

Wasseroligomere in Kristallhydraten – was ist neu und was nicht?

Mark Mascal,* Lourdes Infantes* und James Chisholm*

Stichwörter:

Festkörperstrukturen · Hydrate · Selbstorganisation · Wasserchemie · Wasserstoffbrücken

Eine Flut von Veröffentlichungen, die sich mit der Struktur des Wassers in Kristallhydraten von organischen Verbindungen und Koordinationskomplexen befassen, ist in jüngster Zeit erschienen, und scheinbar hat jede über etwas Neues zu berichten: Ketten, Ringe, Schichten, Netzwerke von Wassermolekülen in Anordnungen, die etwas mehr Licht in die Chemie des wichtigsten Moleküls der Welt bringen könnten. Schon etwa 3000 Jahre vor dem Erscheinen dieser Texte war an anderer Stelle geschrieben worden: *Was ist's, das geschehen ist? Eben das hernach geschehen wird. Was ist's, das man getan hat? Eben das man hernach tun wird; und geschieht nichts Neues unter der Sonne.*[1] Sind wir damit nicht überführt?

In der neuesten Version der Cambridge Structural Database (CSD)^[2] finden sich die 3D-Koordinaten von über 37000 Kristallstrukturen, die mindestens ein Molekül Wasser in der Elementarzelle enthalten. Nun stellt sich die Frage, wie sich der Neuigkeitgehalt eines experimentell beobachteten Wasseroligomers belegen lässt, ohne zuvor die CSD zu konsultieren. Die Daten (Kristallkoordinaten, Zellparameter und Raumgruppen zur Erzeugung von Symmetrieeoperationen) sind zwar da, das Durchsuchen der Datenbank nach Wasserstrukturmotiven kann sich jedoch zu einem umfangreichen Unterfangen entwickeln.

Glücklicherweise wurde in dieser Hinsicht bereits sehr viel Arbeit geleistet. So ist es unter Verwendung eines kleineren, leichter handhabbaren Satzes von Kristallhydraten aus der CSD gelungen, eine Reihe von häufigen Aggregationszuständen zu klassifizieren, die wasserstoffverbrückte Wassermoleküle in organischen Festkörperstrukturen einnehmen.^[3,4] Das Klassifizierungssystem, auf dessen Nomenklatur wir weiter unten zurückgreifen werden, lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

D (diskrete Ketten): diskrete Gruppen von acyclisch verbundenen Wassermolekülen. Das Symbol ist D_n , wobei n die Zahl an Wassermolekülen in der längsten Kette angibt.

R (diskrete Ringe): diskrete cyclische Einheiten, die isoliert in der Elementarzelle vorliegen. Das Symbol ist R_n , wobei n die Zahl an Wassermolekülen angibt, die den Ring bilden.

C (Endlosketten): Kontinuierliche, in eine Raumrichtung ausgedehnte Ketten ohne Ringe. Das Symbol ist C_n , wobei n die Zahl an Wassermolekülen angibt, die passiert werden, um das Wiederholungsatom der Elementarzelle zu erreichen.

T (Endlosbänder): kontinuierliche, in eine Raumrichtung ausgedehnte Bänder mit Ringen. Das Symbol ist $T_n(q)m(r)\dots$, wobei $n, m \dots$ die Zahl der Atome in jedem Ring beginnend mit dem kleinsten Ring und $q, r \dots$ in runden Klammern die Zahl an gemeinsamen Wassermolekülen zweier benachbarter Ringe angibt. Falls Ringe durch acyclische Ketten verknüpft sind, wird ein zusätzliches Symbol A_k verwendet, wobei k die Zahl an Wassermolekülen in der Kette angibt, d.h. $T_n(q)A_k$.

L (Endlosschichten): kontinuierliche, in zwei Raumrichtungen ausgedehnte Schichten. Das Symbol ist $L_m(r)n(s)p(t)\dots$, wobei $m, n, p \dots$ die Größe der Ringe angibt, die mit $r, s, t \dots$ benachbarten Ringen Wassermoleküle teilen.

U (unklassifizierte Strukturen): komplexe Netzwerke, die in Kombinationen von R, C, T und L zerlegt werden können. Ein Vermerk n gibt die Zahl an Raumrichtungen an.

Wir haben nach dem Zufallsprinzip 17 Veröffentlichungen herausgegriffen, in denen über außergewöhnliche oder unvorhergesehene Anordnungen von Wassermolekülen berichtet wird, und diese Strukturen mit bereits in der CSD hinterlegten Strukturen^[5] verglichen. Im Folgenden präsentieren wir die Ergebnisse dieser Studie, zusammen mit kurzen Auszügen aus den Originalbeiträgen.

[*] Prof. M. Mascal
Department of Chemistry
University of California, Davis
Davis, CA 95616 (USA)
Fax: (+1) 530-752-8995
E-mail: mascal@chem.ucdavis.edu

Dr. L. Infantes
Cambridge Crystallographic Data Centre
12 Union Road
Cambridge, CB2 1EZ (Großbritannien)
und

Instituto de Química-Física „Rocasolano“,
CSIC
Serrano 119, 28006 Madrid (Spanien)

Fax: (+34) 15-642-431

E-mail: xlourdes@iqfr.csic.es

Dr. J. Chisholm
Cambridge Crystallographic Data Centre
12 Union Road
Cambridge, CB2 1EZ (Großbritannien)

Fax: (+44) 223 336 033

E-mail: chisholm@ccdc.cam.ac.uk

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

- 1) „Formation of Extended Tapes of Cyclic Water Hexamers in an Organic Molecular Crystal Host“ (R. Custelcean et al.^[6a]): *Herein we describe the formation of cyclic water hexamers with an icelike chair conformation and their self-assembly into unprecedented one-dimensional tapes with spectroscopic features similar to those of liquid water, along the channels of an organic molecular host.*
Kristall: 2,4-Dimethyl-5-aminobenzo[*b*]-1,8-naphthyridin-2,5H₂O, CSD-Code QIPPUA.
- Kommentar:* Das Aggregat ist nach unserem Nomenklaturschema vom Typ T4(2)6(2). Wir notieren 24 Beispiele mit diesem Strukturmotiv.^[7]
- 2) „Characterization of a Planar Cyclic Form of Water Hexamer in an Organic Supramolecular Complex: An Unusual Self-Assembly of Bimesityl-3,3'-Dicarboxylic Acid“ (J. N. Moorthy et al.^[6b]): *Herein, we report the first X-ray structural characterization of the high-energy cyclic form of the water hexamer trapped in an organic supramolecular complex with the bimesityl dicarboxylic acid.*
Kristall: 1,1'-Bimesityl-3,3'-dicarbonsäure-monohydrat, CSD-Code OGOFAR.
- Kommentar:* Das Aggregat ist vom Typ planares R6. Wir notieren 206 Beispiele mit R6-Strukturmotiv,^[8] davon sind 17 planar.^[9]
- 3) „Structure of a Self-Assembled Chain of Water Molecules in a Crystal Host“ (S. Pal et al.^[6c]): *Herein, we report the structure of a highly ordered infinite chain of water molecules found in a crystal host at room temperature. It is shown that the chain consists of cyclic water tetramers linked by two bridging water molecules. We believe that the water structure demonstrated herein brings to light yet another novel mode of the cooperative association of water molecules ... We believe that this motif of association of the water molecules has not even been speculated previously.*
Kristall: 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-trihydrat, CSD-Code VUCGEF01.
- Kommentar:* Das Aggregat ist vom Typ T4(1). Wir notieren 28 Beispiele mit diesem Strukturmotiv.^[10]
- 4) „Structures and Solid-State Dynamics of One-Dimensional Water Chains Stabilized by Imidazole Channels“ (L. E. Cheruzel et al.^[6d]): *Curiously, little is known of the structural constraints required in stabilizing 1D water chains ... Curiously, there have been no comprehensive studies of water dynamics in systems containing infinite water-chain structures. This fact may be due in part to the limited number of well characterized continuous water chain structures involving small molecules.*
Kristalle: 4,4'-Methylenbis(2-ethyl-5-methylimidazol)-dihydrat, CSD-Code BEHBOG; 1-Methyl-4-imidazol-carboxaldehyd-monohydrat, CSD-Code BEHBIA.

Kommentar: Die Aggregate sind vom Typ C2 und C4. Wir notieren 246 Beispiele für C2^[11] und 452 für C4^[12] als Untermengen von 1048 Strukturmotiven des Typs C (Endloskette) in der CSD.

- 5) „Formation of Two-Dimensional Supramolecular Icelike Layer Containing (H₂O)₁₂ Rings“ (B.-Q. Ma et al.^[6e]): *The unique 2D ice layer has a great similarity with ice I_h and features a novel (H₂O)₁₂ ring.*
Kristalle: trans-Bis(4-pyridyl)ethylendioxid-dihydrat, CSD-Codes ITEWEJ und ITEWEJ01; trans-Bis(4-pyridyl)ethylendioxid-pentahydrat, CSD-Codes ITEWOT und ITEWOT01.
- Kommentar:* Die Aggregate sind vom Typ C4 und L12(6). Wir notieren 452 Beispiele für C4^[12] und 15 Beispiele für L12(6).^[13] L12(6)-Schichten kommen in 3 unterschiedlichen Topologien vor, und es gibt 8 weitere Strukturen, die die gleiche Topologie wie ITEWOT aufweisen.
- 6) „Novel Water Clusters in the Crystalline State: Structures of a Symmetrical, Cyclic Hexamer and an ‚Opened-Cube‘ Octamer“ (R. J. Doedens et al.^[6f]): *We have now found a new type of octameric cluster in crystalline [V(phen)₂SO₄]2O(H₂O)₄ (phen = 1,10-phenanthroline) ... Among crystallographically characterized six-membered clusters, ours is the first example to display the full symmetry and the hydrogen atom disorder of the hexagonal building block of ice.*
Kristalle: (μ_2 -Oxo)bis(bis(1,10-phenanthroline)sulfato-vanadium)-octahydrat, CSD-Code YIPXUQ; [Ni₃V₁₈O₄₂²⁻(H₂O)₁₂(SO₄)²⁻]²⁻]-24H₂O, kein CSD-Code.
- Kommentar:* Das Aggregat ist formal ein U0-Cluster aus einem R6-Ring und zwei verbrückenden Wassermolekülen, was das Strukturmotiv Tricyclo[3.1.1.1^{2,4}]octyl ergibt. Wir notieren 6 Beispiele mit diesem Strukturmotiv.^[14] In der gleichen Veröffentlichung wurde auch ein sesselförmiges R6-Aggregat beschrieben. Von den 206 Beispielen mit R6-Strukturmotiv^[8] nehmen 163 die Seselkonformation ein.^[15]
- 7) „Characterization of a Well Resolved Supramolecular Ice-like (H₂O)₁₀ Cluster in the Solid State“ (L. J. Barbour et al.^[6g])
- 8) „An intermolecular (H₂O)₁₀ cluster in a solid-state supramolecular complex“ (L. J. Barbour et al.^[6h]): *Here we report the preparation and crystal structure of a self-assembled, three-dimensional supramolecular complex that is stabilized by an intricate array of non-covalent interactions involving contributions from solvent water clusters, most notably a water decamer ((H₂O)₁₀) with an ice-like molecular arrangement.*
Kristalle: Tetrakis(μ_2 -benzol-1,3-bis(*N*-4-pyridylmethyl)carbamoyl)tetraaquadicobalt(ii)-tetrannitrat-dodecahydraz, CSD-Code DOQQAB; Tetrakis(μ_2 -benzol-1,3-bis(*N*-4-pyridylmethyl)carbamoyl)tetraaquadikupfer(ii)-tetrannitrat-dodecahydraz, CSD-Code NUGROW.

Kommentare: Die Beiträge 7 und 8 werden zusammen betrachtet, da die Kristalle im Wesentlichen isostruktuell sind. Die von uns verwendeten Suchparameter^[5] hätten zu einer Klassifizierung als Strukturmotiv R8 geführt, für das wir 43 Beispiele notieren.^[16] Da wir am Modellieren des Verhaltens von „freiem“ H₂O und an seiner Analogie zu Solvenswasser interessiert sind, beschränkten wir unsere Suche auf Solvatwassermoleküle, die nur an Wasserstoffbrücken beteiligt sind und nicht koordinativ an einen Metallkomplex binden. Die in den beiden Veröffentlichungen beschriebenen Aggregate sind formal U0-Cluster bestehend aus einem R8-Ring und zwei metallkomplexierten Wassermolekülen in einem Adamant-Strukturmotiv. Bei unserer Suche nach freien Wassermolekülen ermitteln wir nur ein weiteres H₂O-Decamer mit einer solchen Anordnung.^[17]

- 9) „Coexistence of Water Dimer and Hexamer Clusters in 3D Metal–Organic Framework Structures of Ce^{III} and Pr^{III} with Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid“ (S. K. Ghosh et al.^[6j]): *Herein, we describe the presence of both cyclic chairlike hexamer and dimer water clusters in metal–organic frameworks constructed from Ce^{III} or Pr^{III} and pyridine-2,6-dicarboxylic acid. This is one of the rare examples where two different types of water clusters co-exist in the same host lattice.*

Kristalle: catena-((μ₂-Pyridin-2,6-dicarboxylato)diaqua-(6-carboxypyridin-2-carboxylato)praseodym-tetrahydrat, CSD-Code ARUKIH; catena-((μ₂-Pyridin-2,6-dicarboxylato-N,O,O',O'')-(6-carboxypyridin-2-carboxylato-N,O,O')diaquacer(III)-tetrahydrat, CSD-Code LOYBAC01.

Kommentar: Die Autoren beschreiben ihre gemischten Strukturen als R6 plus D2. Unsere Suchparameter^[5] führen zu der Klassifizierung D6, da metallkoordinierte Wassermoleküle beteiligt sind, die bei unserer Suche zurückgewiesen werden. In jedem Fall ermitteln wir 163 Beispiele für sesselförmige R6-Aggregate,^[15] 4657 D2-Strukturmotive^[18] und 281 D6-Strukturmotive.^[19] Zudem zeigt sich, dass die Koexistenz zweier unterschiedlicher Arten von Wasserclustern im gleichen Gitter ein häufig beobachtetes Phänomen ist. Unter den in unserer Studie analysierten Kristallstrukturen finden sich nicht weniger als 189 mit zwei oder mehr Wasserstrukturmotiven im gleichen Kristallgitter.

- 10) „Synthesis and Crystallographic Characterization of an Octameric Water Complex, (H₂O)₈“ (W. B. Blanton et al.^[6j]): *However, until the present work, crystallographic observation and analysis of a water octamer has not been possible.*

Kristall: Bis(2,6-diacetamidopyridin)cobalt(II)-(1,2-bis-(2-oxy-2-methylpropanamido)-4,5-dimethoxybenzol)cobalt(III)-octahydrat, CSD-Code CIGGAA.

Kommentar: Das Aggregat ist formal ein U0-Cluster aus einem R6-Ring mit zwei verbrückenden Wassermolekülen, was ein kubisches Strukturmotiv ergibt. Wir notieren 9 Beispiele für dieses Strukturmotiv^[20] und weitere 5, bei

denen der (H₂O)₈-Würfel Teil eines größeren Wasseraggregates ist.^[21]

- 11) „A Well-Resolved Ice-like (H₂O)₈ Cluster in an Organic Supramolecular Complex“ (J. L. Atwood et al.^[6k]): *In this context, we now report the observation of an ice-like, cyclic (H₂O)₈ cluster in the solid-state structure of an organic supramolecular complex ... Figure 2 shows that the puckered arrangement of the water cluster can be superimposed remarkably well on a subset of the continuous lattice of ice Ic.*

Kristall: 4,6,10,12,16,18,22,24-Octahydroxy-2,8,14,20-tetramethylcalix(4)arenacetone-solvathexahydrat, CSD-Code OCIDIN.

Kommentar: Das Aggregat ist vom Typ R8. Wir notieren 43 Beispiele für dieses Strukturmotiv,^[16] von denen 4 mit dem H₂O-Octamer der Kristallstruktur von kubischem Eis (Eis I_c) überlagert werden können. Die CSD-Codes dieser 4 Strukturen zusammen mit ihren mittleren quadratischen Abweichungen vom I_c-Motiv (in Å) lauten: OCIDIN 0.134, DOQQAB 0.192, NUGROW 0.284, LIJQOK 0.623. Die beste Übereinstimmung ergibt sich bei der hier betrachteten Struktur (OCIDIN), gefolgt von den Strukturen in den unter (7) (DOQQAB) und (8) (NUGROW) genannten Veröffentlichungen des gleichen Hauptautors (Atwood), die sich ebenfalls mit Teilstrukturen von Eis I_c befassen.

- 12) „Characterization of Supramolecular (H₂O)₁₈ Water Morphology and Water–Methanol (H₂O)₁₅(CH₃OH)₃ Clusters in a Novel Phosphorus Functionalized Trimeric Amino Acid Host“ (K. Raghuraman et al.^[6l]): *We, herein, report the experimental evidence for the existence of a 2D cyclic supramolecular (H₂O)₁₈ morphology within the layers of ... with structural features similar to those of liquid water ... Indeed, such a large supramolecular 2D cyclic structure for water has not been observed before either in liquid water or in other low dimensional ice.*

Kristall: Tris(L-alanylmethyl)phosphan-tetrahydrat, CSD-Code EHULAU.

Kommentar: Das Aggregat ist vom Typ L18(6). Wir notieren 6 Beispiele für dieses Strukturmotiv.^[22]

- 13) „Two-Dimensional Water and Ice Layers: Neutron Diffraction Studies at 278, 263, and 20 K“ (C. Janiak et al.^[6m]): *The structure of 2D ice layers features novel rings of eight water molecules or folded-chain segments at temperatures below the freezing point. At very low temperature an unprecedented net of condensed irregular rings of 12 water molecules (plus a dangling D₂O) is observed. Both ice layers are different from hitherto known 2D ice phases which mostly consist of hexagonal honeycomb lattices.*

Kristall: Bis(wasserstofftris(1,2,4-triazolyl)borat)nickel(II)-hexakis(deuteriumoxid)clathrat bei 278, 263 und 20 K, CSD-Codes YOBSAJ02, YOBSAJ04 bzw. YOBSAJ03.

Kommentar: Zwischen den drei Temperaturen, bei denen die Daten aufgezeichnet wurden, geht der Kristall

Phasenübergänge ein. Die bei höheren Temperaturen beobachteten Strukturmotive weisen eine beträchtliche Fehlordnung auf und sind wenig bemerkenswert. Das bei 20 K untersuchte Aggregat ist vom Typ L12(6). Wir notieren 15 Beispiele mit diesem Strukturmotiv.^[13] Wie oben angemerkt wurde (Veröffentlichung 5), kommen L12(6)-Schichten in 3 unterschiedlichen Topologien vor, und es gibt 3 weitere Strukturen mit der gleichen Topologie wie YOB SAJ03.

- 14) „A Cyclic Supramolecular (H_2O)₄ Cluster in an Unusual Fe_3 Complex that Aggregates to $\{\text{Fe}_3\}_n$ with a Zig-zag Chainlike Structure“ (S. Supriya et al.^[6n]): *The most striking feature of the present system is that the iron-coordinated water ... and three other crystal water molecules ... together form a cyclic hydrogen-bonded water tetramer.*

Kristall: (μ_3 -Oxo)hexakis(μ_2 -acetato)aquabis(2-pyridon-O)trieisen(II)-perchlorat-tetrahydrat, CSD-Code HA-CFIB.

Kommentar: Das Aggregat ist vom Typ D4 oder, bei Berücksichtigung des am Metall koordinierten Wassers, vom Typ R4. Wir notieren 796 Beispiele für das erste Strukturmotiv^[23] und 102 für das zweite.^[24]

- 15) „Cyclic Water Hexamers and Decamers in a Porous Lanthanide–Organic Framework: Correlation Between Some Physical Properties and Crystal Structure“ (A. Michaelides et al.^[6o]): *In this work, we describe the unique architecture of the 2D polymeric water network, enclathrated in the channels of this material. This network is composed of hexamers with both boat and chair conformations and of cyclic decamers with boat-chair-boat (BCB) conformation, appearing for the first time.*

Kristall: catena-(Bis(μ_4 -fumarato)(μ_2 -fumarato)tetra-aquadierbium(III)-octahydrat, CSD-Code PIZPIX01.

Kommentar: Das Aggregat ist vom Typ T6(2) oder, bei Berücksichtigung des am Metall koordinierten Wassers, vom Typ L6(6)6(7)10(8). Wir notieren 31 Beispiele für

T6(2),^[25] aber kein Beispiel für unabhängige Wassermoleküle in einer L6(6)6(7)10(8)-Anordnung. Zusätzlich notieren wir 6 andere cyclische Decamere (freie R10-Ringe oder zehngliedrige Ringe als Teil eines größeren Wasseraggregats) mit BCB-Konformation.^[26]

- 16) „Ice-like (H_2O)₁₂ and (H_2O)₁₄ Clusters in the Crystal Structures of Alkali Metal–Ethyl Viologen Hexacyanometallates“ (M. Y. Antipin et al.^[6p]): *In this work, the crystal structure of the lithium ethyl viologen hexacyanoferrate ... containing a cluster of 14 water molecules was studied. The results were compared with previous data on isostructural compounds ... in which (H_2O)₁₂ structural units were detected.*

Kristall: Tris(diethylviologen)bis(tetraaqualithium)bis(hexacyanoferrat(II))-icosahydrat, CSD-Code IDOZAC.

Kommentar: Das Aggregat ist formal ein U1-Cluster aus sechs- und viergliedrigen H_2O -Ringen. Wir notieren 3 Beispiele für dieses Strukturmotiv.^[27]

- 17) „The Crystal and Molecular Structure of one of the Possible Conformers of ,the Smallest Piece of Ice—A Solid-State Isolation of a Hydrogen Bonded Water Hexamer Trapped Within Channels of a Crystal of a Dihydron Molecule“ (I. Bernal et al.^[6q]): *Reexamination of our study of $[\text{Rh}_2(\text{HNOOCCH}_3)_4(2\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$... showed it to be interesting ... because it contains a hexameric cluster of waters trapped in Rh Rh lattice cavities. It may well provide an interesting model for the ,smallest piece of ice‘.*

Kristall: Tetrakis(μ_2 -acetamidato- O,N)diaquadirhodium, CSD-Code DOKJAO.

Kommentar: Das Aggregat ist ein verzerrter R6-Typ mit verdrillter Boot-Konformation. Wir notieren 206 Beispiele für das R6-Strukturmotiv,^[8] von denen 11 als verdrillte Boot-Konformation beschrieben werden können.^[28]

Zunächst stellen wir fest, dass die Veröffentlichungen 3, 5 und 9 Lit. [3] zitieren und dennoch Strukturmotive als neuartig angeben, über die dort bereits berichtet wurde. Alle hier genannten Arbeiten mit Ausnahme der Veröffentlichungen 7, 8, 11, 14, 16 und 17 behaupten in der ein oder anderen Form zu Unrecht die Neuartigkeit eines Strukturmotivs. Die Veröffentlichungen 14, 16 und 17 vermeiden wenigstens hältlose Aussagen, obwohl auch in ihnen über Strukturen berichtet wird, die zu solchen in der CSD redundant sind. Somit verbleiben die Veröffentlichungen 7, 8 und 11, die einzigartige oder nahezu einzigartige Hydratstrukturen beschreiben – zumindest nach den Kri-

terien, die wir bei unserer CSD-Analyse angewendet haben.

Des Weiteren ist zu bedenken, dass in diesem Essay und in den unter Lit. [3,4] vorgestellten Studien nur Untergruppen von Hydraten in der CSD analysiert wurden; eine Abfrage jeder publizierten Hydratstruktur würde zweifellos weitere Beispiele des beschriebenen Strukturmotivs sowie einige neue, auch komplexere Typen aufdecken. Davon abgesehen gibt es mit der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) eine weitere wichtige Datenbank.^[29] Von den 82676 Kristallstrukturen in der jüngsten Version dieser Datenbank sind mindestens 7395 Hydrate, deren Aggregatzustände un-

seres Wissens noch untersucht werden müssen. Ebenfalls zu nennen ist die Proteindatenbank (PDB).^[30] Trotz der niedrigeren Auflösung der Kristallstrukturen und der gewöhnlich fehlgeordneten Solvensmoleküle könnte eine Klassifizierung der Hydratationsstruktur funktionaler Biomoleküle wichtige Einblicke in das Verhalten von Wasser in der Biosphäre ermöglichen. Eine flüchtige Untersuchung einer dieser Strukturen (Eiweißlysozym, Code PDB ID 193L) ergab eine Reihe bekannter Strukturmotive (D2, D3, D4, D6, D8, R6).

Angesichts der hier aufgezeigten Sachverhalte sollten Autoren, die über ein neues Wasseraggregat berichten, ein

gehöriges Maß an Sorgfalt aufwenden – gleiches gilt für Gutachter solcher Arbeiten. Das Problem besteht weniger darin, dass bewusst falsche Angaben gemacht würden. Der Punkt ist vielmehr, dass es relativ schwierig ist herauszufinden, welche Strukturen bereits bekannt sind. Ein Grund hierfür ist, dass die derzeitige CSD-Suchmaschine CONQUEST für die systematische Analyse von Hydratationsstrukturen in der CSD nicht sonderlich geeignet ist, weshalb spezielle Programme geschrieben werden müssen, um solche Suchen auszuführen.^[31] Weiterhin wird die Suche nach bekannten Strukturmotiven in der Primärliteratur dadurch erschwert, dass selbst auf interessante Hydratationsstrukturen oft nicht explizit eingegangen wird; dies war bei vielen der hier zitierten Beispiele der Fall. Dennoch: Die Daten sind da, und die genannten Umstände nehmen Autoren nicht aus der Verantwortung, ihren Anspruch auf eine neuartige Struktur zu untermauern und die relevante Literatur anzugeben.

Schließlich finden sich in den Einleitungen vieler der obigen Veröffentlichungen Hinweise, dass die Befunde zu einem besseren Verständnis der Eigenschaften von Wasser in biologischen Systemen sowie in flüssiger und fester Phase beitragen könnten. Vielleicht ist jedes Hydrat einzigartig in der Weise, wie sich das Wasser in der Elementarzelle anordnet, obwohl wir gesehen haben, dass einige charakteristische Strukturmotive mehr oder weniger häufig vorkommen. Was speziell können wir aus der Anordnung von Wassermolekülen um ein bestimmtes organisches Molekül oder einen bestimmten Metallkomplex über wasservermittelte physikalische oder biologische Prozesse lernen? Die Antwort könnte lauten, dass Einzelresultate zwar nur selten substanziale Erkenntnisse liefern werden, alle Strukturen zusammengenommen uns aber in die Lage versetzen, das „Einfrieren“ von Wasser in Tausenden von Behältern mit molekularen Abmessungen zu untersuchen. Dies führt uns letztendlich zu der Frage, ob Manuskripte veröffentlicht werden sollten, deren Fokus vornehmlich auf gut beschriebenen Aggregationszuständen von Hydraten liegt, da die moderne chemische Literatur schließlich vor allem auf Originalität Wert legt. Die

Antwort muss Ja lauten, da solche Beiträge immer irgendwie zur Gesamtbeschreibung des Verhaltens von Wasser beitragen. Ohne eine außergewöhnliche Funktion oder irgendeinen anderen interessanten Aspekt der Kristallstruktur ist allerdings die Form solcher Veröffentlichungen und damit auch das Publikationsmedium stets kritisch abzuwagen.^[32]

Online veröffentlicht am 24. November 2005
Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim

- [1] *Altes Testament, Das Buch Kohelet 1:9* in der Übersetzung von Luther, 1545.
- [2] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58*, 380–388.
- [3] L. Infantes, S. Motherwell, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 454–461.
- [4] L. Infantes, J. Chisholm, S. Motherwell, *CrystEngComm* **2003**, *5*, 480–486.
- [5] Die vorliegende Studie beschränkte sich auf fehlerlose organische Kristallstrukturen mit einem *R*-Faktor < 0.1, die laut der CSD-Version 5.25 (November 2003) einschließlich zweier Updates (Januar und April 2004) mindestens einen Wasserkontakt mit einem O···O-Abstand unter der Summe der Van-der-Waals-Radien plus 0.2 Å ($d=3.024\text{ \AA}$) aufweisen. In die Auswahl kamen nur Strukturen, in denen das H₂O-Molekül durch die Koordinationszahl 2 („T2“) definiert war. Die verwendeten Methoden sind in Lit. [3] und [4] beschrieben.
- [6] a) R. Custelcean, C. Afloreaei, M. Vlassa, M. Polverejan, *Angew. Chem. 2000*, *112*, 3224–3226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3094–3096; b) J. N. Moorthy, R. Natarajan, P. Venugopalan, *Angew. Chem. 2002*, *114*, 3567–3570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3417–3420; c) S. Pal, N. B. Sankaran, A. Samanta, *Angew. Chem. 2003*, *115*, 1783–1785; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1741–1743; d) L. E. Cheruzel, M. S. Pometun, M. R. Cecil, M. S. Mashuta, R. J. Wittebort, R. M. Buchanan, *Angew. Chem. 2003*, *115*, 5610–5613; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5452–5455; e) B.-Q. Ma, H.-L. Sun, S. Gao, *Angew. Chem. 2004*, *116*, 1398–1400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1374–1376; f) R. J. Doedens, E. Yohannes, M. I. Khan, *Chem. Commun.* **2002**, 62–63; g) L. J. Barbour, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **2000**, 859–860; h) L. J. Barbour, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Nature* **1998**, *393*, 671–673; i) S. K. Ghosh, P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8250–8254; j) W. B. Blanton, S. W. Gordon-Wylie, G. R. Clark, K. D. Jordan, J. T. Wood, U. Geiser, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3551–3552; k) J. L. Atwood, L. J. Barbour, T. J. Ness, C. L. Raston, P. L. Raston, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7192–7193; l) K. Raghuraman, K. K. Katti, L. J. Barbour, N. Pillarsetty, C. L. Barnes, K. V. Katti, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6955–6961; m) C. Janiak, T. G. Scharmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14010–14011; n) S. Supriya, S. Manikumari, P. Raghavaiah, S. K. Das, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 218–220; o) A. Michaelides, S. Skoulika, E. G. Bakalbassis, J. Mrozniki, *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 487–492; p) M. Y. Antipin, A. B. Ilyukhin, V. Y. Kotov, *Mendeleev Commun.* **2001**, 1–2; q) I. Bernal, J. L. Bear, *J. Chem. Crystallogr.* **2002**, *32*, 485–488.
- [7] CSD refcode file 1.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [8] CSD refcode file 2.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [9] CSD refcode file 3.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [10] CSD refcode file 4.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [11] CSD refcode file 5.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [12] CSD refcode file 6.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [13] CSD refcode file 7.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [14] CSD refcode file 8.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [15] CSD refcode file 9.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [16] CSD refcode file 10.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [17] CSD refcode file 11.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [18] CSD refcode file 12.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [19] CSD refcode file 13.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [20] CSD refcode file 14.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [21] CSD refcode file 15.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [22] CSD refcode file 16.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [23] CSD refcode file 17.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [24] CSD refcode file 18.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [25] CSD refcode file 19.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [26] CSD refcode file 20.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [27] CSD refcode file 21.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [28] CSD refcode file 22.gcd (siehe Hintergrundinformationen).
- [29] ICSD © Fachinformationszentrum Karlsruhe.

- [30] H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov, P. E. Bourne, *Nucleic Acids Res.* **2000**, 28, 235–242.
- [31] Die in Lit. [3] und [4] beschriebenen Studien wurden mit einer modifizierten Version des CSD-Programms RPLUTO ausgeführt (RPLUTO, A Program for Crystal Structure Visualisation, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, **2002**). Nach dem Generieren der intermolekularen Kontakte, die

durch die Cutoff-Abstände definiert wurden, führte die visuelle Untersuchung der resultierenden H₂O-Netzwerke zu den hier angegebenen Klassifizierungen. Algorithmen, die die 3D-Suchkapazitäten der CSD-Software verbessern (siehe J. A. Chisholm, S. Motherwell, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37, 331–334), werden in Kürze implementiert werden.

- [32] Nachzutragen ist, dass diese Arbeit nicht als Missbilligung der zahlreichen

Studien zu verstehen ist, die sich mit der theoretischen Modellierung von Wasser und mit der physikalischen Untersuchung von Wasser in seinen diversen Phasen, auf Oberflächen oder unter extremen, z.B. überkritischen Bedingungen beschäftigen. Solche Studien liefern beträchtliche Erkenntnisse und bringen die Forschung in den betreffenden Gebieten bedeutend voran.

Chemie rund um die Uhr

Das Buch zum Jahr der Chemie

Das offizielle Buch der Gesellschaft Deutscher Chemiker und des BMBF ist ein wahrer Lesespaß und Augenschmaus.



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Wiley-VCH, Kundenservice
Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim
Tel.: +49 (0) 6201 606-400, Fax: +49 (0) 6201 606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de, www.wiley-vch.de



Mädefessel-Herrmann, K. /
Hammar, F. /
Quadbeck-Seeger, H.-J.
Herausgegeben von der
Gesellschaft Deutscher
Chemiker
2004. X, 244 Seiten, mehr
als 300 Abbildungen kom-
plett in Farbe. Gebunden.
€ 19,90 / sFr 32,-
ISBN 3-527-30970-5

15793411_gu