | 113.5(4) |
| O(4)#6-Fe(2)-O(4)#7 | 93.83(12) | O(1)-C(3)-C(4) | 108.6(3) |
| O(4)#6-Fe(2)-O(4) | 93.83(12) | O(3)-C(4)-O(4) | 125.2(4) |
| O(4)#7-Fe(2)-O(4) | 93.83(12) | O(3)-C(4)-C(3) | 116.0(4) |
| O(4)#6-Fe(2)-O(1)#6 | 75.05(11) | O(4)-C(4)-C(3) | 118.9(3) |
| O(4)#7-Fe(2)-O(1)#6 | 142.97(12) | | |

3. [Co(H₂O)₆][Co(Inota)]₂ · 0.75H₂O

Tabelle 1: Kristallographische Daten.

| | | |
|--|---|------------------------|
| Operator | Dr. Volker Huch / Dr. Christian Neis | |
| Diffraktometer | Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD | |
| Identifizierungscode | sh3057 | |
| Zusammensetzung | C ₂₄ H ₄₆ Co ₃ O ₃₂ | |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 1023.40 | |
| Temperatur [K] | 100(2) | |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | |
| Kristallsystem | trigonal | |
| Raumgruppe | R $\bar{3}$ | |
| Zellkonstanten | a = 10.7968(6) Å | $\alpha = 90^\circ$. |
| | b = 10.7968(6) Å | $\beta = 90^\circ$. |
| | c = 26.977(2) Å | $\gamma = 120^\circ$. |
| Volumen [Å ³] | 2723.4(3) | |
| Z | 3 | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.872 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 1.473 | |
| F(000) | 1581 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.18 x 0.09 x 0.04 | |

| | |
|--|--|
| theta-Bereich [°] | 2.31 bis 26.99. |
| hkl-Bereich | $-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -34 \leq l \leq 34$ |
| Gemessene Reflexe | 14130 |
| Unabhängige Reflexe | 1317 [R(int) = 0.0751] |
| Vollständigkeit bis theta = 26.99° | 99.8 % |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan |
| max. und min. Transmission | 0.9434 und 0.7774 |
| Verfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² |
| Daten / Restraints / Parameter | 1317 / 0 / 106 |
| Goodness-of-fit gegen F ² | 1.062 |
| R / wR für I > 2σ(I) | R ₁ = 0.0382, wR ₂ = 0.1008 |
| R für alle Reflexe | R ₁ = 0.0455, wR ₂ = 0.1080 |
| max. und min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³] | 1.790 und -0.460 |

Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³).
U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| Co(1) | 3333 | 6667 | 1667 | 13(1) |
| O(1W) | 5149(2) | 7280(2) | 1230(1) | 18(1) |
| Co(2) | 6667 | 3333 | 198(1) | 13(1) |
| O(1) | 6587(2) | 1812(2) | 709(1) | 16(1) |
| O(2) | 9194(2) | 3180(2) | 1253(1) | 18(1) |
| O(3) | 10238(2) | 6992(2) | -282(1) | 24(1) |
| O(4) | 8192(2) | 4906(2) | -243(1) | 17(1) |
| C(1) | 6594(3) | 1934(3) | 1244(1) | 15(1) |
| C(2) | 7980(3) | 3258(3) | 1409(1) | 17(1) |
| C(3) | 6683(3) | 630(3) | 516(1) | 17(1) |
| C(4) | 9259(3) | 5988(3) | -46(1) | 16(1) |
| O(2W) | 7503(12) | 3979(12) | 2556(4) | 64(3) |

Tabelle 3: Bindungslängen [Å].

| | | | |
|---------------|------------|---------------|-----------|
| Co(1)-O(1W)#1 | 2.090(2) | O(1)-C(3) | 1.431(3) |
| Co(1)-O(1W)#2 | 2.090(2) | O(1)-C(1) | 1.448(3) |
| Co(1)-O(1W)#3 | 2.090(2) | O(2)-C(2) | 1.418(3) |
| Co(1)-O(1W) | 2.090(2) | O(3)-C(4) | 1.245(3) |
| Co(1)-O(1W)#4 | 2.090(2) | O(4)-C(4) | 1.276(3) |
| Co(1)-O(1W)#5 | 2.090(2) | C(1)-C(2) | 1.530(4) |
| Co(2)-O(4)#6 | 2.0525(19) | C(1)-C(2)#6 | 1.536(4) |
| Co(2)-O(4) | 2.0525(19) | C(2)-C(1)#7 | 1.536(4) |
| Co(2)-O(4)#7 | 2.0525(19) | C(3)-C(4)#6 | 1.519(4) |
| Co(2)-O(1)#7 | 2.1130(19) | C(4)-C(3)#7 | 1.519(4) |
| Co(2)-O(1) | 2.1130(19) | O(2W)-O(2W)#7 | 1.420(19) |
| Co(2)-O(1)#6 | 2.1130(19) | O(2W)-O(2W)#6 | 1.420(19) |

Tabelle 4: Bindungswinkel [°].

| | | | |
|-----------------------|-----------|-----------------------|------------|
| O(1W)#1-Co(1)-O(1W)#2 | 180.0 | O(4)#7-Co(2)-O(1) | 130.33(8) |
| O(1W)#1-Co(1)-O(1W)#3 | 88.62(8) | O(1)#7-Co(2)-O(1) | 82.02(8) |
| O(1W)#2-Co(1)-O(1W)#3 | 91.39(8) | O(4)#6-Co(2)-O(1)#6 | 136.46(7) |
| O(1W)#1-Co(1)-O(1W) | 88.62(8) | O(4)-Co(2)-O(1)#6 | 130.33(7) |
| O(1W)#2-Co(1)-O(1W) | 91.39(8) | O(4)#7-Co(2)-O(1)#6 | 76.23(7) |
| O(1W)#3-Co(1)-O(1W) | 91.39(8) | O(1)#7-Co(2)-O(1)#6 | 82.02(8) |
| O(1W)#1-Co(1)-O(1W)#4 | 91.38(8) | O(1)-Co(2)-O(1)#6 | 82.02(8) |
| O(1W)#2-Co(1)-O(1W)#4 | 88.61(8) | C(3)-O(1)-C(1) | 116.4(2) |
| O(1W)#3-Co(1)-O(1W)#4 | 180.0 | C(3)-O(1)-Co(2) | 117.55(16) |
| O(1W)-Co(1)-O(1W)#4 | 88.62(8) | C(1)-O(1)-Co(2) | 125.67(16) |
| O(1W)#1-Co(1)-O(1W)#5 | 91.38(8) | C(4)-O(4)-Co(2) | 120.06(18) |
| O(1W)#2-Co(1)-O(1W)#5 | 88.61(8) | O(1)-C(1)-C(2) | 109.4(2) |
| O(1W)#3-Co(1)-O(1W)#5 | 88.62(8) | O(1)-C(1)-C(2)#6 | 109.3(2) |
| O(1W)-Co(1)-O(1W)#5 | 180.0 | C(2)-C(1)-C(2)#6 | 111.2(3) |
| O(1W)#4-Co(1)-O(1W)#5 | 91.38(8) | O(2)-C(2)-C(1) | 111.1(2) |
| O(4)#6-Co(2)-O(4) | 89.81(8) | O(2)-C(2)-C(1)#7 | 111.8(2) |
| O(4)#6-Co(2)-O(4)#7 | 89.81(8) | C(1)-C(2)-C(1)#7 | 112.7(3) |
| O(4)-Co(2)-O(4)#7 | 89.81(8) | O(1)-C(3)-C(4)#6 | 107.9(2) |
| O(4)#6-Co(2)-O(1)#7 | 130.33(7) | O(3)-C(4)-O(4) | 124.7(3) |
| O(4)-Co(2)-O(1)#7 | 76.23(7) | O(3)-C(4)-C(3)#7 | 117.2(2) |
| O(4)#7-Co(2)-O(1)#7 | 136.46(7) | O(4)-C(4)-C(3)#7 | 118.1(2) |
| O(4)#6-Co(2)-O(1) | 76.23(7) | O(2W)#7-O(2W)-O(2W)#6 | 60.000(3) |
| O(4)-Co(2)-O(1) | 136.46(7) | | |

4. [Ni(H₂O)₆][Ni(Inota)]₂ · 0.75H₂O**Tabelle 1:** Kristallographische Daten.

| | | |
|--|---|------------------------|
| Operator | Dr. Volker Huch / Dr. Christian Neis | |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | |
| Identifizierungscode | sh3065 | |
| Zusammensetzung | C ₂₄ H _{43.50} Ni ₃ O _{30.75} | |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 1000.22 | |
| Temperatur [K] | 200(2) | |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | |
| Kristallsystem | Trigonal | |
| Raumgruppe | P $\bar{3}$ | |
| Zellkonstanten | a = 11.282(3) Å | $\alpha = 90^\circ$. |
| | b = 11.282(3) Å | $\beta = 90^\circ$. |
| | c = 7.674(3) Å | $\gamma = 120^\circ$. |
| Volumen [Å ³] | 845.8(4) | |
| Z | 1 | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.964 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 1.775 | |
| F(000) | 518 | |

| | |
|--|---|
| Kristallgröße [mm ³] | 0.15 x 0.13 x 0.08 |
| theta-Bereich [°] | 3.38 bis 27.00. |
| hkl-Bereich | -14 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -9 ≤ l ≤ 9 |
| Gemessene Reflexe | 7526 |
| Unabhängige Reflexe | 1244 [R(int) = 0.0493] |
| Vollständigkeit bis theta = 27.00° | 99.8 % |
| Absorptionskorrektur | keine |
| Verfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² |
| Daten / Restraints / Parameter | 1244 / 2 / 98 |
| Goodness-of-fit gegen F ² | 1.055 |
| R / wR für I > 2σ(I) | R ₁ = 0.0302, wR ₂ = 0.0764 |
| R für alle Reflexe | R ₁ = 0.0384, wR ₂ = 0.0790 |
| max. und min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³] | 0.797 und -0.495 |

Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³).
U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|----------|----------|-------|
| Ni(1) | 0 | 0 | 0 | 10(1) |
| O(1W) | 1141(2) | 1742(2) | -1466(3) | 28(1) |
| Ni(2) | 3333 | -3333 | 4592(1) | 12(1) |
| O(1) | 2741(2) | -2219(2) | 6034(2) | 20(1) |
| O(2) | 3751(2) | -1727(2) | 2837(2) | 12(1) |
| O(4) | 6074(2) | -1148(2) | 739(2) | 18(1) |
| O(3) | 2774(2) | -219(2) | 6231(2) | 27(1) |
| C(1) | 4733(2) | -2222(2) | 332(3) | 12(1) |
| C(2) | 3633(2) | -1902(2) | 949(3) | 11(1) |
| C(3) | 3427(2) | -728(2) | 3536(3) | 16(1) |
| C(4) | 2945(2) | -1086(2) | 5419(3) | 16(1) |
| O(2W) | 0 | 0 | 5000 | 60(2) |

Tabelle 3: Bindungslängen [Å].

| | | | |
|---------------|------------|--------------|------------|
| Ni(1)-O(1W)#1 | 2.0629(18) | Ni(2)-O(2)#6 | 2.1133(15) |
| Ni(1)-O(1W)#2 | 2.0629(18) | O(1)-C(4) | 1.271(3) |
| Ni(1)-O(1W)#3 | 2.0629(18) | O(2)-C(3) | 1.449(3) |
| Ni(1)-O(1W) | 2.0629(18) | O(2)-C(2) | 1.459(2) |
| Ni(1)-O(1W)#4 | 2.0629(18) | O(4)-C(1) | 1.422(3) |
| Ni(1)-O(1W)#5 | 2.0629(18) | O(3)-C(4) | 1.253(3) |
| Ni(2)-O(1) | 2.0229(17) | C(1)-C(2) | 1.531(3) |
| Ni(2)-O(1)#6 | 2.0229(17) | C(1)-C(2)#6 | 1.538(3) |
| Ni(2)-O(1)#7 | 2.0229(17) | C(2)-C(1)#7 | 1.538(3) |
| Ni(2)-O(2)#7 | 2.1133(15) | C(3)-C(4) | 1.526(3) |
| Ni(2)-O(2) | 2.1133(15) | | |

Tabelle 4: Bindungswinkel [°].

| | | | |
|-----------------------|------------|---------------------|------------|
| O(1W)#1-Ni(1)-O(1W)#2 | 93.08(8) | O(1)#6-Ni(2)-O(2) | 107.35(6) |
| O(1W)#1-Ni(1)-O(1W)#3 | 180.00(10) | O(1)#7-Ni(2)-O(2) | 158.55(6) |
| O(1W)#2-Ni(1)-O(1W)#3 | 86.92(8) | O(2)#7-Ni(2)-O(2) | 83.73(6) |
| O(1W)#1-Ni(1)-O(1W) | 93.08(8) | O(1)-Ni(2)-O(2)#6 | 158.55(6) |
| O(1W)#2-Ni(1)-O(1W) | 93.08(8) | O(1)#6-Ni(2)-O(2)#6 | 79.44(6) |
| O(1W)#3-Ni(1)-O(1W) | 86.92(8) | O(1)#7-Ni(2)-O(2)#6 | 107.35(6) |
| O(1W)#1-Ni(1)-O(1W)#4 | 86.92(8) | O(2)#7-Ni(2)-O(2)#6 | 83.73(6) |
| O(1W)#2-Ni(1)-O(1W)#4 | 86.92(8) | O(2)-Ni(2)-O(2)#6 | 83.73(6) |
| O(1W)#3-Ni(1)-O(1W)#4 | 93.08(8) | C(4)-O(1)-Ni(2) | 118.17(14) |
| O(1W)-Ni(1)-O(1W)#4 | 180.00(12) | C(3)-O(2)-C(2) | 115.52(15) |
| O(1W)#1-Ni(1)-O(1W)#5 | 86.92(8) | C(3)-O(2)-Ni(2) | 113.33(12) |
| O(1W)#2-Ni(1)-O(1W)#5 | 180.00(13) | C(2)-O(2)-Ni(2) | 123.43(12) |
| O(1W)#3-Ni(1)-O(1W)#5 | 93.08(8) | O(4)-C(1)-C(2) | 111.95(17) |
| O(1W)-Ni(1)-O(1W)#5 | 86.92(8) | O(4)-C(1)-C(2)#6 | 112.88(18) |
| O(1W)#4-Ni(1)-O(1W)#5 | 93.08(8) | C(2)-C(1)-C(2)#6 | 112.7(2) |
| O(1)-Ni(2)-O(1)#6 | 92.94(7) | O(2)-C(2)-C(1) | 107.99(16) |
| O(1)-Ni(2)-O(1)#7 | 92.94(7) | O(2)-C(2)-C(1)#7 | 113.87(16) |
| O(1)#6-Ni(2)-O(1)#7 | 92.94(7) | C(1)-C(2)-C(1)#7 | 109.2(2) |
| O(1)-Ni(2)-O(2)#7 | 107.35(6) | O(2)-C(3)-C(4) | 109.88(18) |
| O(1)#6-Ni(2)-O(2)#7 | 158.55(6) | O(3)-C(4)-O(1) | 125.4(2) |
| O(1)#7-Ni(2)-O(2)#7 | 79.44(6) | O(3)-C(4)-C(3) | 116.0(2) |
| O(1)-Ni(2)-O(2) | 79.44(6) | O(1)-C(4)-C(3) | 118.60(19) |

5. [Cu(H₂O)₆][Cu(Inota)]₂ · 0.60H₂O**Tabelle 1:** Kristallographische Daten.

| | | |
|--|---|-----------|
| Operator | Dr. Volker Huch / Dr. Christian Neis | |
| Diffraktometer | Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD | |
| Identifizierungscode | sh3160 | |
| Zusammensetzung | C ₂₄ H _{43.20} Cu ₃ O _{30.60} | |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 1012.01 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | |
| Kristallsystem | trigonal | |
| Raumgruppe | P $\bar{3}$ | |
| Zellkonstanten | a = 11.165(3) Å | α = 90°. |
| | b = 11.165(3) Å | β = 90°. |
| | c = 7.5697(19) Å | γ = 120°. |
| Volumen [Å ³] | 817.2(3) | |
| Z | 1 | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 2.056 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.060 | |
| F(000) | 519 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.21 x 0.16 x 0.09 | |

| | |
|--|--|
| theta-Bereich [°] | 2.11 bis 26.98. |
| hkl-Bereich | $-12 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -9 \leq l \leq 9$ |
| Gemessene Reflexe | 10667 |
| Unabhängige Reflexe | 1186 [R(int) = 0.0291] |
| Vollständigkeit bis theta = 26.98° | 99.8 % |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan |
| max. und min. Transmission | 0.8363 und 0.6715 |
| Absorptionskorrektur | Full-matrix least-squares on F ² |
| Daten / Restraints / Parameter | 1186 / 3 / 99 |
| Goodness-of-fit gegen F ² | 1.070 |
| R / wR für I > 2σ(I) | R ₁ = 0.0408, wR ₂ = 0.0971 |
| R für alle Reflexe | R ₁ = 0.0446, wR ₂ = 0.0993 |
| max. und min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³] | 1.202 und -1.279 |

Tabelle 2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³).
U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|----------|-------|
| Cu(1) | 0 | 0 | 5000 | 15(1) |
| O(1) | 5432(2) | 3680(2) | 7799(3) | 15(1) |
| O(2) | 5009(3) | 2976(3) | 11105(3) | 27(1) |
| O(4) | 3939(2) | 1101(2) | 5689(3) | 19(1) |
| O(3) | 2982(3) | 2903(3) | 11189(3) | 31(1) |
| C(1) | 5281(3) | 2200(3) | 5288(4) | 15(1) |
| C(2) | 5510(3) | 3596(3) | 5895(4) | 14(1) |
| C(3) | 4117(3) | 3395(3) | 8465(4) | 17(1) |
| C(4) | 4031(3) | 3062(3) | 10411(4) | 20(1) |
| Cu(2) | 6667 | 3333 | 9634(1) | 29(1) |
| O(5) | 1770(3) | 690(3) | 3538(4) | 33(1) |
| O(6) | 10000 | 0 | 0 | 88(6) |

Tabelle 3: Bindungslängen [Å].

| | | | |
|--------------|----------|--------------|----------|
| Cu(1)-O(5)#1 | 2.050(3) | O(4)-C(1) | 1.416(4) |
| Cu(1)-O(5)#2 | 2.050(3) | O(3)-C(4) | 1.242(4) |
| Cu(1)-O(5)#3 | 2.050(3) | C(1)-C(2)#6 | 1.512(4) |
| Cu(1)-O(5) | 2.050(3) | C(1)-C(2) | 1.519(4) |
| Cu(1)-O(5)#4 | 2.050(3) | C(2)-C(1)#7 | 1.512(4) |
| Cu(1)-O(5)#5 | 2.050(3) | C(3)-C(4) | 1.510(4) |
| O(1)-C(3) | 1.430(3) | Cu(2)-O(2)#6 | 2.022(2) |
| O(1)-C(2) | 1.450(3) | Cu(2)-O(2)#7 | 2.022(2) |
| O(1)-Cu(2) | 2.124(2) | Cu(2)-O(1)#6 | 2.124(2) |
| O(2)-C(4) | 1.258(4) | Cu(2)-O(1)#7 | 2.124(2) |
| O(2)-Cu(2) | 2.022(2) | | |

Tabelle 4: Bindungswinkel [°].

| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|-----------|
| O(5)#1-Cu(1)-O(5)#2 | 180.00(13) | O(1)-C(2)-C(1)#7 | 108.7(2) |
| O(5)#1-Cu(1)-O(5)#3 | 86.41(11) | O(1)-C(2)-C(1) | 112.5(2) |
| O(5)#2-Cu(1)-O(5)#3 | 93.59(11) | C(1)#7-C(2)-C(1) | 109.3(3) |
| O(5)#1-Cu(1)-O(5) | 93.59(11) | O(1)-C(3)-C(4) | 109.3(2) |
| O(5)#2-Cu(1)-O(5) | 86.41(11) | O(3)-C(4)-O(2) | 125.7(3) |
| O(5)#3-Cu(1)-O(5) | 180.00(11) | O(3)-C(4)-C(3) | 116.0(3) |
| O(5)#1-Cu(1)-O(5)#4 | 93.59(11) | O(2)-C(4)-C(3) | 118.4(3) |
| O(5)#2-Cu(1)-O(5)#4 | 86.41(11) | O(2)#6-Cu(2)-O(2)#7 | 92.57(9) |
| O(5)#3-Cu(1)-O(5)#4 | 86.41(11) | O(2)#6-Cu(2)-O(2) | 92.57(9) |
| O(5)-Cu(1)-O(5)#4 | 93.59(11) | O(2)#7-Cu(2)-O(2) | 92.57(9) |
| O(5)#1-Cu(1)-O(5)#5 | 86.41(11) | O(2)#6-Cu(2)-O(1)#6 | 77.45(9) |
| O(5)#2-Cu(1)-O(5)#5 | 93.59(11) | O(2)#7-Cu(2)-O(1)#6 | 150.46(9) |
| O(5)#3-Cu(1)-O(5)#5 | 93.59(11) | O(2)-Cu(2)-O(1)#6 | 115.34(9) |
| O(5)-Cu(1)-O(5)#5 | 86.41(11) | O(2)#6-Cu(2)-O(1)#7 | 115.34(9) |
| O(5)#4-Cu(1)-O(5)#5 | 180.0 | O(2)#7-Cu(2)-O(1)#7 | 77.45(9) |
| C(3)-O(1)-C(2) | 115.1(2) | O(2)-Cu(2)-O(1)#7 | 150.46(9) |
| C(3)-O(1)-Cu(2) | 114.60(16) | O(1)#6-Cu(2)-O(1)#7 | 81.86(8) |
| C(2)-O(1)-Cu(2) | 124.98(16) | O(2)#6-Cu(2)-O(1) | 150.46(9) |
| C(4)-O(2)-Cu(2) | 119.9(2) | O(2)#7-Cu(2)-O(1) | 115.34(9) |
| O(4)-C(1)-C(2)#6 | 112.4(2) | O(2)-Cu(2)-O(1) | 77.45(9) |
| O(4)-C(1)-C(2) | 112.8(2) | O(1)#6-Cu(2)-O(1) | 81.86(8) |
| C(2)#6-C(1)-C(2) | 113.1(3) | O(1)#7-Cu(2)-O(1) | 81.86(8) |

6. [Zn(H₂O)₆][Zn(Inota)]₂ · 0.50H₂O**Tabelle 1:** Kristallographische Daten.

| | | |
|--|--|------------------------|
| Operator | Dr. Volker Huch / Dr. Christian Neis | |
| Diffraktometer | Bruker X8 APEX, Nonius Kappa CCD | |
| Identifizierungscode | sh3188 | |
| Zusammensetzung | C ₂₄ H ₄₃ O _{30.50} Zn ₃ | |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 1015.69 | |
| Temperatur [K] | 123(2) | |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | |
| Kristallsystem | trigonal | |
| Raumgruppe | P $\bar{3}$ | |
| Zellkonstanten | a = 11.2041(4) Å | $\alpha = 90^\circ$. |
| | b = 11.2041(4) Å | $\beta = 90^\circ$. |
| | c = 7.5840(3) Å | $\gamma = 120^\circ$. |
| Volumen [Å ³] | 824.48(5) | |
| Z | 1 | |
| berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 2.046 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.289 | |
| F(000) | 521 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.22 x 0.05 x 0.03 | |
| theta-Bereich [°] | 2.10 bis 26.99. | |

| | |
|---|--|
| hkl-Bereich | $-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -9 \leq l \leq 9$ |
| Gemessene Reflexe | 9539 |
| Unabhängige Reflexe | 1211 [R(int) = 0.0576] |
| Vollständigkeit bis $\theta = 26.99^\circ$ | 99.8 % |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan |
| max. und min. Transmission | 0.9345 und 0.6328 |
| Verfeinerung | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Daten / Restraints / Parameter | 1211 / 3 / 98 |
| Goodness-of-fit gegen F^2 | 1.223 |
| R / wR für $I > 2\sigma(I)$ | $R_1 = 0.0512, wR_2 = 0.1036$ |
| R für alle Reflexe | $R_1 = 0.0633, wR_2 = 0.1075$ |
| max. und min. Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$] | 0.728 und -1.276 |

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

$U(\text{eq}) = 1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|----------|-------|
| Zn(1) | 0 | 0 | 5000 | 9(1) |
| Zn(2) | 6667 | 3333 | 265(1) | 9(1) |
| O(3) | 5410(3) | 3636(3) | 2217(4) | 10(1) |
| C(1) | 5292(5) | 2190(5) | 4738(6) | 9(1) |
| O(2) | 3952(3) | 1079(3) | 4314(4) | 12(1) |
| O(1W) | 1064(4) | 1804(4) | 3538(5) | 23(1) |
| C(2) | 5498(5) | 3577(5) | 4122(6) | 9(1) |
| O(4) | 5022(4) | 3075(4) | -1129(4) | 15(1) |
| O(5) | 2968(4) | 2951(4) | -1147(4) | 17(1) |
| C(3) | 4102(5) | 3386(5) | 1571(6) | 10(1) |
| O(2W) | 0 | 0 | 0 | 49(6) |
| C(4) | 4031(5) | 3103(5) | -392(6) | 12(1) |

Tabelle 3: Bindungslängen [\AA].

| | | | |
|---------------|----------|-------------|----------|
| Zn(1)-O(1W)#1 | 2.080(4) | C(1)-O(2) | 1.427(5) |
| Zn(1)-O(1W)#2 | 2.080(4) | C(1)-C(2)#6 | 1.516(6) |
| Zn(1)-O(1W)#3 | 2.080(4) | C(1)-C(2) | 1.526(6) |
| Zn(1)-O(1W)#4 | 2.080(4) | C(1)-H(1) | 1.0000 |
| Zn(1)-O(1W) | 2.080(4) | O(2)-H(2O) | 0.84(2) |
| Zn(1)-O(1W)#5 | 2.080(4) | O(1W)-H(1A) | 0.85(2) |
| Zn(2)-O(4)#6 | 2.016(3) | O(1W)-H(1B) | 0.84(2) |
| Zn(2)-O(4)#7 | 2.016(3) | C(2)-C(1)#7 | 1.516(6) |
| Zn(2)-O(4) | 2.016(3) | C(2)-H(2) | 1.0000 |
| Zn(2)-O(3)#7 | 2.183(3) | O(4)-C(4) | 1.257(6) |
| Zn(2)-O(3)#6 | 2.183(3) | O(5)-C(4) | 1.254(6) |
| Zn(2)-O(3) | 2.183(3) | C(3)-C(4) | 1.516(6) |
| O(3)-C(3) | 1.433(5) | C(3)-H(3A) | 0.9900 |
| O(3)-C(2) | 1.452(5) | C(3)-H(3B) | 0.9900 |

Tabelle 4: Bindungswinkel [°].

| | | | |
|-----------------------|------------|-------------------|----------|
| O(1W)#1-Zn(1)-O(1W)#2 | 180.00(16) | C(3)-O(3)-C(2) | 114.7(3) |
| O(1W)#1-Zn(1)-O(1W)#3 | 94.23(16) | C(3)-O(3)-Zn(2) | 114.4(2) |
| O(1W)#2-Zn(1)-O(1W)#3 | 85.77(16) | C(2)-O(3)-Zn(2) | 127.1(3) |
| O(1W)#1-Zn(1)-O(1W)#4 | 94.23(16) | O(2)-C(1)-C(2)#6 | 112.2(4) |
| O(1W)#2-Zn(1)-O(1W)#4 | 85.77(16) | O(2)-C(1)-C(2) | 112.1(4) |
| O(1W)#3-Zn(1)-O(1W)#4 | 94.23(16) | C(2)#6-C(1)-C(2) | 113.1(4) |
| O(1W)#1-Zn(1)-O(1W) | 85.77(16) | O(2)-C(1)-H(1) | 106.3 |
| O(1W)#2-Zn(1)-O(1W) | 94.23(16) | C(2)#6-C(1)-H(1) | 106.3 |
| O(1W)#3-Zn(1)-O(1W) | 85.77(16) | C(2)-C(1)-H(1) | 106.3 |
| O(1W)#4-Zn(1)-O(1W) | 180.00(19) | C(1)-O(2)-H(2O) | 134(4) |
| O(1W)#1-Zn(1)-O(1W)#5 | 85.77(16) | Zn(1)-O(1W)-H(1A) | 130(4) |
| O(1W)#2-Zn(1)-O(1W)#5 | 94.23(16) | Zn(1)-O(1W)-H(1B) | 89(4) |
| O(1W)#3-Zn(1)-O(1W)#5 | 180.00(19) | H(1A)-O(1W)-H(1B) | 83(5) |
| O(1W)#4-Zn(1)-O(1W)#5 | 85.77(16) | O(3)-C(2)-C(1)#7 | 109.5(4) |
| O(1W)-Zn(1)-O(1W)#5 | 94.23(16) | O(3)-C(2)-C(1) | 111.8(4) |
| O(4)#6-Zn(2)-O(4)#7 | 95.01(13) | C(1)#7-C(2)-C(1) | 108.9(4) |
| O(4)#6-Zn(2)-O(4) | 95.01(13) | O(3)-C(2)-H(2) | 108.9 |
| O(4)#7-Zn(2)-O(4) | 95.01(13) | C(1)#7-C(2)-H(2) | 108.9 |
| O(4)#6-Zn(2)-O(3)#7 | 118.39(13) | C(1)-C(2)-H(2) | 108.9 |
| O(4)#7-Zn(2)-O(3)#7 | 76.32(13) | C(4)-O(4)-Zn(2) | 121.2(3) |
| O(4)-Zn(2)-O(3)#7 | 145.86(13) | O(3)-C(3)-C(4) | 108.6(4) |
| O(4)#6-Zn(2)-O(3)#6 | 76.32(13) | O(3)-C(3)-H(3A) | 110.0 |
| O(4)#7-Zn(2)-O(3)#6 | 145.86(13) | C(4)-C(3)-H(3A) | 110.0 |
| O(4)-Zn(2)-O(3)#6 | 118.39(13) | O(3)-C(3)-H(3B) | 110.0 |
| O(3)#7-Zn(2)-O(3)#6 | 79.09(12) | C(4)-C(3)-H(3B) | 110.0 |
| O(4)#6-Zn(2)-O(3) | 145.86(13) | H(3A)-C(3)-H(3B) | 108.4 |
| O(4)#7-Zn(2)-O(3) | 118.39(13) | O(5)-C(4)-O(4) | 125.8(4) |
| O(4)-Zn(2)-O(3) | 76.32(13) | O(5)-C(4)-C(3) | 115.1(4) |
| O(3)#7-Zn(2)-O(3) | 79.09(13) | O(4)-C(4)-C(3) | 119.1(4) |
| O(3)#6-Zn(2)-O(3) | 79.09(13) | | |

7. [Nd(H₂O)₈]₂[Nd₁₈(InotaH₂)₁₂(H₂O)₆] · 93H₂O**Tabelle 1:** Kristallographische Daten.

| | | |
|------------------------------------|---|-------------------|
| Operator | Dr. Volker Huch / Dr. Christian Neis | |
| Diffraktometer | Bruker X8 Apex, Nonius Kappa CCD | |
| Identifizierungscode | sh3128 | |
| Zusammensetzung | C ₁₄₄ H ₃₈₆ Nd ₂₀ O ₂₅₉ | |
| Formelmasse [g·mol ⁻¹] | 9147.33 | |
| Temperatur [K] | 123(2) | |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | C2/c | |
| Zellkonstanten | a = 37.4372(8) Å | α = 90°. |
| | b = 25.6785(8) Å | β = 90.1970(10)°. |
| | c = 35.1558(8) Å | γ = 90°. |

| | |
|--|--|
| Volumen [\AA^3] | 33796.2(15) |
| Z | 4 |
| berechnete Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] | 1.798 |
| Absorptionskoeffizient [mm^{-1}] | 3.128 |
| F(000) | 18088 |
| Kristallgröße [mm^3] | 0.40 x 0.19 x 0.04 |
| theta-Bereich [$^\circ$] | 1.50 bis 27.10. |
| hkl-Bereich | $-47 \leq h \leq 44, -25 \leq k \leq 32, -39 \leq l \leq 45$ |
| Gemessene Reflexe | 254093 |
| Unabhängige Reflexe | 37202 [R(int) = 0.0632] |
| Vollständigkeit bis theta = 27.10° | 99.8 % |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan |
| max. und min. Transmission | 0.8851 und 0.3676 |
| Verfeinerung | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Daten / Restraints / Parameter | 37202 / 0 / 1486 |
| Goodness-of-fit gegen F^2 | 1.029 |
| R / wR für $I > 2\sigma(I)$ | $R_1 = 0.0538, wR_2 = 0.1438$ |
| R für alle Reflexe | $R_1 = 0.0912, wR_2 = 0.1559$ |
| max. und min. Restelektronendichte [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$] | 1.853 und -5.432 |

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

$U(\text{eq}) = 1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|---------|---------|----------|--------|
| Nd(1) | 1804(1) | 5727(1) | 8794(1) | 24(1) |
| Nd(2) | 1218(1) | 4448(1) | 8873(1) | 35(1) |
| Nd(3) | 947(1) | 6661(1) | 8711(1) | 26(1) |
| Nd(4) | 1230(1) | 8160(1) | 8798(1) | 20(1) |
| Nd(5) | 1193(1) | 8720(1) | 7698(1) | 28(1) |
| Nd(6) | 1391(1) | 9582(1) | 9209(1) | 20(1) |
| Nd(7) | 1621(1) | 9536(1) | 10320(1) | 19(1) |
| Nd(8) | 713(1) | 9828(1) | 10866(1) | 20(1) |
| Nd(9) | 2191(1) | 9705(1) | 11329(1) | 22(1) |
| Nd(10) | -749(1) | 8146(1) | 10810(1) | 62(1) |
| O(1) | 1582(1) | 5049(2) | 9252(1) | 29(1) |
| O(2) | 791(2) | 5152(2) | 9101(2) | 38(1) |
| O(3) | 1284(1) | 6088(2) | 9067(1) | 30(1) |
| O(4) | 1043(2) | 4487(2) | 9589(2) | 41(2) |
| O(5) | 1296(2) | 3652(2) | 9260(2) | 63(2) |
| O(6) | 1372(3) | 3234(3) | 9813(3) | 115(4) |
| O(7) | 623(1) | 6192(2) | 9263(2) | 33(1) |
| O(8) | 296(2) | 6763(2) | 8765(2) | 40(1) |
| O(9) | -223(2) | 6673(4) | 9032(3) | 111(4) |
| O(10) | 1828(1) | 5981(2) | 9531(1) | 26(1) |
| O(11) | 2405(1) | 5657(2) | 9183(1) | 23(1) |
| O(12) | 1394(1) | 5168(2) | 8506(1) | 29(1) |
| O(13) | 1414(2) | 6307(2) | 8302(2) | 37(1) |
| O(14) | 727(1) | 5788(2) | 8496(2) | 33(1) |

| | | | | |
|-------|---------|----------|----------|-------|
| O(15) | 1860(2) | 5580(2) | 8040(1) | 33(1) |
| O(16) | 2389(1) | 5942(2) | 8439(1) | 26(1) |
| O(17) | 2583(2) | 6468(2) | 7972(2) | 45(2) |
| O(18) | 763(1) | 6541(2) | 8006(1) | 31(1) |
| O(19) | 961(1) | 7453(2) | 8308(1) | 25(1) |
| O(20) | 972(2) | 7834(2) | 7731(1) | 37(1) |
| O(21) | 804(2) | 4735(2) | 8319(2) | 38(1) |
| O(22) | 625(2) | 4014(2) | 8808(2) | 52(2) |
| O(23) | 137(2) | 3804(3) | 8499(3) | 88(3) |
| O(24) | 1609(1) | 8196(2) | 8163(1) | 31(1) |
| O(25) | 1602(1) | 8899(2) | 8829(1) | 23(1) |
| O(26) | 1553(1) | 9332(2) | 8095(1) | 34(1) |
| O(27) | 1932(1) | 8015(2) | 8828(1) | 29(1) |
| O(28) | 1501(1) | 7221(2) | 8824(1) | 24(1) |
| O(29) | 1944(1) | 6643(2) | 8856(2) | 32(1) |
| O(30) | 1885(1) | 9805(2) | 8723(1) | 28(1) |
| O(31) | 1531(2) | 10509(2) | 9079(1) | 30(1) |
| O(32) | 1828(2) | 11167(2) | 8820(2) | 68(2) |
| O(33) | 1874(2) | 8776(2) | 7586(1) | 39(1) |
| O(34) | 1441(2) | 8325(2) | 7113(2) | 50(2) |
| O(35) | 1879(2) | 8070(2) | 6735(2) | 63(2) |
| O(36) | 1094(1) | 9769(2) | 8580(1) | 29(1) |
| O(37) | 934(1) | 8937(2) | 9148(1) | 27(1) |
| O(38) | 950(1) | 8670(2) | 8322(1) | 23(1) |
| O(39) | 757(1) | 9980(2) | 9193(1) | 24(1) |
| O(40) | 633(1) | 9952(2) | 10190(1) | 25(1) |
| O(41) | 1112(1) | 9805(2) | 9839(1) | 23(1) |
| O(42) | 530(1) | 8202(2) | 8818(1) | 24(1) |
| O(43) | 864(1) | 7440(2) | 9137(1) | 26(1) |
| O(44) | 458(2) | 7322(2) | 9590(2) | 46(2) |
| O(45) | 772(1) | 9451(2) | 7895(1) | 29(1) |
| O(46) | 1160(2) | 9493(2) | 7289(1) | 31(1) |
| O(47) | 931(2) | 10259(2) | 7100(2) | 34(1) |
| O(48) | 1289(1) | 10135(2) | 10669(1) | 21(1) |
| O(49) | 2113(1) | 10233(2) | 10724(1) | 28(1) |
| O(50) | 1637(1) | 10199(2) | 11386(1) | 26(1) |
| O(51) | 1704(1) | 10553(2) | 10150(1) | 27(1) |
| O(52) | 1875(1) | 9827(2) | 9666(1) | 25(1) |
| O(53) | 2340(2) | 10262(2) | 9434(2) | 44(2) |
| O(54) | 2222(1) | 10735(2) | 11388(1) | 26(1) |
| O(55) | 2792(1) | 10114(2) | 11323(1) | 28(1) |
| O(56) | 3169(2) | 10789(2) | 11264(2) | 39(1) |
| O(57) | 963(1) | 10631(2) | 11205(1) | 24(1) |
| O(58) | 407(1) | 10118(2) | 11440(1) | 28(1) |
| O(59) | 300(1) | 10669(2) | 11921(1) | 36(1) |
| O(60) | 1071(1) | 9138(2) | 10581(1) | 23(1) |
| O(61) | 1111(1) | 9506(2) | 11406(1) | 24(1) |
| O(62) | 1780(1) | 9259(2) | 10946(1) | 23(1) |
| O(63) | 595(1) | 8922(2) | 11163(1) | 26(1) |
| O(64) | 137(1) | 9401(2) | 10741(1) | 28(1) |
| O(65) | -273(2) | 8794(2) | 10801(2) | 45(2) |
| O(66) | 1770(1) | 9114(2) | 11676(1) | 21(1) |
| O(67) | 2167(2) | 9789(2) | 12020(1) | 32(1) |
| O(68) | 1978(2) | 9579(2) | 12601(2) | 52(2) |
| O(69) | 1643(1) | 8534(2) | 10422(1) | 21(1) |
| O(70) | 1523(1) | 8924(2) | 9736(1) | 22(1) |
| O(71) | 1432(1) | 8134(2) | 9477(1) | 24(1) |
| O(72) | 341(1) | 10650(2) | 10699(1) | 32(1) |

| | | | | |
|-------|---------|----------|----------|-------|
| C(1) | 1468(2) | 5209(3) | 9614(2) | 32(2) |
| C(2) | 1080(2) | 5016(3) | 9705(2) | 35(2) |
| C(3) | 790(2) | 5317(3) | 9490(2) | 37(2) |
| C(4) | 837(2) | 5900(3) | 9537(2) | 31(2) |
| C(5) | 1214(2) | 6104(3) | 9462(2) | 32(2) |
| C(6) | 1483(2) | 5790(3) | 9682(2) | 25(2) |
| C(7) | 1212(3) | 4128(3) | 9844(3) | 54(3) |
| C(8) | 1292(3) | 3642(4) | 9609(4) | 72(3) |
| C(9) | 255(2) | 6227(4) | 9309(3) | 49(2) |
| C(10) | 93(3) | 6573(4) | 8999(3) | 55(3) |
| C(11) | 2126(2) | 5890(3) | 9773(2) | 30(2) |
| C(12) | 2445(2) | 5736(3) | 9534(2) | 22(2) |
| C(13) | 1327(2) | 5123(3) | 8101(2) | 33(2) |
| C(14) | 1505(2) | 5557(3) | 7887(2) | 34(2) |
| C(15) | 1331(2) | 6093(3) | 7938(2) | 34(2) |
| C(16) | 918(2) | 6053(3) | 7880(2) | 36(2) |
| C(17) | 734(2) | 5624(3) | 8103(2) | 38(2) |
| C(18) | 923(2) | 5107(3) | 8044(2) | 36(2) |
| C(19) | 2106(2) | 5909(3) | 7830(2) | 37(2) |
| C(20) | 2380(2) | 6128(3) | 8096(2) | 38(2) |
| C(21) | 796(2) | 6969(3) | 7753(2) | 36(2) |
| C(22) | 916(2) | 7456(3) | 7948(2) | 30(2) |
| C(23) | 488(3) | 4447(4) | 8222(3) | 62(3) |
| C(24) | 413(3) | 4066(4) | 8551(3) | 57(3) |
| C(25) | 1988(2) | 8329(3) | 8178(2) | 34(2) |
| C(26) | 2101(2) | 8411(3) | 8599(2) | 29(2) |
| C(27) | 1982(2) | 8913(3) | 8781(2) | 28(2) |
| C(28) | 2070(2) | 9380(3) | 8529(2) | 28(2) |
| C(29) | 1933(2) | 9324(3) | 8116(2) | 29(2) |
| C(30) | 2071(2) | 8809(3) | 7948(2) | 40(2) |
| C(31) | 2108(2) | 7519(3) | 8815(2) | 33(2) |
| C(32) | 1826(2) | 7091(3) | 8842(2) | 28(2) |
| C(33) | 1996(2) | 10319(3) | 8639(2) | 33(2) |
| C(34) | 1764(2) | 10688(3) | 8859(3) | 41(2) |
| C(35) | 2051(3) | 8481(4) | 7299(2) | 56(3) |
| C(36) | 1763(3) | 8275(3) | 7028(2) | 45(2) |
| C(37) | 716(2) | 9784(3) | 8545(2) | 18(2) |
| C(38) | 555(2) | 9661(3) | 8926(2) | 24(2) |
| C(39) | 578(2) | 9084(3) | 9053(2) | 21(2) |
| C(40) | 431(2) | 8735(3) | 8734(2) | 23(2) |
| C(41) | 598(2) | 8831(3) | 8341(2) | 28(2) |
| C(42) | 564(2) | 9410(3) | 8242(2) | 25(2) |
| C(43) | 581(2) | 10083(3) | 9542(2) | 27(2) |
| C(44) | 797(2) | 9930(2) | 9887(2) | 17(2) |
| C(45) | 354(2) | 7977(3) | 9139(2) | 31(2) |
| C(46) | 572(2) | 7561(3) | 9308(2) | 30(2) |
| C(47) | 687(2) | 9876(3) | 7655(2) | 38(2) |
| C(48) | 954(2) | 9872(3) | 7321(2) | 34(2) |
| C(49) | 2009(2) | 10769(3) | 10738(2) | 25(2) |
| C(50) | 1946(2) | 10939(3) | 11154(2) | 26(2) |
| C(51) | 1599(2) | 10759(3) | 11325(2) | 26(2) |
| C(52) | 1281(2) | 10882(3) | 11070(2) | 24(2) |
| C(53) | 1317(2) | 10689(3) | 10658(2) | 26(2) |
| C(54) | 1672(2) | 10860(3) | 10481(2) | 26(2) |
| C(55) | 1992(2) | 10674(3) | 9887(2) | 32(2) |
| C(56) | 2075(2) | 10219(3) | 9648(2) | 29(2) |
| C(57) | 2561(2) | 10977(3) | 11364(2) | 33(2) |
| C(58) | 2874(2) | 10587(3) | 11321(2) | 33(2) |

| | | | | |
|-------|----------|----------|----------|--------|
| C(59) | 787(2) | 10856(3) | 11516(2) | 33(2) |
| C(60) | 472(2) | 10512(3) | 11640(2) | 32(2) |
| C(61) | 1093(2) | 8644(2) | 10766(2) | 21(2) |
| C(62) | 935(2) | 8654(3) | 11179(2) | 21(2) |
| C(63) | 1152(2) | 8946(3) | 11465(2) | 23(2) |
| C(64) | 1539(2) | 8770(3) | 11463(2) | 23(2) |
| C(65) | 1715(2) | 8750(2) | 11071(2) | 21(2) |
| C(66) | 1476(2) | 8459(3) | 10787(2) | 21(2) |
| C(67) | 294(2) | 8621(3) | 11053(2) | 28(2) |
| C(68) | 30(2) | 8966(3) | 10859(2) | 29(2) |
| C(69) | 1715(2) | 9131(3) | 12081(2) | 28(2) |
| C(70) | 1975(2) | 9538(3) | 12246(2) | 36(2) |
| C(71) | 1558(2) | 8169(3) | 10135(2) | 25(2) |
| C(72) | 1498(2) | 8422(3) | 9749(2) | 20(2) |
| O(76) | -872(2) | 7229(3) | 11038(3) | 87(3) |
| O(77) | -1367(3) | 8045(3) | 11102(3) | 98(3) |
| O(73) | -539(3) | 8347(4) | 10132(2) | 99(3) |
| O(74) | -239(3) | 7601(4) | 10652(3) | 119(4) |
| O(78) | -442(3) | 7959(4) | 11413(3) | 118(4) |
| O(79) | -875(3) | 8864(3) | 11261(3) | 117(4) |
| O(75) | -1124(4) | 7704(5) | 10336(3) | 171(6) |
| O(80) | -1134(3) | 8838(3) | 10512(3) | 97(3) |
| O(81) | 613(2) | 8605(2) | 7345(1) | 35(1) |
| O(82) | 1283(2) | 3773(2) | 8359(2) | 58(2) |
| O(83) | 2735(2) | 5697(2) | 9720(2) | 36(1) |

Tabelle 3: Bindungslängen [Å].

| | | | |
|---------------|-----------|-------------|-----------|
| Nd(1)-O(12) | 2.328(5) | Nd(3)-O(28) | 2.552(5) |
| Nd(1)-O(3) | 2.363(5) | Nd(3)-O(18) | 2.589(5) |
| Nd(1)-O(29) | 2.420(5) | Nd(3)-O(7) | 2.589(5) |
| Nd(1)-O(1) | 2.514(5) | Nd(3)-Nd(4) | 4.0029(6) |
| Nd(1)-O(16) | 2.586(5) | Nd(4)-O(25) | 2.356(5) |
| Nd(1)-O(11) | 2.637(5) | Nd(4)-O(38) | 2.365(5) |
| Nd(1)-O(55)#1 | 2.668(5) | Nd(4)-O(71) | 2.504(5) |
| Nd(1)-O(10) | 2.674(5) | Nd(4)-O(43) | 2.593(5) |
| Nd(1)-O(15) | 2.685(5) | Nd(4)-O(37) | 2.594(5) |
| Nd(1)-O(13) | 2.707(5) | Nd(4)-O(28) | 2.617(5) |
| Nd(1)-Nd(9)#1 | 3.9493(6) | Nd(4)-O(42) | 2.624(5) |
| Nd(1)-Nd(2) | 3.9596(6) | Nd(4)-O(24) | 2.650(5) |
| Nd(2)-O(12) | 2.351(5) | Nd(4)-O(27) | 2.658(5) |
| Nd(2)-O(56)#1 | 2.425(6) | Nd(4)-O(19) | 2.696(5) |
| Nd(2)-O(1) | 2.451(5) | Nd(4)-Nd(6) | 3.9721(5) |
| Nd(2)-O(5) | 2.470(7) | Nd(5)-O(38) | 2.382(5) |
| Nd(2)-O(22) | 2.491(6) | Nd(5)-O(20) | 2.424(5) |
| Nd(2)-O(82) | 2.517(6) | Nd(5)-O(46) | 2.454(5) |
| Nd(2)-O(2) | 2.542(6) | Nd(5)-O(34) | 2.476(6) |
| Nd(2)-O(21) | 2.592(5) | Nd(5)-O(26) | 2.495(5) |
| Nd(2)-O(4) | 2.603(6) | Nd(5)-O(81) | 2.512(5) |
| Nd(3)-O(3) | 2.305(5) | Nd(5)-O(45) | 2.549(5) |
| Nd(3)-O(13) | 2.441(6) | Nd(5)-O(33) | 2.586(6) |
| Nd(3)-O(8) | 2.460(6) | Nd(5)-O(24) | 2.626(5) |
| Nd(3)-O(19) | 2.479(5) | Nd(6)-O(25) | 2.344(5) |
| Nd(3)-O(14) | 2.504(5) | Nd(6)-O(37) | 2.393(5) |
| Nd(3)-O(43) | 2.516(5) | Nd(6)-O(31) | 2.479(5) |

| | | | |
|---------------|-----------|---------------|-----------|
| Nd(6)-O(52) | 2.497(5) | O(10)-C(6) | 1.483(9) |
| Nd(6)-O(41) | 2.520(5) | O(11)-C(12) | 1.261(8) |
| Nd(6)-O(36) | 2.520(5) | O(11)-Nd(9)#1 | 2.531(5) |
| Nd(6)-O(70) | 2.555(4) | O(12)-C(13) | 1.450(9) |
| Nd(6)-O(39) | 2.584(5) | O(13)-C(15) | 1.426(9) |
| Nd(6)-O(30) | 2.584(5) | O(14)-C(17) | 1.445(10) |
| Nd(6)-Nd(7) | 3.9989(5) | O(15)-C(14) | 1.433(9) |
| Nd(7)-O(48) | 2.329(4) | O(15)-C(19) | 1.453(10) |
| Nd(7)-O(62) | 2.385(4) | O(16)-C(20) | 1.298(9) |
| Nd(7)-O(60) | 2.476(5) | O(16)-Nd(9)#1 | 2.426(5) |
| Nd(7)-O(83)#1 | 2.489(5) | O(17)-C(20) | 1.237(10) |
| Nd(7)-O(69) | 2.598(5) | O(18)-C(21) | 1.421(9) |
| Nd(7)-O(52) | 2.602(5) | O(18)-C(16) | 1.451(9) |
| Nd(7)-O(70) | 2.609(4) | O(19)-C(22) | 1.274(9) |
| Nd(7)-O(41) | 2.635(5) | O(20)-C(22) | 1.252(9) |
| Nd(7)-O(51) | 2.697(5) | O(21)-C(18) | 1.431(10) |
| Nd(7)-O(49) | 2.933(5) | O(21)-C(23) | 1.436(10) |
| Nd(7)-Nd(8) | 3.9800(6) | O(22)-C(24) | 1.211(11) |
| Nd(8)-O(48) | 2.400(5) | O(23)-C(24) | 1.243(11) |
| Nd(8)-O(40) | 2.415(5) | O(24)-C(25) | 1.462(10) |
| Nd(8)-O(60) | 2.439(5) | O(25)-C(27) | 1.433(9) |
| Nd(8)-O(58) | 2.439(5) | O(26)-C(29) | 1.425(9) |
| Nd(8)-O(64) | 2.457(5) | O(27)-C(31) | 1.434(9) |
| Nd(8)-O(61) | 2.550(4) | O(27)-C(26) | 1.445(9) |
| Nd(8)-O(57) | 2.558(5) | O(28)-C(32) | 1.263(9) |
| Nd(8)-O(63) | 2.588(5) | O(29)-C(32) | 1.234(9) |
| Nd(8)-O(72) | 2.596(5) | O(30)-C(33) | 1.417(8) |
| Nd(9)-O(62) | 2.341(5) | O(30)-C(28) | 1.461(9) |
| Nd(9)-O(16)#1 | 2.426(5) | O(31)-C(34) | 1.257(10) |
| Nd(9)-O(67) | 2.441(5) | O(32)-C(34) | 1.261(10) |
| Nd(9)-O(50) | 2.441(5) | O(33)-C(35) | 1.426(10) |
| Nd(9)-O(55) | 2.484(5) | O(33)-C(30) | 1.471(10) |
| Nd(9)-O(66) | 2.506(5) | O(34)-C(36) | 1.252(12) |
| Nd(9)-O(11)#1 | 2.531(5) | O(35)-C(36) | 1.235(10) |
| Nd(9)-O(49) | 2.539(5) | O(36)-C(37) | 1.420(8) |
| Nd(9)-O(54) | 2.656(5) | O(37)-C(39) | 1.421(9) |
| Nd(9)-Nd(1)#1 | 3.9493(6) | O(38)-C(41) | 1.384(9) |
| Nd(10)-O(74) | 2.432(10) | O(39)-C(43) | 1.421(8) |
| Nd(10)-O(65) | 2.440(6) | O(39)-C(38) | 1.457(9) |
| Nd(10)-O(75) | 2.453(11) | O(40)-C(44) | 1.231(8) |
| Nd(10)-O(78) | 2.455(10) | O(41)-C(44) | 1.235(8) |
| Nd(10)-O(79) | 2.478(9) | O(42)-C(45) | 1.428(9) |
| Nd(10)-O(80) | 2.515(8) | O(42)-C(40) | 1.447(9) |
| Nd(10)-O(76) | 2.528(7) | O(43)-C(46) | 1.289(9) |
| Nd(10)-O(77) | 2.546(9) | O(44)-C(46) | 1.243(9) |
| Nd(10)-O(73) | 2.566(9) | O(45)-C(47) | 1.418(9) |
| O(1)-C(1) | 1.406(9) | O(45)-C(42) | 1.450(9) |
| O(2)-C(3) | 1.432(10) | O(46)-C(48) | 1.249(10) |
| O(3)-C(5) | 1.415(9) | O(47)-C(48) | 1.263(9) |
| O(4)-C(2) | 1.425(10) | O(48)-C(53) | 1.427(8) |
| O(4)-C(7) | 1.432(10) | O(49)-C(49) | 1.431(8) |
| O(5)-C(8) | 1.231(14) | O(50)-C(51) | 1.460(8) |
| O(6)-C(8) | 1.305(13) | O(51)-C(54) | 1.411(8) |
| O(7)-C(9) | 1.390(10) | O(51)-C(55) | 1.457(9) |
| O(7)-C(4) | 1.460(9) | O(52)-C(56) | 1.256(9) |
| O(8)-C(10) | 1.223(11) | O(53)-C(56) | 1.252(10) |
| O(9)-C(10) | 1.215(12) | O(54)-C(57) | 1.415(9) |
| O(10)-C(11) | 1.421(9) | O(54)-C(50) | 1.420(9) |

| | | | |
|---------------|-----------|---------------|-----------|
| O(55)-C(58) | 1.254(9) | C(21)-C(22) | 1.498(11) |
| O(55)-Nd(1)#1 | 2.668(5) | C(23)-C(24) | 1.542(14) |
| O(56)-C(58) | 1.237(10) | C(25)-C(30) | 1.509(11) |
| O(56)-Nd(2)#1 | 2.425(6) | C(25)-C(26) | 1.552(11) |
| O(57)-C(59) | 1.405(9) | C(26)-C(27) | 1.507(10) |
| O(57)-C(52) | 1.434(9) | C(27)-C(28) | 1.527(10) |
| O(58)-C(60) | 1.256(9) | C(28)-C(29) | 1.543(10) |
| O(59)-C(60) | 1.249(9) | C(29)-C(30) | 1.539(11) |
| O(60)-C(61) | 1.429(8) | C(31)-C(32) | 1.529(11) |
| O(61)-C(63) | 1.460(8) | C(33)-C(34) | 1.499(12) |
| O(62)-C(65) | 1.401(8) | C(35)-C(36) | 1.529(14) |
| O(63)-C(67) | 1.419(9) | C(37)-C(38) | 1.504(10) |
| O(63)-C(62) | 1.446(9) | C(37)-C(42) | 1.544(10) |
| O(64)-C(68) | 1.257(9) | C(38)-C(39) | 1.552(10) |
| O(65)-C(68) | 1.235(9) | C(39)-C(40) | 1.536(9) |
| O(66)-C(64) | 1.442(8) | C(40)-C(41) | 1.541(10) |
| O(66)-C(69) | 1.443(8) | C(41)-C(42) | 1.531(10) |
| O(67)-C(70) | 1.252(10) | C(43)-C(44) | 1.508(9) |
| O(68)-C(70) | 1.252(10) | C(45)-C(46) | 1.470(11) |
| O(69)-C(71) | 1.414(8) | C(47)-C(48) | 1.543(12) |
| O(69)-C(66) | 1.441(8) | C(49)-C(50) | 1.546(10) |
| O(70)-C(72) | 1.294(8) | C(49)-C(54) | 1.566(10) |
| O(71)-C(72) | 1.232(8) | C(50)-C(51) | 1.504(11) |
| C(1)-C(6) | 1.511(11) | C(51)-C(52) | 1.521(10) |
| C(1)-C(2) | 1.567(11) | C(52)-C(53) | 1.538(10) |
| C(2)-C(3) | 1.530(12) | C(53)-C(54) | 1.534(11) |
| C(3)-C(4) | 1.518(11) | C(55)-C(56) | 1.471(11) |
| C(4)-C(5) | 1.528(11) | C(57)-C(58) | 1.550(11) |
| C(5)-C(6) | 1.501(10) | C(59)-C(60) | 1.536(12) |
| C(7)-C(8) | 1.523(15) | C(61)-C(66) | 1.510(10) |
| C(9)-C(10) | 1.529(13) | C(61)-C(62) | 1.570(10) |
| C(11)-C(12) | 1.512(11) | C(62)-C(63) | 1.492(10) |
| C(12)-O(83) | 1.271(8) | C(63)-C(64) | 1.518(11) |
| C(13)-C(14) | 1.502(11) | C(64)-C(65) | 1.532(10) |
| C(13)-C(18) | 1.526(12) | C(65)-C(66) | 1.533(9) |
| C(14)-C(15) | 1.535(11) | C(67)-C(68) | 1.490(11) |
| C(15)-C(16) | 1.562(12) | C(69)-C(70) | 1.541(11) |
| C(16)-C(17) | 1.519(12) | C(71)-C(72) | 1.520(9) |
| C(17)-C(18) | 1.518(11) | O(83)-Nd(7)#1 | 2.489(5) |
| C(19)-C(20) | 1.497(12) | | |

Tabelle 4: Bindungswinkel [°].

| | | | |
|-------------------|------------|---------------------|------------|
| O(12)-Nd(1)-O(3) | 82.93(18) | O(29)-Nd(1)-O(11) | 80.48(16) |
| O(12)-Nd(1)-O(29) | 141.36(17) | O(1)-Nd(1)-O(11) | 84.42(16) |
| O(3)-Nd(1)-O(29) | 76.17(18) | O(16)-Nd(1)-O(11) | 62.66(15) |
| O(12)-Nd(1)-O(1) | 68.52(17) | O(12)-Nd(1)-O(55)#1 | 78.88(16) |
| O(3)-Nd(1)-O(1) | 74.76(17) | O(3)-Nd(1)-O(55)#1 | 148.03(17) |
| O(29)-Nd(1)-O(1) | 133.37(17) | O(29)-Nd(1)-O(55)#1 | 132.59(17) |
| O(12)-Nd(1)-O(16) | 118.70(17) | O(1)-Nd(1)-O(55)#1 | 74.18(16) |
| O(3)-Nd(1)-O(16) | 144.40(16) | O(16)-Nd(1)-O(55)#1 | 67.44(15) |
| O(29)-Nd(1)-O(16) | 69.60(17) | O(11)-Nd(1)-O(55)#1 | 62.66(14) |
| O(1)-Nd(1)-O(16) | 137.64(16) | O(12)-Nd(1)-O(10) | 126.29(17) |
| O(12)-Nd(1)-O(11) | 137.96(16) | O(3)-Nd(1)-O(10) | 62.31(16) |
| O(3)-Nd(1)-O(11) | 121.26(16) | O(29)-Nd(1)-O(10) | 70.62(17) |

| | | | |
|-----------------------|-------------|---------------------|------------|
| O(1)-Nd(1)-O(10) | 63.77(15) | O(12)-Nd(2)-O(82) | 96.81(19) |
| O(16)-Nd(1)-O(10) | 112.89(15) | O(56)#1-Nd(2)-O(82) | 65.8(2) |
| O(11)-Nd(1)-O(10) | 59.19(15) | O(1)-Nd(2)-O(82) | 140.3(2) |
| O(55)#1-Nd(1)-O(10) | 109.24(15) | O(5)-Nd(2)-O(82) | 79.3(2) |
| O(12)-Nd(1)-O(15) | 62.53(17) | O(22)-Nd(2)-O(82) | 73.4(2) |
| O(3)-Nd(1)-O(15) | 121.59(16) | O(12)-Nd(2)-O(2) | 78.00(17) |
| O(29)-Nd(1)-O(15) | 101.99(17) | O(56)#1-Nd(2)-O(2) | 146.82(17) |
| O(1)-Nd(1)-O(15) | 124.24(16) | O(1)-Nd(2)-O(2) | 74.40(17) |
| O(16)-Nd(1)-O(15) | 58.98(16) | O(5)-Nd(2)-O(2) | 119.3(2) |
| O(11)-Nd(1)-O(15) | 115.63(16) | O(22)-Nd(2)-O(2) | 77.7(2) |
| O(55)#1-Nd(1)-O(15) | 71.83(15) | O(82)-Nd(2)-O(2) | 141.0(2) |
| O(10)-Nd(1)-O(15) | 171.15(16) | O(12)-Nd(2)-O(21) | 62.10(17) |
| O(12)-Nd(1)-O(13) | 73.11(16) | O(56)#1-Nd(2)-O(21) | 118.96(19) |
| O(3)-Nd(1)-O(13) | 66.45(17) | O(1)-Nd(2)-O(21) | 124.04(16) |
| O(29)-Nd(1)-O(13) | 68.84(17) | O(5)-Nd(2)-O(21) | 135.9(2) |
| O(1)-Nd(1)-O(13) | 127.77(17) | O(22)-Nd(2)-O(21) | 61.86(19) |
| O(16)-Nd(1)-O(13) | 91.76(16) | O(82)-Nd(2)-O(21) | 73.4(2) |
| O(11)-Nd(1)-O(13) | 145.78(15) | O(2)-Nd(2)-O(21) | 70.13(17) |
| O(55)#1-Nd(1)-O(13) | 130.69(15) | O(12)-Nd(2)-O(4) | 124.91(17) |
| O(10)-Nd(1)-O(13) | 120.06(15) | O(56)#1-Nd(2)-O(4) | 116.32(19) |
| O(15)-Nd(1)-O(13) | 59.39(16) | O(1)-Nd(2)-O(4) | 65.90(17) |
| O(12)-Nd(1)-Nd(9)#1 | 113.92(13) | O(5)-Nd(2)-O(4) | 62.0(2) |
| O(3)-Nd(1)-Nd(9)#1 | 160.27(12) | O(22)-Nd(2)-O(4) | 83.1(2) |
| O(29)-Nd(1)-Nd(9)#1 | 94.34(13) | O(82)-Nd(2)-O(4) | 138.26(19) |
| O(1)-Nd(1)-Nd(9)#1 | 101.08(12) | O(2)-Nd(2)-O(4) | 60.59(17) |
| O(16)-Nd(1)-Nd(9)#1 | 36.59(10) | O(21)-Nd(2)-O(4) | 124.39(19) |
| O(11)-Nd(1)-Nd(9)#1 | 39.19(10) | O(12)-Nd(2)-Nd(1) | 32.01(12) |
| O(55)#1-Nd(1)-Nd(9)#1 | 38.26(11) | O(56)#1-Nd(2)-Nd(1) | 70.64(12) |
| O(10)-Nd(1)-Nd(9)#1 | 98.36(11) | O(1)-Nd(2)-Nd(1) | 37.66(11) |
| O(15)-Nd(1)-Nd(9)#1 | 76.98(11) | O(5)-Nd(2)-Nd(1) | 131.33(17) |
| O(13)-Nd(1)-Nd(9)#1 | 126.65(12) | O(22)-Nd(2)-Nd(1) | 149.01(14) |
| O(12)-Nd(1)-Nd(2) | 32.37(12) | O(82)-Nd(2)-Nd(1) | 117.72(16) |
| O(3)-Nd(1)-Nd(2) | 80.75(12) | O(2)-Nd(2)-Nd(1) | 77.38(12) |
| O(29)-Nd(1)-Nd(2) | 156.92(13) | O(21)-Nd(2)-Nd(1) | 92.33(12) |
| O(1)-Nd(1)-Nd(2) | 36.57(11) | O(4)-Nd(2)-Nd(1) | 100.20(12) |
| O(16)-Nd(1)-Nd(2) | 133.03(11) | O(3)-Nd(3)-O(13) | 72.03(18) |
| O(11)-Nd(1)-Nd(2) | 112.27(10) | O(3)-Nd(3)-O(8) | 124.44(19) |
| O(55)#1-Nd(1)-Nd(2) | 69.82(11) | O(13)-Nd(3)-O(8) | 142.75(18) |
| O(10)-Nd(1)-Nd(2) | 98.70(11) | O(3)-Nd(3)-O(19) | 145.30(18) |
| O(15)-Nd(1)-Nd(2) | 89.93(12) | O(13)-Nd(3)-O(19) | 87.26(17) |
| O(13)-Nd(1)-Nd(2) | 101.78(11) | O(8)-Nd(3)-O(19) | 88.86(18) |
| Nd(9)#1-Nd(1)-Nd(2) | 107.673(13) | O(3)-Nd(3)-O(14) | 76.77(17) |
| O(12)-Nd(2)-O(56)#1 | 79.56(18) | O(13)-Nd(3)-O(14) | 73.99(18) |
| O(12)-Nd(2)-O(1) | 69.25(16) | O(8)-Nd(3)-O(14) | 78.04(18) |
| O(56)#1-Nd(2)-O(1) | 74.94(17) | O(19)-Nd(3)-O(14) | 124.66(16) |
| O(12)-Nd(2)-O(5) | 156.8(2) | O(3)-Nd(3)-O(43) | 104.65(16) |
| O(56)#1-Nd(2)-O(5) | 78.0(2) | O(13)-Nd(3)-O(43) | 137.40(17) |
| O(1)-Nd(2)-O(5) | 99.1(2) | O(8)-Nd(3)-O(43) | 75.24(18) |
| O(12)-Nd(2)-O(22) | 123.55(19) | O(19)-Nd(3)-O(43) | 72.03(15) |
| O(56)#1-Nd(2)-O(22) | 135.4(2) | O(14)-Nd(3)-O(43) | 148.12(17) |
| O(1)-Nd(2)-O(22) | 145.7(2) | O(3)-Nd(3)-O(28) | 80.42(16) |
| O(5)-Nd(2)-O(22) | 77.6(2) | O(13)-Nd(3)-O(28) | 73.74(16) |
| O(8)-Nd(3)-O(28) | 137.09(17) | O(8)-Nd(3)-O(18) | 79.94(18) |
| O(19)-Nd(3)-O(28) | 66.95(15) | O(19)-Nd(3)-O(18) | 63.69(15) |
| O(14)-Nd(3)-O(28) | 144.86(17) | O(14)-Nd(3)-O(18) | 61.13(16) |
| O(43)-Nd(3)-O(28) | 64.00(16) | O(43)-Nd(3)-O(18) | 129.12(15) |
| O(3)-Nd(3)-O(18) | 125.96(17) | O(28)-Nd(3)-O(18) | 115.51(16) |
| O(13)-Nd(3)-O(18) | 65.21(17) | O(3)-Nd(3)-O(7) | 63.46(17) |

| | | | |
|-------------------|-------------|-------------------|-------------|
| O(13)-Nd(3)-O(7) | 127.33(17) | O(28)-Nd(4)-O(24) | 81.51(15) |
| O(8)-Nd(3)-O(7) | 61.52(18) | O(42)-Nd(4)-O(24) | 124.00(15) |
| O(19)-Nd(3)-O(7) | 145.13(17) | O(25)-Nd(4)-O(27) | 61.66(15) |
| O(14)-Nd(3)-O(7) | 69.81(17) | O(38)-Nd(4)-O(27) | 122.73(16) |
| O(43)-Nd(3)-O(7) | 82.24(16) | O(71)-Nd(4)-O(27) | 70.25(16) |
| O(28)-Nd(3)-O(7) | 121.90(15) | O(43)-Nd(4)-O(27) | 113.89(15) |
| O(18)-Nd(3)-O(7) | 122.44(16) | O(37)-Nd(4)-O(27) | 120.86(15) |
| O(3)-Nd(3)-Nd(4) | 115.42(13) | O(28)-Nd(4)-O(27) | 59.07(15) |
| O(13)-Nd(3)-Nd(4) | 102.36(12) | O(42)-Nd(4)-O(27) | 173.11(14) |
| O(8)-Nd(3)-Nd(4) | 98.84(13) | O(24)-Nd(4)-O(27) | 60.40(15) |
| O(19)-Nd(3)-Nd(4) | 41.34(11) | O(25)-Nd(4)-O(19) | 142.30(15) |
| O(14)-Nd(3)-Nd(4) | 165.99(12) | O(38)-Nd(4)-O(19) | 75.97(15) |
| O(43)-Nd(3)-Nd(4) | 39.10(11) | O(71)-Nd(4)-O(19) | 134.61(14) |
| O(28)-Nd(3)-Nd(4) | 39.84(11) | O(43)-Nd(4)-O(19) | 67.45(15) |
| O(18)-Nd(3)-Nd(4) | 104.94(11) | O(37)-Nd(4)-O(19) | 131.48(15) |
| O(7)-Nd(3)-Nd(4) | 120.97(12) | O(28)-Nd(4)-O(19) | 62.97(14) |
| O(3)-Nd(3)-Nd(1) | 31.11(13) | O(42)-Nd(4)-O(19) | 71.02(15) |
| O(13)-Nd(3)-Nd(1) | 41.20(13) | O(24)-Nd(4)-O(19) | 71.60(15) |
| O(8)-Nd(3)-Nd(1) | 148.12(14) | O(27)-Nd(4)-O(19) | 107.34(15) |
| O(19)-Nd(3)-Nd(1) | 120.90(12) | O(25)-Nd(4)-Nd(6) | 32.22(11) |
| O(14)-Nd(3)-Nd(1) | 75.46(12) | O(38)-Nd(4)-Nd(6) | 79.35(11) |
| O(43)-Nd(3)-Nd(1) | 122.13(11) | O(71)-Nd(4)-Nd(6) | 68.46(10) |
| O(28)-Nd(3)-Nd(1) | 71.21(11) | O(43)-Nd(4)-Nd(6) | 124.68(11) |
| O(18)-Nd(3)-Nd(1) | 102.04(12) | O(37)-Nd(4)-Nd(6) | 35.49(11) |
| O(7)-Nd(3)-Nd(1) | 92.55(11) | O(28)-Nd(4)-Nd(6) | 140.83(11) |
| Nd(4)-Nd(3)-Nd(1) | 111.021(13) | O(42)-Nd(4)-Nd(6) | 95.94(10) |
| O(25)-Nd(4)-O(38) | 81.24(16) | O(24)-Nd(4)-Nd(6) | 101.16(11) |
| O(25)-Nd(4)-O(71) | 78.50(16) | O(27)-Nd(4)-Nd(6) | 87.97(10) |
| O(38)-Nd(4)-O(71) | 145.23(15) | O(19)-Nd(4)-Nd(6) | 155.21(10) |
| O(25)-Nd(4)-O(43) | 150.02(15) | O(25)-Nd(4)-Nd(3) | 158.97(12) |
| O(38)-Nd(4)-O(43) | 119.15(16) | O(38)-Nd(4)-Nd(3) | 111.23(12) |
| O(71)-Nd(4)-O(43) | 72.60(15) | O(71)-Nd(4)-Nd(3) | 97.22(11) |
| O(25)-Nd(4)-O(37) | 67.26(16) | O(43)-Nd(4)-Nd(3) | 37.74(11) |
| O(38)-Nd(4)-O(37) | 73.87(15) | O(37)-Nd(4)-Nd(3) | 131.46(11) |
| O(71)-Nd(4)-O(37) | 72.32(15) | O(28)-Nd(4)-Nd(3) | 38.67(11) |
| O(43)-Nd(4)-O(37) | 95.95(16) | O(42)-Nd(4)-Nd(3) | 77.17(10) |
| O(25)-Nd(4)-O(28) | 120.67(16) | O(24)-Nd(4)-Nd(3) | 96.35(11) |
| O(38)-Nd(4)-O(28) | 134.82(15) | O(27)-Nd(4)-Nd(3) | 97.43(10) |
| O(71)-Nd(4)-O(28) | 79.95(15) | O(19)-Nd(4)-Nd(3) | 37.39(10) |
| O(43)-Nd(4)-O(28) | 62.07(16) | Nd(6)-Nd(4)-Nd(3) | 162.078(13) |
| O(37)-Nd(4)-O(28) | 149.04(14) | O(38)-Nd(5)-O(20) | 76.90(17) |
| O(25)-Nd(4)-O(42) | 123.85(15) | O(38)-Nd(5)-O(46) | 124.40(17) |
| O(38)-Nd(4)-O(42) | 63.74(16) | O(20)-Nd(5)-O(46) | 140.48(17) |
| O(71)-Nd(4)-O(42) | 105.89(15) | O(38)-Nd(5)-O(34) | 152.65(18) |
| O(43)-Nd(4)-O(42) | 59.22(15) | O(20)-Nd(5)-O(34) | 77.6(2) |
| O(37)-Nd(4)-O(42) | 61.78(15) | O(46)-Nd(5)-O(34) | 82.16(18) |
| O(28)-Nd(4)-O(42) | 115.09(15) | O(38)-Nd(5)-O(26) | 74.07(17) |
| O(25)-Nd(4)-O(24) | 72.12(16) | O(20)-Nd(5)-O(26) | 138.45(17) |
| O(38)-Nd(4)-O(24) | 67.78(16) | O(46)-Nd(5)-O(26) | 81.00(17) |
| O(71)-Nd(4)-O(24) | 130.03(16) | O(34)-Nd(5)-O(26) | 121.3(2) |
| O(43)-Nd(4)-O(24) | 134.09(16) | O(38)-Nd(5)-O(81) | 96.70(17) |
| O(37)-Nd(4)-O(24) | 127.18(15) | O(20)-Nd(5)-O(81) | 67.61(18) |
| O(46)-Nd(5)-O(81) | 76.40(17) | O(34)-Nd(5)-O(45) | 139.66(18) |
| O(34)-Nd(5)-O(81) | 82.4(2) | O(26)-Nd(5)-O(45) | 73.59(17) |
| O(26)-Nd(5)-O(81) | 144.49(18) | O(81)-Nd(5)-O(45) | 71.74(17) |
| O(38)-Nd(5)-O(45) | 63.26(15) | O(38)-Nd(5)-O(33) | 121.50(16) |
| O(20)-Nd(5)-O(45) | 117.75(18) | O(20)-Nd(5)-O(33) | 113.38(19) |
| O(46)-Nd(5)-O(45) | 62.26(17) | O(46)-Nd(5)-O(33) | 85.03(18) |

| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|-------------|
| O(34)-Nd(5)-O(33) | 61.6(2) | O(41)-Nd(6)-Nd(4) | 117.78(11) |
| O(26)-Nd(5)-O(33) | 61.22(17) | O(36)-Nd(6)-Nd(4) | 77.85(11) |
| O(81)-Nd(5)-O(33) | 141.46(17) | O(70)-Nd(6)-Nd(4) | 71.65(10) |
| O(45)-Nd(5)-O(33) | 127.74(17) | O(39)-Nd(6)-Nd(4) | 102.53(11) |
| O(38)-Nd(5)-O(24) | 67.98(16) | O(30)-Nd(6)-Nd(4) | 94.09(11) |
| O(20)-Nd(5)-O(24) | 71.98(17) | O(25)-Nd(6)-Nd(7) | 117.57(11) |
| O(46)-Nd(5)-O(24) | 143.91(17) | O(37)-Nd(6)-Nd(7) | 102.58(11) |
| O(34)-Nd(5)-O(24) | 94.83(19) | O(31)-Nd(6)-Nd(7) | 99.45(12) |
| O(26)-Nd(5)-O(24) | 69.90(16) | O(52)-Nd(6)-Nd(7) | 39.29(11) |
| O(81)-Nd(5)-O(24) | 139.14(17) | O(41)-Nd(6)-Nd(7) | 40.19(11) |
| O(45)-Nd(5)-O(24) | 124.98(15) | O(36)-Nd(6)-Nd(7) | 162.97(12) |
| O(33)-Nd(5)-O(24) | 62.64(16) | O(70)-Nd(6)-Nd(7) | 39.75(10) |
| O(25)-Nd(6)-O(37) | 70.93(17) | O(39)-Nd(6)-Nd(7) | 103.12(10) |
| O(25)-Nd(6)-O(31) | 122.80(17) | O(30)-Nd(6)-Nd(7) | 120.02(11) |
| O(37)-Nd(6)-O(31) | 143.09(16) | Nd(4)-Nd(6)-Nd(7) | 111.109(11) |
| O(25)-Nd(6)-O(52) | 108.07(16) | O(48)-Nd(7)-O(62) | 80.96(16) |
| O(37)-Nd(6)-O(52) | 138.52(15) | O(48)-Nd(7)-O(60) | 68.40(16) |
| O(31)-Nd(6)-O(52) | 74.00(16) | O(62)-Nd(7)-O(60) | 75.01(16) |
| O(25)-Nd(6)-O(41) | 144.41(15) | O(48)-Nd(7)-O(83)#1 | 135.00(17) |
| O(37)-Nd(6)-O(41) | 86.37(16) | O(62)-Nd(7)-O(83)#1 | 75.08(17) |
| O(31)-Nd(6)-O(41) | 91.84(16) | O(60)-Nd(7)-O(83)#1 | 136.83(16) |
| O(52)-Nd(6)-O(41) | 71.28(16) | O(48)-Nd(7)-O(69) | 126.72(15) |
| O(25)-Nd(6)-O(36) | 77.96(16) | O(62)-Nd(7)-O(69) | 64.54(14) |
| O(37)-Nd(6)-O(36) | 74.89(16) | O(60)-Nd(7)-O(69) | 64.35(15) |
| O(31)-Nd(6)-O(36) | 75.39(16) | O(83)#1-Nd(7)-O(69) | 74.93(17) |
| O(52)-Nd(6)-O(36) | 146.55(16) | O(48)-Nd(7)-O(52) | 118.25(16) |
| O(41)-Nd(6)-O(36) | 123.02(16) | O(62)-Nd(7)-O(52) | 144.11(16) |
| O(25)-Nd(6)-O(70) | 81.59(15) | O(60)-Nd(7)-O(52) | 138.78(15) |
| O(37)-Nd(6)-O(70) | 75.15(15) | O(83)#1-Nd(7)-O(52) | 70.19(16) |
| O(31)-Nd(6)-O(70) | 136.72(15) | O(69)-Nd(7)-O(52) | 113.25(14) |
| O(52)-Nd(6)-O(70) | 63.99(15) | O(48)-Nd(7)-O(70) | 137.60(16) |
| O(41)-Nd(6)-O(70) | 65.95(15) | O(62)-Nd(7)-O(70) | 125.45(15) |
| O(36)-Nd(6)-O(70) | 147.89(15) | O(60)-Nd(7)-O(70) | 85.90(15) |
| O(25)-Nd(6)-O(39) | 126.50(15) | O(83)#1-Nd(7)-O(70) | 86.77(16) |
| O(37)-Nd(6)-O(39) | 67.34(16) | O(69)-Nd(7)-O(70) | 61.12(13) |
| O(31)-Nd(6)-O(39) | 79.07(17) | O(52)-Nd(7)-O(70) | 61.83(14) |
| O(52)-Nd(6)-O(39) | 125.32(15) | O(48)-Nd(7)-O(41) | 77.20(15) |
| O(41)-Nd(6)-O(39) | 62.94(15) | O(62)-Nd(7)-O(41) | 147.92(17) |
| O(36)-Nd(6)-O(39) | 60.14(15) | O(60)-Nd(7)-O(41) | 75.24(15) |
| O(70)-Nd(6)-O(39) | 116.92(15) | O(83)#1-Nd(7)-O(41) | 136.47(16) |
| O(25)-Nd(6)-O(30) | 63.01(16) | O(69)-Nd(7)-O(41) | 111.79(14) |
| O(37)-Nd(6)-O(30) | 127.43(16) | O(52)-Nd(7)-O(41) | 67.87(16) |
| O(31)-Nd(6)-O(30) | 60.93(17) | O(70)-Nd(7)-O(41) | 63.56(14) |
| O(52)-Nd(6)-O(30) | 81.42(16) | O(48)-Nd(7)-O(51) | 62.59(16) |
| O(41)-Nd(6)-O(30) | 146.15(16) | O(62)-Nd(7)-O(51) | 117.68(15) |
| O(36)-Nd(6)-O(30) | 72.12(17) | O(60)-Nd(7)-O(51) | 125.30(15) |
| O(70)-Nd(6)-O(30) | 119.24(15) | O(83)#1-Nd(7)-O(51) | 96.14(17) |
| O(39)-Nd(6)-O(30) | 123.83(15) | O(69)-Nd(7)-O(51) | 170.18(15) |
| O(25)-Nd(6)-Nd(4) | 32.41(12) | O(52)-Nd(7)-O(51) | 58.86(15) |
| O(37)-Nd(6)-Nd(4) | 39.00(12) | O(70)-Nd(7)-O(51) | 115.09(14) |
| O(31)-Nd(6)-Nd(4) | 147.88(12) | O(41)-Nd(7)-O(51) | 71.75(15) |
| O(52)-Nd(6)-Nd(4) | 125.08(11) | O(48)-Nd(7)-O(49) | 71.20(15) |
| O(62)-Nd(7)-O(49) | 65.25(15) | O(41)-Nd(7)-O(49) | 127.01(14) |
| O(60)-Nd(7)-O(49) | 126.52(14) | O(51)-Nd(7)-O(49) | 56.19(14) |
| O(83)#1-Nd(7)-O(49) | 64.29(16) | O(48)-Nd(7)-Nd(8) | 33.25(12) |
| O(69)-Nd(7)-O(49) | 121.19(14) | O(62)-Nd(7)-Nd(8) | 79.76(12) |
| O(52)-Nd(7)-O(49) | 91.21(15) | O(60)-Nd(7)-Nd(8) | 35.61(10) |
| O(70)-Nd(7)-O(49) | 146.51(15) | O(83)#1-Nd(7)-Nd(8) | 154.41(12) |

| | | | |
|-----------------------|-------------|-----------------------|------------|
| O(69)-Nd(7)-Nd(8) | 98.45(11) | O(63)-Nd(8)-O(72) | 136.94(17) |
| O(52)-Nd(7)-Nd(8) | 133.43(11) | O(48)-Nd(8)-Nd(7) | 32.15(10) |
| O(70)-Nd(7)-Nd(8) | 112.05(11) | O(40)-Nd(8)-Nd(7) | 69.71(12) |
| O(41)-Nd(7)-Nd(8) | 69.08(11) | O(60)-Nd(8)-Nd(7) | 36.24(11) |
| O(51)-Nd(7)-Nd(8) | 91.37(11) | O(58)-Nd(8)-Nd(7) | 149.29(12) |
| O(49)-Nd(7)-Nd(8) | 100.86(10) | O(64)-Nd(8)-Nd(7) | 125.42(12) |
| O(48)-Nd(7)-Nd(6) | 112.43(11) | O(61)-Nd(8)-Nd(7) | 78.42(11) |
| O(62)-Nd(7)-Nd(6) | 164.14(11) | O(57)-Nd(8)-Nd(7) | 93.67(11) |
| O(60)-Nd(7)-Nd(6) | 101.37(10) | O(63)-Nd(8)-Nd(7) | 99.89(11) |
| O(83)#1-Nd(7)-Nd(6) | 99.00(12) | O(72)-Nd(8)-Nd(7) | 120.19(12) |
| O(69)-Nd(7)-Nd(6) | 99.83(9) | O(62)-Nd(9)-O(16)#1 | 106.42(16) |
| O(52)-Nd(7)-Nd(6) | 37.43(11) | O(62)-Nd(9)-O(67) | 126.13(18) |
| O(70)-Nd(7)-Nd(6) | 38.77(10) | O(16)#1-Nd(9)-O(67) | 75.63(16) |
| O(41)-Nd(7)-Nd(6) | 38.10(11) | O(62)-Nd(9)-O(50) | 75.12(16) |
| O(51)-Nd(7)-Nd(6) | 77.23(10) | O(16)#1-Nd(9)-O(50) | 151.49(16) |
| O(49)-Nd(7)-Nd(6) | 125.96(10) | O(67)-Nd(9)-O(50) | 80.76(16) |
| Nd(8)-Nd(7)-Nd(6) | 106.514(12) | O(62)-Nd(9)-O(55) | 142.74(16) |
| O(48)-Nd(8)-O(40) | 77.36(16) | O(16)#1-Nd(9)-O(55) | 72.90(16) |
| O(48)-Nd(8)-O(60) | 67.93(15) | O(67)-Nd(9)-O(55) | 90.42(18) |
| O(40)-Nd(8)-O(60) | 75.94(15) | O(50)-Nd(9)-O(55) | 123.49(16) |
| O(48)-Nd(8)-O(58) | 124.21(16) | O(62)-Nd(9)-O(66) | 64.53(15) |
| O(40)-Nd(8)-O(58) | 135.81(17) | O(16)#1-Nd(9)-O(66) | 80.24(16) |
| O(60)-Nd(8)-O(58) | 145.29(16) | O(67)-Nd(9)-O(66) | 62.93(16) |
| O(48)-Nd(8)-O(64) | 152.07(16) | O(50)-Nd(9)-O(66) | 74.85(16) |
| O(40)-Nd(8)-O(64) | 77.13(17) | O(55)-Nd(9)-O(66) | 146.26(15) |
| O(60)-Nd(8)-O(64) | 94.88(17) | O(62)-Nd(9)-O(11)#1 | 78.76(16) |
| O(58)-Nd(8)-O(64) | 82.61(17) | O(16)#1-Nd(9)-O(11)#1 | 66.40(15) |
| O(48)-Nd(8)-O(61) | 78.29(16) | O(67)-Nd(9)-O(11)#1 | 139.81(16) |
| O(40)-Nd(8)-O(61) | 147.75(17) | O(50)-Nd(9)-O(11)#1 | 139.34(15) |
| O(60)-Nd(8)-O(61) | 75.50(15) | O(55)-Nd(9)-O(11)#1 | 66.74(15) |
| O(58)-Nd(8)-O(61) | 75.98(16) | O(66)-Nd(9)-O(11)#1 | 120.12(15) |
| O(64)-Nd(8)-O(61) | 119.97(16) | O(62)-Nd(9)-O(49) | 72.89(16) |
| O(48)-Nd(8)-O(57) | 62.69(15) | O(16)#1-Nd(9)-O(49) | 135.99(17) |
| O(40)-Nd(8)-O(57) | 113.29(16) | O(67)-Nd(9)-O(49) | 141.50(16) |
| O(60)-Nd(8)-O(57) | 125.17(16) | O(50)-Nd(9)-O(49) | 72.28(16) |
| O(58)-Nd(8)-O(57) | 62.65(16) | O(55)-Nd(9)-O(49) | 82.43(16) |
| O(64)-Nd(8)-O(57) | 139.76(16) | O(66)-Nd(9)-O(49) | 131.29(16) |
| O(61)-Nd(8)-O(57) | 72.69(15) | O(11)#1-Nd(9)-O(49) | 70.54(15) |
| O(48)-Nd(8)-O(63) | 124.43(15) | O(62)-Nd(9)-O(54) | 124.07(15) |
| O(40)-Nd(8)-O(63) | 119.69(15) | O(16)#1-Nd(9)-O(54) | 128.88(16) |
| O(60)-Nd(8)-O(63) | 66.91(15) | O(67)-Nd(9)-O(54) | 80.59(16) |
| O(58)-Nd(8)-O(63) | 81.95(16) | O(50)-Nd(9)-O(54) | 60.85(16) |
| O(64)-Nd(8)-O(63) | 61.39(15) | O(55)-Nd(9)-O(54) | 62.64(16) |
| O(61)-Nd(8)-O(63) | 60.47(15) | O(66)-Nd(9)-O(54) | 126.32(16) |
| O(57)-Nd(8)-O(63) | 126.81(15) | O(11)#1-Nd(9)-O(54) | 113.24(15) |
| O(48)-Nd(8)-O(72) | 98.61(16) | O(49)-Nd(9)-O(54) | 62.49(15) |
| O(40)-Nd(8)-O(72) | 66.79(16) | O(62)-Nd(9)-Nd(1)#1 | 115.16(12) |
| O(60)-Nd(8)-O(72) | 142.44(15) | O(16)#1-Nd(9)-Nd(1)#1 | 39.45(12) |
| O(58)-Nd(8)-O(72) | 71.69(16) | O(67)-Nd(9)-Nd(1)#1 | 99.88(13) |
| O(64)-Nd(8)-O(72) | 81.53(17) | O(50)-Nd(9)-Nd(1)#1 | 164.95(12) |
| O(61)-Nd(8)-O(72) | 138.15(15) | O(55)-Nd(9)-Nd(1)#1 | 41.71(11) |
| O(57)-Nd(8)-O(72) | 69.20(16) | O(66)-Nd(9)-Nd(1)#1 | 118.99(11) |
| O(11)#1-Nd(9)-Nd(1)#1 | 41.17(10) | O(74)-Nd(10)-O(78) | 73.7(4) |
| O(49)-Nd(9)-Nd(1)#1 | 99.47(12) | O(65)-Nd(10)-O(78) | 78.7(3) |
| O(54)-Nd(9)-Nd(1)#1 | 104.28(11) | O(75)-Nd(10)-O(78) | 139.6(4) |
| O(74)-Nd(10)-O(65) | 79.4(3) | O(74)-Nd(10)-O(79) | 136.5(4) |
| O(74)-Nd(10)-O(75) | 91.6(5) | O(65)-Nd(10)-O(79) | 68.9(3) |
| O(65)-Nd(10)-O(75) | 136.3(3) | O(75)-Nd(10)-O(79) | 132.0(5) |

| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| O(78)-Nd(10)-O(79) | 71.5(4) | C(15)-O(13)-Nd(1) | 118.4(4) |
| O(74)-Nd(10)-O(80) | 139.5(3) | Nd(3)-O(13)-Nd(1) | 102.36(19) |
| O(65)-Nd(10)-O(80) | 86.0(2) | C(17)-O(14)-Nd(3) | 122.9(4) |
| O(75)-Nd(10)-O(80) | 73.6(4) | C(14)-O(15)-C(19) | 114.9(6) |
| O(78)-Nd(10)-O(80) | 139.7(3) | C(14)-O(15)-Nd(1) | 107.6(4) |
| O(79)-Nd(10)-O(80) | 68.3(3) | C(19)-O(15)-Nd(1) | 118.2(4) |
| O(74)-Nd(10)-O(76) | 71.4(3) | C(20)-O(16)-Nd(9)#1 | 125.5(5) |
| O(65)-Nd(10)-O(76) | 140.6(2) | C(20)-O(16)-Nd(1) | 120.4(5) |
| O(75)-Nd(10)-O(76) | 71.4(4) | Nd(9)#1-O(16)-Nd(1) | 103.96(17) |
| O(78)-Nd(10)-O(76) | 68.3(3) | C(21)-O(18)-C(16) | 116.1(6) |
| O(79)-Nd(10)-O(76) | 117.0(3) | C(21)-O(18)-Nd(3) | 118.9(4) |
| O(80)-Nd(10)-O(76) | 133.3(3) | C(16)-O(18)-Nd(3) | 106.8(4) |
| O(74)-Nd(10)-O(77) | 138.5(3) | C(22)-O(19)-Nd(3) | 124.8(4) |
| O(65)-Nd(10)-O(77) | 137.6(2) | C(22)-O(19)-Nd(4) | 132.6(5) |
| O(75)-Nd(10)-O(77) | 73.0(4) | Nd(3)-O(19)-Nd(4) | 101.27(15) |
| O(78)-Nd(10)-O(77) | 93.2(3) | C(22)-O(20)-Nd(5) | 144.5(5) |
| O(79)-Nd(10)-O(77) | 69.1(3) | C(18)-O(21)-C(23) | 116.1(7) |
| O(80)-Nd(10)-O(77) | 73.7(3) | C(18)-O(21)-Nd(2) | 120.8(5) |
| O(76)-Nd(10)-O(77) | 67.2(3) | C(23)-O(21)-Nd(2) | 121.5(5) |
| O(74)-Nd(10)-O(73) | 70.1(3) | C(24)-O(22)-Nd(2) | 127.1(6) |
| O(65)-Nd(10)-O(73) | 67.9(2) | C(25)-O(24)-Nd(5) | 118.4(4) |
| O(75)-Nd(10)-O(73) | 68.9(3) | C(25)-O(24)-Nd(4) | 120.1(4) |
| O(78)-Nd(10)-O(73) | 134.2(4) | Nd(5)-O(24)-Nd(4) | 102.98(18) |
| O(79)-Nd(10)-O(73) | 120.2(3) | C(27)-O(25)-Nd(6) | 112.6(4) |
| O(80)-Nd(10)-O(73) | 69.4(3) | C(27)-O(25)-Nd(4) | 127.0(4) |
| O(76)-Nd(10)-O(73) | 122.6(3) | Nd(6)-O(25)-Nd(4) | 115.4(2) |
| O(77)-Nd(10)-O(73) | 132.6(3) | C(29)-O(26)-Nd(5) | 124.0(4) |
| C(1)-O(1)-Nd(2) | 120.3(4) | C(31)-O(27)-C(26) | 113.9(6) |
| C(1)-O(1)-Nd(1) | 118.7(4) | C(31)-O(27)-Nd(4) | 125.3(4) |
| Nd(2)-O(1)-Nd(1) | 105.76(18) | C(26)-O(27)-Nd(4) | 108.4(4) |
| C(3)-O(2)-Nd(2) | 120.9(5) | C(32)-O(28)-Nd(3) | 129.7(5) |
| C(5)-O(3)-Nd(3) | 114.3(4) | C(32)-O(28)-Nd(4) | 128.3(5) |
| C(5)-O(3)-Nd(1) | 124.5(4) | Nd(3)-O(28)-Nd(4) | 101.49(17) |
| Nd(3)-O(3)-Nd(1) | 118.6(2) | C(32)-O(29)-Nd(1) | 145.5(5) |
| C(2)-O(4)-C(7) | 113.2(6) | C(33)-O(30)-C(28) | 117.3(6) |
| C(2)-O(4)-Nd(2) | 106.8(4) | C(33)-O(30)-Nd(6) | 123.7(5) |
| C(7)-O(4)-Nd(2) | 117.8(5) | C(28)-O(30)-Nd(6) | 119.0(4) |
| C(8)-O(5)-Nd(2) | 124.3(7) | C(34)-O(31)-Nd(6) | 127.8(5) |
| C(9)-O(7)-C(4) | 119.9(6) | C(35)-O(33)-C(30) | 114.2(7) |
| C(9)-O(7)-Nd(3) | 121.7(5) | C(35)-O(33)-Nd(5) | 122.6(5) |
| C(4)-O(7)-Nd(3) | 118.4(4) | C(30)-O(33)-Nd(5) | 111.3(4) |
| C(10)-O(8)-Nd(3) | 129.0(6) | C(36)-O(34)-Nd(5) | 127.2(6) |
| C(11)-O(10)-C(6) | 114.6(5) | C(37)-O(36)-Nd(6) | 121.2(4) |
| C(11)-O(10)-Nd(1) | 124.3(4) | C(39)-O(37)-Nd(6) | 120.4(4) |
| C(6)-O(10)-Nd(1) | 103.8(4) | C(39)-O(37)-Nd(4) | 119.6(4) |
| C(12)-O(11)-Nd(9)#1 | 133.5(4) | Nd(6)-O(37)-Nd(4) | 105.51(19) |
| C(12)-O(11)-Nd(1) | 126.5(4) | C(41)-O(38)-Nd(4) | 123.4(4) |
| Nd(9)#1-O(11)-Nd(1) | 99.64(16) | C(41)-O(38)-Nd(5) | 113.2(4) |
| C(13)-O(12)-Nd(1) | 125.9(4) | Nd(4)-O(38)-Nd(5) | 120.8(2) |
| C(13)-O(12)-Nd(2) | 115.4(4) | C(43)-O(39)-C(38) | 114.7(6) |
| Nd(1)-O(12)-Nd(2) | 115.6(2) | C(43)-O(39)-Nd(6) | 119.0(4) |
| C(15)-O(13)-Nd(3) | 121.3(5) | C(38)-O(39)-Nd(6) | 105.5(4) |
| C(44)-O(40)-Nd(8) | 141.7(5) | C(40)-O(42)-Nd(4) | 106.7(4) |
| C(44)-O(41)-Nd(6) | 125.3(4) | C(46)-O(43)-Nd(3) | 125.3(5) |
| C(44)-O(41)-Nd(7) | 132.1(4) | C(46)-O(43)-Nd(4) | 119.4(4) |
| Nd(6)-O(41)-Nd(7) | 101.71(18) | Nd(3)-O(43)-Nd(4) | 103.15(18) |
| C(45)-O(42)-C(40) | 115.2(5) | C(47)-O(45)-C(42) | 115.9(6) |
| C(45)-O(42)-Nd(4) | 117.9(4) | C(47)-O(45)-Nd(5) | 122.9(4) |

| | | | |
|---------------------|------------|-------------------|-----------|
| C(42)-O(45)-Nd(5) | 120.6(4) | O(4)-C(2)-C(3) | 105.7(6) |
| C(48)-O(46)-Nd(5) | 127.4(5) | O(4)-C(2)-C(1) | 109.4(7) |
| C(53)-O(48)-Nd(7) | 127.2(4) | C(3)-C(2)-C(1) | 113.4(7) |
| C(53)-O(48)-Nd(8) | 113.7(4) | O(2)-C(3)-C(4) | 113.3(7) |
| Nd(7)-O(48)-Nd(8) | 114.61(18) | O(2)-C(3)-C(2) | 108.6(6) |
| C(49)-O(49)-Nd(9) | 121.0(4) | C(4)-C(3)-C(2) | 111.2(7) |
| C(49)-O(49)-Nd(7) | 115.6(4) | O(7)-C(4)-C(3) | 111.8(7) |
| Nd(9)-O(49)-Nd(7) | 98.59(16) | O(7)-C(4)-C(5) | 102.5(6) |
| C(51)-O(50)-Nd(9) | 125.5(4) | C(3)-C(4)-C(5) | 115.2(6) |
| C(54)-O(51)-C(55) | 118.0(5) | O(3)-C(5)-C(6) | 111.3(6) |
| C(54)-O(51)-Nd(7) | 110.3(4) | O(3)-C(5)-C(4) | 109.5(6) |
| C(55)-O(51)-Nd(7) | 115.7(4) | C(6)-C(5)-C(4) | 110.2(6) |
| C(56)-O(52)-Nd(6) | 126.9(4) | O(10)-C(6)-C(5) | 102.8(5) |
| C(56)-O(52)-Nd(7) | 119.6(4) | O(10)-C(6)-C(1) | 107.6(6) |
| Nd(6)-O(52)-Nd(7) | 103.28(18) | C(5)-C(6)-C(1) | 115.1(6) |
| C(57)-O(54)-C(50) | 117.1(6) | O(4)-C(7)-C(8) | 106.0(8) |
| C(57)-O(54)-Nd(9) | 118.1(4) | O(5)-C(8)-O(6) | 124.2(11) |
| C(50)-O(54)-Nd(9) | 106.9(4) | O(5)-C(8)-C(7) | 121.8(10) |
| C(58)-O(55)-Nd(9) | 129.2(5) | O(6)-C(8)-C(7) | 113.9(11) |
| C(58)-O(55)-Nd(1)#1 | 130.1(5) | O(7)-C(9)-C(10) | 110.2(8) |
| Nd(9)-O(55)-Nd(1)#1 | 100.03(16) | O(9)-C(10)-O(8) | 126.0(9) |
| C(58)-O(56)-Nd(2)#1 | 140.7(5) | O(9)-C(10)-C(9) | 115.9(10) |
| C(59)-O(57)-C(52) | 117.6(5) | O(8)-C(10)-C(9) | 117.7(8) |
| C(59)-O(57)-Nd(8) | 121.5(4) | O(10)-C(11)-C(12) | 109.3(6) |
| C(52)-O(57)-Nd(8) | 120.8(4) | O(11)-C(12)-O(83) | 126.0(7) |
| C(60)-O(58)-Nd(8) | 128.2(5) | O(11)-C(12)-C(11) | 119.8(6) |
| C(61)-O(60)-Nd(8) | 119.2(4) | O(83)-C(12)-C(11) | 114.2(6) |
| C(61)-O(60)-Nd(7) | 119.2(4) | O(12)-C(13)-C(14) | 111.0(6) |
| Nd(8)-O(60)-Nd(7) | 108.15(17) | O(12)-C(13)-C(18) | 107.5(6) |
| C(63)-O(61)-Nd(8) | 119.0(4) | C(14)-C(13)-C(18) | 113.3(7) |
| C(65)-O(62)-Nd(9) | 113.0(4) | O(15)-C(14)-C(13) | 104.7(6) |
| C(65)-O(62)-Nd(7) | 121.6(4) | O(15)-C(14)-C(15) | 108.2(6) |
| Nd(9)-O(62)-Nd(7) | 123.12(19) | C(13)-C(14)-C(15) | 114.7(8) |
| C(67)-O(63)-C(62) | 116.6(5) | O(13)-C(15)-C(14) | 111.1(6) |
| C(67)-O(63)-Nd(8) | 121.0(4) | O(13)-C(15)-C(16) | 110.6(7) |
| C(62)-O(63)-Nd(8) | 107.1(4) | C(14)-C(15)-C(16) | 110.2(6) |
| C(68)-O(64)-Nd(8) | 128.1(5) | O(18)-C(16)-C(17) | 106.5(7) |
| C(68)-O(65)-Nd(10) | 155.9(5) | O(18)-C(16)-C(15) | 107.6(6) |
| C(64)-O(66)-C(69) | 116.2(5) | C(17)-C(16)-C(15) | 115.7(6) |
| C(64)-O(66)-Nd(9) | 119.8(4) | O(14)-C(17)-C(18) | 113.3(6) |
| C(69)-O(66)-Nd(9) | 123.7(4) | O(14)-C(17)-C(16) | 106.8(6) |
| C(70)-O(67)-Nd(9) | 127.5(5) | C(18)-C(17)-C(16) | 110.5(8) |
| C(71)-O(69)-C(66) | 116.7(5) | O(21)-C(18)-C(17) | 110.3(7) |
| C(71)-O(69)-Nd(7) | 123.4(4) | O(21)-C(18)-C(13) | 103.8(6) |
| C(66)-O(69)-Nd(7) | 104.0(4) | C(17)-C(18)-C(13) | 115.0(7) |
| C(72)-O(70)-Nd(6) | 132.0(4) | O(15)-C(19)-C(20) | 109.5(6) |
| C(72)-O(70)-Nd(7) | 125.7(4) | O(17)-C(20)-O(16) | 124.8(8) |
| Nd(6)-O(70)-Nd(7) | 101.49(16) | O(17)-C(20)-C(19) | 117.9(7) |
| C(72)-O(71)-Nd(4) | 141.4(4) | O(16)-C(20)-C(19) | 117.3(8) |
| O(1)-C(1)-C(6) | 114.8(6) | O(18)-C(21)-C(22) | 112.7(6) |
| O(1)-C(1)-C(2) | 112.2(6) | O(20)-C(22)-O(19) | 126.1(7) |
| C(6)-C(1)-C(2) | 108.3(6) | O(20)-C(22)-C(21) | 114.7(7) |
| O(19)-C(22)-C(21) | 119.2(7) | O(24)-C(25)-C(26) | 109.2(6) |
| O(21)-C(23)-C(24) | 107.5(7) | C(30)-C(25)-C(26) | 110.1(7) |
| O(22)-C(24)-O(23) | 126.4(10) | O(27)-C(26)-C(27) | 103.5(6) |
| O(22)-C(24)-C(23) | 120.5(8) | O(27)-C(26)-C(25) | 108.5(6) |
| O(23)-C(24)-C(23) | 112.8(9) | C(27)-C(26)-C(25) | 116.1(7) |
| O(24)-C(25)-C(30) | 112.1(7) | O(25)-C(27)-C(26) | 108.9(6) |

| | | | |
|-------------------|-----------|---------------------|----------|
| O(25)-C(27)-C(28) | 107.7(6) | O(47)-C(48)-C(47) | 114.9(8) |
| C(26)-C(27)-C(28) | 111.2(6) | O(49)-C(49)-C(50) | 110.2(6) |
| O(30)-C(28)-C(27) | 102.3(6) | O(49)-C(49)-C(54) | 110.1(5) |
| O(30)-C(28)-C(29) | 110.7(6) | C(50)-C(49)-C(54) | 112.2(6) |
| C(27)-C(28)-C(29) | 113.6(6) | O(54)-C(50)-C(51) | 106.4(6) |
| O(26)-C(29)-C(30) | 109.2(6) | O(54)-C(50)-C(49) | 109.3(6) |
| O(26)-C(29)-C(28) | 112.1(6) | C(51)-C(50)-C(49) | 115.3(6) |
| C(30)-C(29)-C(28) | 109.4(6) | O(50)-C(51)-C(50) | 106.2(6) |
| O(33)-C(30)-C(25) | 108.1(7) | O(50)-C(51)-C(52) | 111.4(5) |
| O(33)-C(30)-C(29) | 102.5(6) | C(50)-C(51)-C(52) | 112.0(6) |
| C(25)-C(30)-C(29) | 115.1(7) | O(57)-C(52)-C(51) | 111.3(5) |
| O(27)-C(31)-C(32) | 108.6(6) | O(57)-C(52)-C(53) | 103.9(5) |
| O(29)-C(32)-O(28) | 126.5(7) | C(51)-C(52)-C(53) | 114.6(6) |
| O(29)-C(32)-C(31) | 115.1(7) | O(48)-C(53)-C(54) | 111.1(6) |
| O(28)-C(32)-C(31) | 118.2(7) | O(48)-C(53)-C(52) | 106.8(5) |
| O(30)-C(33)-C(34) | 108.2(7) | C(54)-C(53)-C(52) | 111.7(6) |
| O(31)-C(34)-O(32) | 123.8(9) | O(51)-C(54)-C(53) | 104.5(6) |
| O(31)-C(34)-C(33) | 119.3(7) | O(51)-C(54)-C(49) | 108.8(6) |
| O(32)-C(34)-C(33) | 116.8(8) | C(53)-C(54)-C(49) | 114.9(6) |
| O(33)-C(35)-C(36) | 107.2(8) | O(51)-C(55)-C(56) | 110.5(6) |
| O(35)-C(36)-O(34) | 125.7(10) | O(53)-C(56)-O(52) | 124.9(7) |
| O(35)-C(36)-C(35) | 114.7(10) | O(53)-C(56)-C(55) | 116.2(7) |
| O(34)-C(36)-C(35) | 119.6(8) | O(52)-C(56)-C(55) | 118.8(7) |
| O(36)-C(37)-C(38) | 108.7(5) | O(54)-C(57)-C(58) | 113.7(6) |
| O(36)-C(37)-C(42) | 114.0(6) | O(56)-C(58)-O(55) | 128.7(8) |
| C(38)-C(37)-C(42) | 109.7(6) | O(56)-C(58)-C(57) | 115.0(7) |
| O(39)-C(38)-C(37) | 104.2(6) | O(55)-C(58)-C(57) | 116.1(7) |
| O(39)-C(38)-C(39) | 108.8(5) | O(57)-C(59)-C(60) | 110.3(6) |
| C(37)-C(38)-C(39) | 115.8(6) | O(59)-C(60)-O(58) | 127.0(8) |
| O(37)-C(39)-C(40) | 110.5(6) | O(59)-C(60)-C(59) | 116.0(7) |
| O(37)-C(39)-C(38) | 112.0(6) | O(58)-C(60)-C(59) | 116.9(7) |
| C(40)-C(39)-C(38) | 109.1(5) | O(60)-C(61)-C(66) | 110.8(6) |
| O(42)-C(40)-C(39) | 108.2(5) | O(60)-C(61)-C(62) | 112.8(5) |
| O(42)-C(40)-C(41) | 103.4(6) | C(66)-C(61)-C(62) | 108.8(5) |
| C(39)-C(40)-C(41) | 114.6(6) | O(63)-C(62)-C(63) | 105.3(5) |
| O(38)-C(41)-C(42) | 111.0(6) | O(63)-C(62)-C(61) | 107.8(5) |
| O(38)-C(41)-C(40) | 112.6(6) | C(63)-C(62)-C(61) | 115.1(6) |
| C(42)-C(41)-C(40) | 109.0(6) | O(61)-C(63)-C(62) | 110.1(6) |
| O(45)-C(42)-C(41) | 102.5(6) | O(61)-C(63)-C(64) | 113.1(6) |
| O(45)-C(42)-C(37) | 109.7(6) | C(62)-C(63)-C(64) | 111.5(6) |
| C(41)-C(42)-C(37) | 114.7(6) | O(66)-C(64)-C(63) | 112.6(5) |
| O(39)-C(43)-C(44) | 113.3(6) | O(66)-C(64)-C(65) | 103.2(6) |
| O(40)-C(44)-O(41) | 127.4(6) | C(63)-C(64)-C(65) | 115.2(6) |
| O(40)-C(44)-C(43) | 114.7(7) | O(62)-C(65)-C(64) | 109.0(5) |
| O(41)-C(44)-C(43) | 117.9(6) | O(62)-C(65)-C(66) | 110.7(5) |
| O(42)-C(45)-C(46) | 110.9(6) | C(64)-C(65)-C(66) | 110.6(6) |
| O(44)-C(46)-O(43) | 123.2(7) | O(69)-C(66)-C(61) | 109.3(5) |
| O(44)-C(46)-C(45) | 119.3(7) | O(69)-C(66)-C(65) | 105.0(6) |
| O(43)-C(46)-C(45) | 117.3(7) | C(61)-C(66)-C(65) | 115.4(6) |
| O(45)-C(47)-C(48) | 107.7(7) | O(63)-C(67)-C(68) | 109.0(6) |
| O(46)-C(48)-O(47) | 126.6(8) | O(65)-C(68)-O(64) | 123.7(7) |
| O(46)-C(48)-C(47) | 118.5(7) | O(65)-C(68)-C(67) | 118.2(7) |
| O(64)-C(68)-C(67) | 117.9(7) | O(71)-C(72)-O(70) | 126.0(6) |
| O(66)-C(69)-C(70) | 107.4(6) | O(71)-C(72)-C(71) | 117.6(6) |
| O(68)-C(70)-O(67) | 125.8(8) | O(70)-C(72)-C(71) | 116.4(6) |
| O(68)-C(70)-C(69) | 115.9(8) | C(12)-O(83)-Nd(7)#1 | 144.9(5) |
| O(67)-C(70)-C(69) | 118.3(7) | | |
| O(69)-C(71)-C(72) | 112.8(5) | | |

B

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Scherer, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1850**, 73, 322-328.
- [2] S. K. Fisher, J. E. Novak, B. W. Agranoff, *Journal of Neurochemistry* **2002**, 82, 736-754.
- [3] Nomenclature of Cyclitols, *European Journal of Biochemistry* **1975**, 57, 1-7.
- [4] K. Katsuyuki, K. Masashi, K. Satoshi, H. Yoshihito, M. Takehiko, K. Shuji, A. Akinori, *European Journal of Pharmacology* **1997**, 322, 259-264.
- [5] P. Dworsky, O. Hoffmann-Osternhof, *Zeitschrift für Allgemeine Mikrobiologie* **1967**, 7, 1-6.
- [6] F. A. Loewus, M. M. Loewus, *Annual Review of Plant Physiology* **1983**, 34, 137-161.
- [7] R. Bone, J. P. Springer, J. R. Atack, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1992**, 89, 10031-10035.
- [8] F. C. Battaglia, G. Meschia, J. N. Blechner, D. H. Barron, *Experimental Physiology* **1961**, 46, 188-193.
- [9] S.-Y. Shiau, S.-L. Su, *Aquaculture* **2005**, 243, 273-277.
- [10] H. Streb, R. F. Irvine, M. J. Berridge, I. Schulz, *Nature*, **1983**, 306, 67-69.
- [11] B. V. L. Potter, D. Lampe, *Angewandte Chemie* **1995**, 107, 2085-2125.
- [12] H. Kim, B. M. McGrath, P. H. Silverstone, *Human Psychopharmacology Clinical Experimental* **2005**, 20, 309-326.
- [13] J. Levine, *European Neuropsychopharmacology* **1997**, 7, 147-155.
- [14] A. M. Shamsuddin, I. Vucenik, K. E. Cole, *Life Sciences* **1997**, 61, 343-354.
- [15] A. M. Shamsuddin, *International Journal of Food Sciences and Technology* **2002**, 37, 769-782.
- [16] K. Midorikawa, M. Murata, S. Oikawa, Y. Hiraku, S. Kawanishi, *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2001**, 288, 552-557.
- [17] A. B. Anderson, *Industrial & Engineering Chemistry* **1953**, 45, 593-596.
- [18] T. Posternak, *Helvetica Chimica Acta* **1992**, 35, 50-52.
- [19] J. J. Kiddle, *Chemical Reviews* **1995**, 95, 2189-2202.

- [20] S. H. Bates, R. B. Jones, C. J. Bailey, *British Journal of Pharmacology* **2000**, *130*, 1944-1948.
- [21] J. Müller, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1907**, *2*, 1821-1826.
- [22] S. J. Angyal, N. K. Matheson, *Journal of American Chemical Society* **1955**, *77*, 4343-4346.
- [23] R. Mukherjee, E. M. Axt, *Phytochemistry* **1984**, *23*, 2682-2684.
- [24] W. R. Sherman, S. L. Goodwin, K. D. Gunnell, *Biochemistry* **1971**, *10*, 3491-3499.
- [25] K. M. Sureshan, Y. Watanabe, *Synlett* **2004**, *3*, 493-496.
- [26] A. M. Riley, D. J. Jenkins, B. V. L. Potter, *Carbohydrate Research* **1998**, *3-4*, 277-281.
- [27] B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Annalen der Chemie* **1985**, 866-868.
- [28] Y. Takahashi, H. Nakayama, K. Katagiri, K. Ichikawa, N. Ito, T. Tomohisa, T. Takeuchi, T. Miyake, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 1053-1056.
- [29] K. M. Sureshan, M. S. Shashidar, T. Praeven, T. Das, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 4477-4503.
- [30] H. Takahashi, H. Kittaka, S. Ikegami, *Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 2705-2716.
- [31] S. J. Angyal, L. Odier, M. E. Tate, *Carbohydrate Research* **1995**, *266*, 143-146.
- [32] S. Adelt, O. Plettenburg, R. Stricker, G. Reiser, H.-J. Altenbach, G. Vogel, *Journal of Medicinal Chemistry* **1999**, *42*, 1262-1273.
- [33] O. Block, G. Klein, H.-J. Altenbach, D. J. Brauer, *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 716-721.
- [34] M. Mandel, T. Hudlicky, *Journal of Chemical Society, Perkin Transaction I* **1993**, *7*, 741-743.
- [35] M. Podeschwa, O. Plettenburg, J. v. Brocke, S. Adelt, H.-J. Altenbach, *European Journal of Organic Chemistry* **2003**, *10*, 1958-1972.
- [36] S. J. Angyal, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1695-1702.
- [37] S. J. Angyal, *Journal of Chemical Society Reviews* **1980**, *9*, 415-428.
- [38] R. D. Hancock, K. Hegetschweiler, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions* **1993**, 2137-2140.
- [39] R. D. Hancock, *Accounts of Chemical Research* **1990**, *23*, 253-257.
- [40] B. Kutzky, *Dissertation, Saarbrücken* **2009**.

- [41] B. Morgenstern, J. Sander, V. Huch, K. Hegetschweiler, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 5307-5310.
- [42] L. Yang, D. Tao, Y. Sun, X. Jin, Y. Zhao, Z. Yang, S. Weng, J. Wu, G. Xu, *Journal of Molecular Structure* **2001**, *560*, 105-113.
- [43] L. Yang, Z. Wang, Y. Zhao, W. Tian, Y. Xu, S. Wenig, J. Wu, *Carbohydrate Research* **2000**, *329*, 847-853.
- [44] G. Blank, *Acta Crystallographica* **1973**, *B29*, 1677-1683.
- [45] W. J. Cook, C. E. Bugg, *Acta Crystallographica* **1973**, *B29*, 2404-2411.
- [46] P.-M. Léo, C. Morin, C. Philouze, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2010**, *6*, 1022-1024.
- [47] S.-B. Yu, A. D. Watson, *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 2353-2377.
- [48] K. Aktories, U. Förstermann, F. Hofmann, K. Starke, *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*, 9. Auflage, Elsevier, München **2005**.
- [49] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [50] R. W. Hoffmann, *Elemente der Syntheseplanung*, Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **2006**.
- [51] M. Bartholomä, *Dissertation*, Saarbrücken **2007**.
- [52] M. Bartholomä, S. Gisbrecht, S. Stucky, C. Neis, B. Morgenstern, K. Hegetschweiler, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 3326-3340.
- [53] E. M. D. Keegstra, J. W. Zwikker, M. R. Roest, L. W. Jennekens, *Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*, 6678-6680.
- [54] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York **2001**.
- [55] toroma organics, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Science Park 2, 66123 Saarbrücken.
- [56] G. E. McCasland, J. M. Reeves, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 1812-1814.
- [57] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, 2. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden **2010**.
- [58] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 18-29.
- [59] Z. Wu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5503-5511.

- [60] R. F. de la Pradilla, C. Jaramillo, J. Jimenez-Barbero, M. Martin-Lomas, S. Penades, A. Zarpata, *Carbohydrate Research* **1990**, *207*, 249-257.
- [61] D. Cremer, J. A. Pople, *Journal of the American Chemical Society*, **1975**, *6*, 1354-1358.
- [62] DIAMOND, *Program for Crystal and Molecular Structure Visualisation*, Crystal Impact GbR, Bonn **2004**.
- [63] T. Akiyama, M. Hara, K. Fuchibe, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chemical Communication* **2003**, 1734-1735.
- [64] S.-K. Chung, Y. Ryu, *Carbohydrate Research* **1994**, *258*, 145-167.
- [65] K. M. Sureshan, M. S. Shashidhar, A. J. Varma, *Journal of Chemical Society, Perkin Transaction II* **2001**, 2298-2302.
- [66] E. L. Eliel, *Angewandte Chemie* **1965**, *77*, 784-797.
- [67] H. Feltenkamp, N. C. Franklin, *Angewandte Chemie* **1965**, *77*, 17-18, 798-807.
- [68] C. Jaramillo, J.-L. Chiara, M. Martin-Lomas, *Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59*, 3135-3141.
- [69] J. Gigg, R. Gigg, S. Payne, R. Conant, *Journal of Chemical Society, Perkin Transaction I* **1987**, 1757-1762.
- [70] A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C. A. Maryanoff, R. D. Shah, *Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 3849-3862.
- [71] K.-S. Yang, W.-D. Lee, J.-F. Pan, K. Chen, *Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 915-919.
- [72] P. Westerduin, A. M. Willems, C. A. A. v. Boeckel, *Carbohydrate Research* **1992**, *234*, 131-140.
- [73] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2002**.
- [74] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **1996**, *43*, 1739-1753.
- [75] J. Murto, *Acta Chimica Scandinavica* **1964**, *18*, 1043-1053.
- [76] G. A. Harlow, *Analysis Chemistry* **1962**, *34*, 1487-1491.
- [77] C.-L. Wu, S.-B. Su, J.-L. Chen, H.-J. Lin, H.-R. Guo, *Journal of Occupation Health* **2008**, *50*, 99-102.
- [78] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *184*, 311-318.
- [79] E. N. Rizkalla, M. S. Antonious, S. S. Anis, *Inorganica Chimica Acta* **1985**, *96*, 171-178.

- [80] N. C. Li, A. Lindenbaum, J. M. White, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* **1959**, *12*, 122-128.
- [81] Y.-H. Wu, A. T. Kaden, *Helvetica Chimica Acta* **1983**, *66*, 1588-1592.
- [82] K. Mernissi-Arifi, C. Wehrer, G. Schlewer, B. Spiess, *Journal of Inorganic Biochemistry* **1994**, *55*, 263-277.
- [83] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *Inorganic Chemistry* **1989**, *28*, 3499-3503.
- [84] M. Miyazaki, K. Toei, *Talanta* **1975**, *22*, 929.
- [85] M. Miyazaki, Y. Shimoishi, H. Miyata, K. Toei, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1974**, *36*, 2033-2038.
- [86] H. Irving, R. J. P. Williams, *Nature* **1948**, *162*, 746-747.
- [87] S. Lauria, C. Neis, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Saarbrücken **2012**.
- [88] A.-R. Y. L. Jochem, *Masterarbeit*, Saarbrücken **2012**.
- [89] E. I. Stiefel, G. F. Brown, *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*, 434-436.
- [90] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin **2003**.
- [91] B. Morgenstern, *Diplomarbeit*, Saarbrücken **1998**.
- [92] P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section A* **1990**, *46*, 194-201.
- [93] A. L. Spek, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 7-13.
- [94] A. L. Spek, *PLATON*, Utrecht University, Niederlande **2006**.
- [95] Cambridge Crystallographic Data Center, *Cambridge Structural Database*, Vers. 5.30, Cambridge **2008**.
- [96] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 1748-1756.
- [97] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallographica* **1991**, *B47*, 192-197.
- [98] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* **1976**, *A32*, 751-767.
- [99] R. Krishnamurthy, W. B. Schaap, *Journal of Chemical Education* **1969**, *46*, 799-810.
- [100] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions* **1989**, S1-S83.
- [101] B. Hathaway, M. Duggan, A. Murphy, J. Mullane, C. Power, A. Walsh, B. Walsh, *Coordination Chemistry Reviews* **1981**, *36*, 267-324.
- [102] J. H. Ammeter, H. B. Burgi, E. Gamp, V. Meyer-Sandrin, W. P. Jensen, *Inorganic Chemistry* **1979**, *18*, 733-750.

- [103] R. I. Sheldon, A. J. Jircitano, M. A. Beno, J. M. Williams, K. B. Mertes, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 3028-3031.
- [104] Cambridge Crystallographic Data Center, *Cambridge Structural Database*, Vers. 5.30, Cambridge **2008** (Strukturcode: VOXDER).
- [105] C. Wild, S. Puig, *Nicht-ionische Röntgenkontrastmittel – klinische Relevanz der Unterschiede verschiedener Kontrastmittel, Vorbereitungspapier für Konsensus-Konferenz*, Wien **2003**.
- [106] J. D. Abbatt, *Environmental Research* **1979**, *18*, 6-12.
- [107] *Fachinformation Ultravist®*, Bayer Health Care AG (Stand: 04.2012).
- [108] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 (Version 2) Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen **1997**.
- [109] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97 (Version 2) Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen **1997**.
- [110] Scien Tec GmbH, *MESSLABOR*, Saarbrücken **2002**.
- [111] K. Hegetschweiler, *TITKURVE Programm Titrationskurven Vers. 1.1* (unveröffentlicht), Zürich **1993**.
- [112] A. E. Martell, R. M. Smith, R. J. Motekaitis, K. Hegetschweiler, S. Stucky, *Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes*, NIST Standard Reference Database 46 (Version 9.0), Universität des Saarlandes, Saarbrücken **2009**.