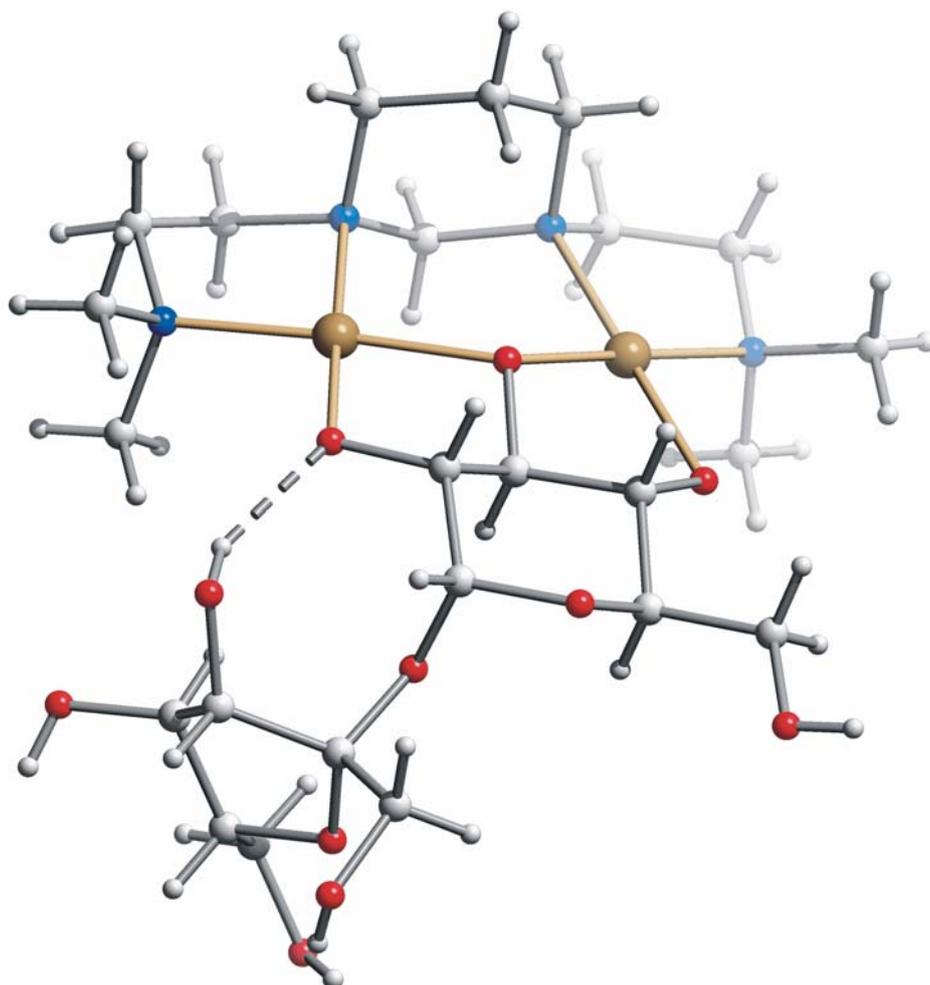


NMR-spektroskopische und röntgenkristallographische Untersuchungen von ein- und zweikernigen Palladium(II)- Kohlenhydratkomplexen



Dissertation

von

Yvonne Arendt

2008

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

**NMR-spektroskopische und
röntgenkristallographische Untersuchungen
von ein- und zweikernigen Palladium(II)-
Kohlenhydratkomplexen**

von

Diplom-Chemikerin

Yvonne Arendt

geb. in Sangerhausen

2008

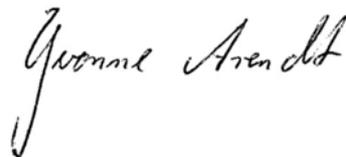
Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, den 21.02.2008

A handwritten signature in black ink, reading "Gernot Arendt". The signature is written in a cursive style with a large initial 'G'.

Dissertation eingereicht am 21.02.2008

1. Gutachter Prof. Dr. P. Klüfers (LMU München)
2. Gutachter Prof. Dr. D. Steinborn (MLU Halle-Wittenberg)

Mündliche Prüfung am 03.04.2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2002 bis Februar 2005 am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Komplexchemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers angefertigt.

Für Papa

Corpus Extinguitur, Anima est Immortalis.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	1
2	Ergebnisse	7
2.1	[Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] als Ausgangsstoff	7
2.2	Pd(<i>R,R</i> -chxn)-Komplexe mit Polyolliganden	12
2.2.1	Erythrit und D-Threit	12
2.2.2	Anhydroerythrit	18
2.3	Pd(<i>R,R</i> -chxn)-Komplexe mit Methyl-glycopyranosiden	21
2.3.1	Allgemeines und NMR-spektroskopische Zusammenhänge für Pyranoseliganden	21
2.3.2	Methyl-β-D-xylopyranosid	22
2.3.3	Methyl-α- und Methyl-β-D-glucopyranosid	26
2.3.4	Methyl-β-L-arabinopyranosid	31
2.3.5	Methyl-β-D-ribofuranosid	35
2.3.6	Methyl-α-D-mannopyranosid	41
2.3.7	Methyl-β-D-galactopyranosid	46
2.4	Pd(<i>R,R</i> -chxn)-Furanose- und D-Fructose-Komplexe	48
2.4.1	Furanoseliganden	48
2.4.2	Methyl-β-D-ribofuranosid	49
2.4.3	L-Threose	53
2.4.4	D-Fructose	58
2.5	Pd(<i>R,R</i> -chxn)-Komplexe mit ungeschützten Aldosen	65
2.5.1	Allgemeines	65
2.5.2	D-Xylose und D-Idose	65
2.5.3	D-Glucose	75
2.5.4	D-Arabinose	77
2.5.5	D-Ribose	83
2.5.6	D-Mannose und D-Lyxose	89
2.5.7	D-Galactose	95
2.6	Pd(<i>R,R</i> -chxn)-Komplexe mit Disaccharidliganden	100
2.6.1	Disaccharidliganden	100
2.6.2	α,α-Trehalose	101
2.6.3	Methyl-β-lactopyranosid	103
2.6.4	Saccharose	105
2.6.5	Lactulose	108
2.6.6	Palatinose	112

2.7	μ-O-verbrückte Dipalladium(II)-Kohlenhydrat-Komplexe	117
2.7.1	[Pd ₂ (C ₁₂ H ₂₈ N ₄)(μ -OH)(OH) ₂]OH als Ausgangsstoff	117
2.7.2	Pd ₂ (C ₁₂ H ₂₈ N ₄)-Komplexe mit Methyl-glycopyranosiden.....	122
2.7.3	Pd ₂ (C ₁₂ H ₂₈ N ₄)-Trehalose-Komplex.....	128
2.7.4	Pd ₂ (C ₁₂ H ₂₈ N ₄)-Saccharose-Komplex	131
3	Diskussion	135
3.1	Pd(<i>R,R</i>-chxn)-Komplexe	135
3.1.1	Koordinationsmöglichkeiten	135
3.1.2	Komplexbildung in Abhängigkeit vom molaren Palladium:Aldose-Verhältnis.....	145
3.2	Triolato-Koordination	152
4	Zusammenfassung	155
5	Experimenteller Teil	161
5.1	Allgemeine Arbeitstechnik und Analytik	161
5.2	Ausgangsstoffe und Bezugsquellen von Chemikalien	164
5.3	Herstellung und Charakterisierung der Ausgangs- verbindungen	166
5.3.1	Dichlorido-cyclohexan-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-diamin-palladium(II), [Pd(<i>R,R</i> -chxn)Cl ₂]	166
5.3.2	Dihydroxido-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-diaminocyclohexan-palladium(II), [Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂] 0.3 M/[Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OD) ₂] 0.5 M.....	167
5.3.3	<i>trans</i> -Bis(benzonitril)-dichlorido-palladium(II).....	168
5.3.4	1,3-Bis{2'- <i>N,N</i> -(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin	169
5.3.5	Tetrachlorido-1,3-bis{2'- <i>N,N</i> -(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin- dipalladium(II)	171
5.3.6	Dihydroxido- μ -hydroxido-1,3-bis{2'- <i>N,N</i> -(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin- dipalladium(II)-hydroxid, [Pd ₂ (C ₁₂ H ₂₈ N ₄)(μ -OH)(OH) ₂]OH 0.2 M/[Pd ₂ (C ₁₂ H ₂₈ N ₄)(μ -OD)(OD) ₂]OD 0.3 M.....	172
5.4	Herstellung und Charakterisierung der Pd(<i>R,R</i>-chxn)-Komplexe	173
5.4.1	Darstellung von [Pd(<i>R,R</i> -chxn) ₂]CO ₃ · 5 H ₂ O (1 · 5 H ₂ O)	173
5.4.2	Polyolkomplexe.....	173
5.4.3	Methyl-glycopyranosidkomplexe.....	175
5.4.4	Furanose- und D-Fructosekomplexe.....	182
5.4.5	D-Aldosekomplexe	185
5.4.6	Disaccharidkomplexe.....	193
5.5	Herstellung und Charakterisierung der Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Komplexe	198
5.5.1	Kristallstrukturen 26Cl · 4 H ₂ O und 26PF ₆ · 5 H ₂ O und allgemeine Herstellung der Pd ₂ (C ₁₂ H ₂₈ N ₄)-Komplexe in Lösung	198

5.5.2	Methyl-glycopyranosidkomplexe.....	199
5.5.3	α,α -Trehalosekomplex.....	201
5.5.4	Saccharosekomplex.....	202
Anhang		205
A1	Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.....	205
A2	Abbildungen der Kristallstrukturen.....	214
Literaturverzeichnis		233

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen^[i]

- 1** ■ [Pd(*R,R*-chxn)₂]CO₃
2a ■ [{Pd(*R,R*-chxn)₂(Eryt1,2;3,4H₋₄)]
2b [Pd(*R,R*-chxn)(Eryt2,3H₋₂)]
2c [Pd(*R,R*-chxn)(Eryt1,2H₋₂)]
3a ■ [{Pd(*R,R*-chxn)₂(D-Thre1,2;3,4H₋₄)]
3b [Pd(*R,R*-chxn)(D-Thre2,3H₋₂)]
3c [Pd(*R,R*-chxn)(D-Thre1,2H₋₂)]
4 ■ [Pd(*R,R*-chxn)(AnEryt2,3H₋₂)]
5a ■ [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Xylp2,3H₋₂)]
5b [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Xylp3,4H₋₂)]
6a [Pd(*R,R*-chxn)(Me-α-D-Glcp3,4H₋₂)]
6b [Pd(*R,R*-chxn)(Me-α-D-Glcp2,3H₋₂)]
7a ■ [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Glcp3,4H₋₂)]
7b [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Glcp2,3H₋₂)]
7c [{Pd(*R,R*-chxn)₂(Me-β-D-Glcp2,3;4,6H₋₄)]
8a [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-L-Arap3,4H₋₂)]
8b ■ [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-L-Arap2,3H₋₂)]
9a [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Ribp2,3H₋₂)]
9b [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Ribp3,4H₋₂)]
9c ■ [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Ribp2,4H₋₂)]
10a ■ [Pd(*R,R*-chxn)(Me-α-D-Manp2,3H₋₂)]
10b [{Pd(*R,R*-chxn)₂(Me-α-D-Manp2,3;4,6H₋₄)]
10c [Pd(*R,R*-chxn)(Me-α-D-Manp3,4H₋₂)]
11a [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Galp3,4H₋₂)]
11b [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Galp2,3H₋₂)]
12 ■ [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Ribf2,3H₋₂)]
13a ■ [Pd(*R,R*-chxn)(α-L-Threof1,3H₋₂)]
13b [Pd(*R,R*-chxn)(β-L-Threof1,2H₋₂)]
14a [Pd(*R,R*-chxn)(β-D-Fruf2,3H₋₂)]
14b [{Pd(*R,R*-chxn)₂(β-D-Fruf2,3;4,5H₋₄)]
14c [{Pd(*R,R*-chxn)₂(α-D-Fruf1,3;2,4H₋₄)]
15a [{Pd(*R,R*-chxn)₂(α-D-Xylp1,2;3,4H₋₄)]
15b [{Pd(*R,R*-chxn)₂(β-D-Xylp1,2;3,4H₋₄)]
15c [{Pd(*R,R*-chxn)₂(β-D-Xylp1,3;2,4H₋₄)]
15d [{Pd(*R,R*-chxn)₂(α-D-Xylf1,2;3,5H₋₄)]

[i] Verbindungen mit vorhandener Röntgenkristallstrukturanalyse sind mit einem ■ gekennzeichnet.

- 15e** ■ [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Xylp1,2H₋₂)]
15f [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Xylp1,2H₋₂)]
15g [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Xylf1,3H₋₂)]
15h [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Xylf1,2H₋₂)]
16a [{Pd(*R,R*-chxn)}₂(α -D-Glcp1,2;3,4H₋₄)]
16b [{Pd(*R,R*-chxn)}₂(β -D-Glcp1,2;3,4H₋₄)]
16c [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Glcp1,2,H₋₂)]
16d [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Glcp1,2H₋₂)]
17a ■ [{Pd(*R,R*-chxn)}₂(β -D-Arap1,2;3,4H₋₄)]
17b [{Pd(*R,R*-chxn)}₂(α -D-Arap1,2;3,4H₋₄)]
17c [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Arap1,2H₋₂)]
17d [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Araf1,3H₋₂)]
17e [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Araf1,2H₋₂)]
18a [{Pd(*R,R*-chxn)}₂(β -D-Ribp1,2;3,4H₋₄)]
18b ■ [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Ribp1,2H₋₂)]
18c [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Ribf1,3H₋₂)]
18d [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Ribf1,2H₋₂)]
18e [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Ribp1,3H₋₂)]
19a [{Pd(*R,R*-chxn)}₂(β -D-Manp1,2;3,4H₋₄)]
19b [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Manp1,2H₋₂)]
19c [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Manp2,3H₋₂)]
20a [{Pd(*R,R*-chxn)}₂(β -D-Galp1,2;3,4H₋₄)]
20b [{Pd(*R,R*-chxn)}₂(β -D-Galf1,3;5,6H₋₄)]
20c [{Pd(*R,R*-chxn)}₂(α -D-Galp1,2;3,4H₋₄)]
20d [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Galf1,3H₋₂)]
20e [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Galf1,2H₋₂)]
20f [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Galp1,2H₋₂)]
20g [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Galp1,2H₋₂)]
21a [{Pd(*R,R*-chxn)}₂{ α -D-Glcp3,4H₋₂-(1 \leftrightarrow 1)- α -D-Glcp3',4'H₋₂}]
21b [{Pd(*R,R*-chxn)}₂{ α -D-Glcp2,3H₋₂-(1 \leftrightarrow 1)- α -D-Glcp3',4'H₋₂}]
22a [{Pd(*R,R*-chxn)}₂{ β -D-Galp3,4H₋₂-(1 \rightarrow 4)-Me- β -D-Glcp2',3'H₋₂}]
22b [{Pd(*R,R*-chxn)}₂{ β -D-Galp2,3H₋₂-(1 \rightarrow 4)-Me- β -D-Glcp2',3'H₋₂}]
23 [{Pd(*R,R*-chxn)}₂{ β -D-Fruf1,3H₋₂-(2 \leftrightarrow 1)- α -D-Glcp3',4'H₋₂}]
24a [Pd(*R,R*-chxn){ β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- β -D-Fruf2',3'H₋₂}]
24b [{Pd(*R,R*-chxn)}₂{ β -D-Galp3,4H₋₂-(1 \rightarrow 4)- β -D-Fruf2',3'H₋₂}]
25a [Pd(*R,R*-chxn){ α -D-Glcp-(1 \rightarrow 6)- β -D-Fruf2',3'H₋₂}]
25b [{Pd(*R,R*-chxn)}₂{ α -D-Glcp3,4H₋₂-(1 \rightarrow 6)- β -D-Fruf2',3'H₋₂}]
25c [{Pd(*R,R*-chxn)}₂{ α -D-Glcp2,3H₋₂-(1 \rightarrow 6)- β -D-Fruf2',3'H₋₂}]
26 ■ [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(μ -OH)(OH)₂]⁺

- 27** $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me}-\beta\text{-D-Xylp}2,3,4\text{H}_3)]^+$
28 $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me}-\beta\text{-D-Arap}2,3,4\text{H}_3)]^+$
29 $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me}-\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_3)]^+$
30 $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me}-\beta\text{-D-Glcp}2,3,4\text{H}_3)]^+$
31 $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me}-\alpha\text{-D-Manp}2,3,4\text{H}_3)]^+$
32a $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me}-\beta\text{-D-Galp}3,4,6\text{H}_3)]^+$
32b $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me}-\beta\text{-D-Galp}2,3,4\text{H}_3)]^+$
33 ■ $[\{\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp}2,3,4\text{H}_3-(1\leftrightarrow 1)-\alpha\text{-D-Glcp}2',3',4'\text{H}_3\}]^{2+}$
34 ■ $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\{\beta\text{-D-Fruf}-(2\leftrightarrow 1)-\alpha\text{-D-Glcp}2,3,4\text{H}_3\}]^+$

Abkürzungen und Definitionen^[ii, iii]

Ac	Acetyl
AnEryt	Anhydroerythrit
ber.	berechnet
chxn	Cyclohexan-1,2-diamin; 1,2-Diaminocyclohexan
CIS	<i>coordination-induced shift</i>
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
d	Dublett
dd	dublettiertes Dublett
ddd	dublettiertes dd
DIS	<i>deuterium-induced ¹³C differential isotope shift</i>
DMSO	Dimethylsulfoxid
\bar{d}_{MX}	mittlerer Abstand eines Zentralatoms M zu den Ligandenatomen X. () Mittelwert der Standardabweichungen der einzelnen Abstände des Zentralatoms M zu den Ligandenatomen X.
Dulc	Dulcit
EA	Elementaranalyse
en	Ethylendiamin; 1,2-Diaminoethan
Eryt	Erythrit
FAB	<i>fast atom bombardment</i>
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
HMBC	<i>heteronuclear multiple-bond correlation</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple-quantum correlation</i>
δ	chemische Verschiebung
Ins	Inosit
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multipllett
Me	Methyl
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Pd(<i>R,R</i> -chxn)	Pd(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -chxn)

[ii] Grundlage für den Gebrauch der in dieser Arbeit verwendeten Abkürzung der Kohlenhydrate und Kohlenhydratderivate sind die Empfehlungen in *Carbohydr. Res.* **1997**, 297, 1–90.

[iii] Für die Bezeichnung von Torsionswinkeln wurden die Empfehlungen in *Eur. J. Biochem.* **1983**, 131, 5–7 berücksichtigt. Dabei kommt es teilweise zu Überschneidungen mit den Faltungsparametern in den entsprechenden Röntgenstrukturen. Aus dem Text geht jedoch jederzeit eindeutig hervor, um welchen Sachverhalt es sich handelt.

Ph	Phenyl
py	Pyridin
<i>rac</i>	racemisch
s	Singulett
t	Triplett
Thre	Threit
Threo	Threose
TOCSY	<i>total correlation spectroscopy</i>

Zur Nummerierung und Bezeichnung:

1, 2, ...	Nummerierung der Palladiumkomplexe, Zusätzliche Kleinbuchstaben bezeichnen unterschiedliche Komplexe des gleichen Zucker oder Zuckerderivats.
1 · x H ₂ O ...	Nummerierung der Röntgenstrukturen
HA	H-Atom einer CH ₂ -Gruppe im Kohlenhydrat, welches bei möglicher genauer Zuordnung eine Konfiguration von <i>pro-chiral(S)</i> besitzt.
HB	H-Atom einer CH ₂ -Gruppe im Kohlenhydrat, welches bei möglicher genauer Zuordnung eine Konfiguration von <i>pro-chiral(R)</i> besitzt.

1 Einleitung und Zielstellung

Seit der Entdeckung der cancerostatischen Wirkung von *cis*-[Pt(NH₃)₂(Cl)₂], „Cisplatin“, im Jahr 1969 durch *B. Rosenberg* und *L. Van Camp*^[1] und des ersten klinischen Einsatzes 1978 gegen Hoden- und Eierstockkrebs^[2] ist Cisplatin heute eines der am häufigsten verwendeten Chemotherapeutika weltweit. Neben Cisplatin sind für den klinischen Einsatz die Platinverbindungen Carboplatin (weltweit), Oxaliplatin (in über 60 Ländern), Nedaplatin (Japan) und Laboplatin (China) zugelassen (Abb 1.1).^[3]

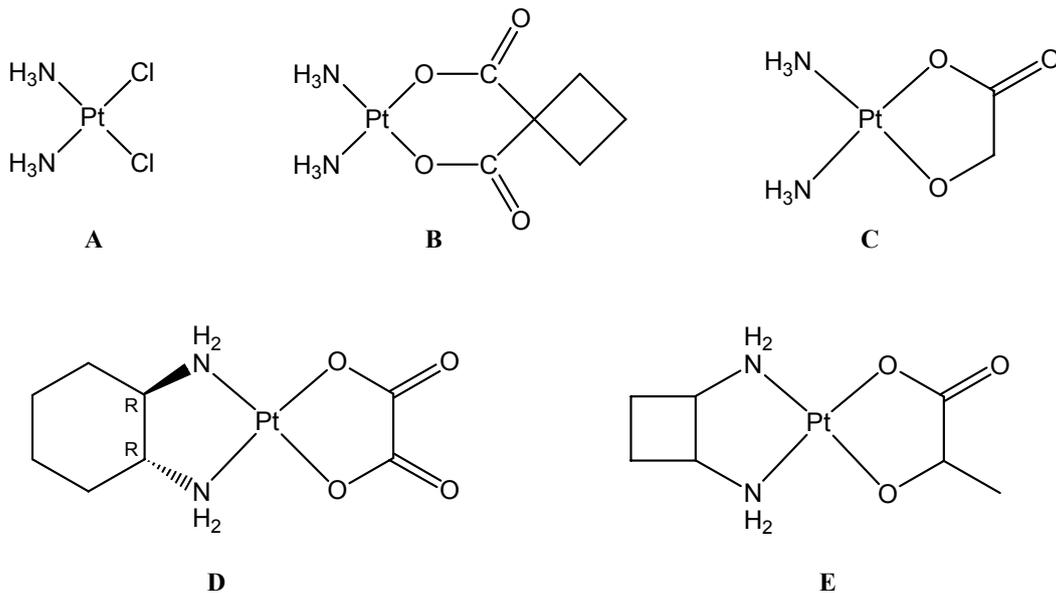


Abb. 1.1: Strukturen der für den klinischen Einsatz zugelassenen Platinkomplexe *cis*-Diammindichlorido-platin(II), „Cisplatin“ **A**, *cis*-Diammin-cyclobutandicarboxylato-platin(II), „Carboplatin“ **B**, *cis*-Diammin-glykolato-platin(II), „Nedaplatin“ **C**, *cis*-Cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-oxalato-platin(II), „Oxaliplatin“ **D** und *cis*-Cyclobutan-*rac*-1,2-diamin-lactato-platin(II), „Laboplatin“ **E**.

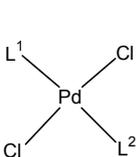
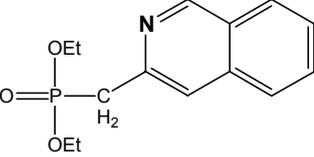
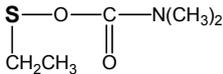
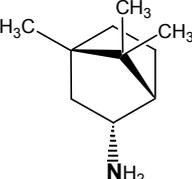
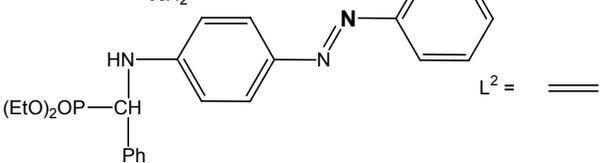
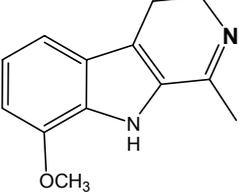
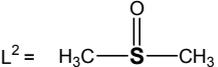
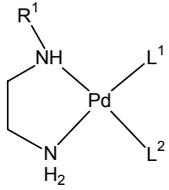
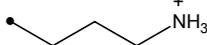
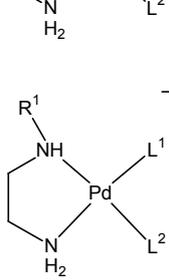
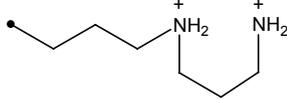
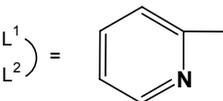
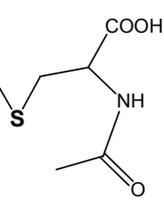
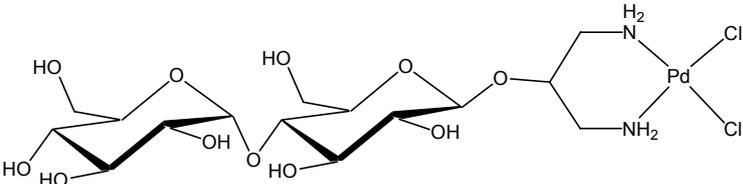
Cisplatin ist zwar hoch effizient im Einsatz gegen Hoden-, Eierstock-, Blasen- und Gebärmutterhalskrebs, Kopf- und Halstumore und kleinzelligen und nicht kleinzelligen Lungenkrebs,^[4] es zeigt jedoch keine Wirksamkeit gegenüber einer Reihe anderer sehr verbreiteter Tumore wie zum Beispiel des Dickdarms und der Brust. Darüber hinaus stellt eines der größten Probleme die auftretende Resistenz einiger Tumore bei wiederholter Behandlung dar.^[5, 6] Es treten zudem zahlreiche Nebenwirkungen wie Nierenversagen, Übelkeit mit Erbrechen und Hörverlust für hohe Frequenzen auf, die nur teilweise vermindert werden können.^[7] Um insbesondere die Nebenwirkungen zu reduzieren, wurden Cisplatin-Analoga synthetisiert die durch ihre erhöhte Stabilität und Wasserlöslichkeit weniger toxische Eigenschaften aufweisen. Realisiert wurde dies vorwiegend durch den Austausch der labilen Chlorido- durch chelatisierende Carboxylato-, Oxalato-, Sulfato- oder Glycolatoliganden. Schon sehr früh erkannte man, dass die Hydrolyse von Cisplatin zu den

eigentlichen aktiven Spezies führt, wobei die entstehenden Aquakomplexe hoch toxisch sind, sich jedoch die Toxizität durch den Einsatz von weniger labilen Abgangsgruppen herabsetzen lässt.^[8] Mit der sogenannten „zweiten Generation“ von Platinverbindungen, zu denen Carboplatin und Nedaplatin gehören, konnten die Nebenwirkungen verringert werden, jedoch ist ihre Wirkung auf die gleichen Tumorarten wie Cisplatin beschränkt und sie zeigen keine Aktivität gegenüber Cisplatin-resistenten Tumoren.^[9] Durch die „dritte Generation“ von Platin-Cytostatika gelang es schließlich mit Hilfe des Austauschs der Ammin-Liganden gegen chirale chelatisierende Amine nicht nur das Wirkungsspektrum zu erweitern, sondern auch vielfach die Kreuzresistenz gegenüber Cisplatin und Carboplatin herabzusenken. Den bekanntesten Vertreter dieser Gruppe stellt Oxaliplatin dar, welches seit 1999 europaweit in Kombination mit 5-Fluorouracil gegen metastasierenden Dick- und Enddarmkrebs eingesetzt wird^[10] und eine Antitumoraktivität für eine Vielzahl Cisplatin-resistenter Zelllinien aufweist.^[11] Interessanterweise konnte gezeigt werden, dass die Stärke der Antitumorwirkung von Pt(chxn)-Verbindungen von der absoluten Konfiguration des Cyclohexan-1,2-diamins abhängt, wobei in der Regel eine Aktivitätsabstufung in der Reihenfolge *trans*-(1*R*,2*R*)-chxn > *trans*-(1*S*,2*S*)-chxn > *cis*-chxn gefunden wird.^[12]

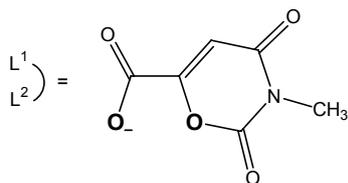
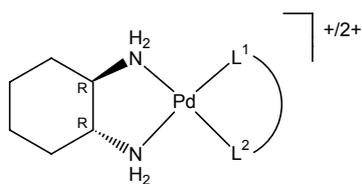
Auf der Suche nach neuen Cytostatika wurde in den letzten Jahren, aufbauend auf dem immer detaillierteren Verständnis zum Wirkungsmechanismus von Cisplatin und Cisplatin-analoga, versucht, durch gezielte Veränderung der Stickstoffliganden und/oder der Abgangsgruppen effizientere Platin-Chemotherapeutika zu entwickeln.^[13] Andere Arbeiten wiederum versuchen, durch die Synthese von Platinverbindungen, die nicht den empirisch gefundenen Struktur-Aktivitäts-Regeln entsprechen – *cis*-Koordination eines zweizähligen Amin- (kein tertiäres Amin) oder zweier Amminliganden und zweier mäßig guter Abgangsgruppen wie Chlorid, Oxalat oder Citrat an Platin(II) –,^[14] zu Verbindungen mit einem anderen Wirkungsmechanismus als von Cisplatin zu gelangen.^[15] Weitere Strategien konzentrieren sich auf Platin(IV)-Komplexe^[16] und, insbesondere in neuerer Zeit, auf Palladium(II)-Komplexe^[17] mit cytostatischer Wirkung.

Palladium(II)-Komplexe hatten lange Zeit wenig oder keine Bedeutung als mögliche Chemotherapeutika und erlangten erst durch Arbeiten von *Khan* und Mitarbeitern^[18] größeres Interesse. Die Ursache dafür liegt hauptsächlich in der hohen Labilität der Komplexe. So ist die Hydrolyse von Palladium(II)-Komplexen um das 10⁵-fache schneller als bei entsprechenden Platin(II)-Komplexen. Dies bedeutet, dass die reaktiven Spezies zu schnell und schon vor dem Erreichen des eigentlichen Wirkungsorts gebildet werden. Darüber hinaus kann es zur Inaktivierung durch eine mögliche *cis-trans*-Isomerie kommen. Für die Anwendung von Palladium(II)-Komplexen als mögliche Chemotherapeutika ist daher eine Stabilisierung beispielsweise durch sperrige ein- und zweizählige Liganden, Cyclopalladierung oder durch Synthese von zweikernigen Palladium-Komplexen unumgänglich. Beispiele für Palladium-Komplexe mit cytotoxischen Eigenschaften sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

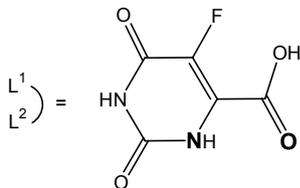
Tab. 1.1: Beispiele für Palladium(II)-Komplexe mit cytotoxischen Eigenschaften. Die an der Koordination beteiligten Atome der Liganden sind fett hervorgehoben.

Komplextyp mit Beispielen	Literatur	
trans-Komplexe mit sperrigen Liganden		
	Tušek-Božić [19]	
$L^1 = L^2 =$ 	Sindellari [20]	
$L^1 = L^2 =$ 	Abu-Surrah [21]	
$L^1 =$  $L^2 =$ 	Tušek-Božić [22]	
$L^1 =$  $L^2 =$ 	Al-Allaf [23]	
κ^2N-bindende Chelat-Liganden		
	$R^1 =$  $L^1 = L^2 = Cl^-$	Navarro-Ranninger [24]
	$R^1 =$  $L^1 = L^2 = Cl^-$	van Eldik [25]
$R^1 = H$ $L^1 =$  $L^2 =$ 	Yano [26]	
		

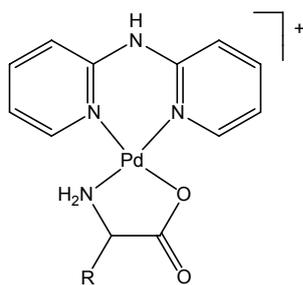
Tab. 1.1: Fortsetzung.



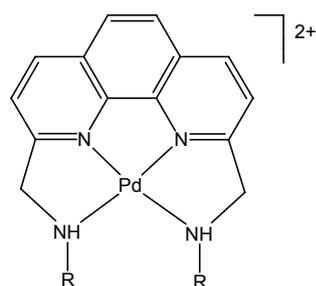
Castan [27]



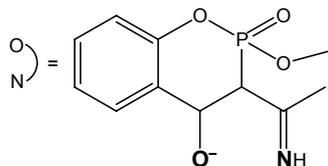
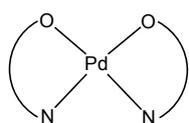
Castan [28]

R = -H, -CH₃

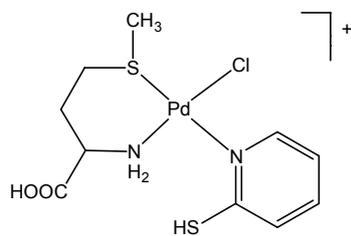
Srivastava [29]

R = -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -C(CH₃)₃, -C₆H₁₁

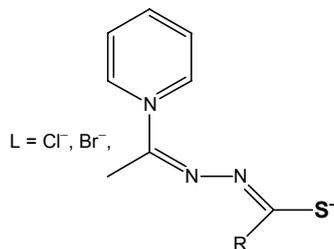
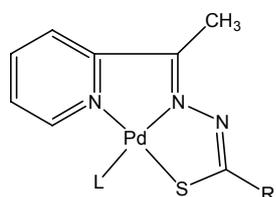
Lin [30]

 κN , κS - oder κO -bindende Chelat-Liganden

Budzisz [31]



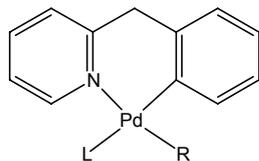
Khan [32]

R = -NHCH₂CH₂CH₃, -N(CH₂CH₂CH₃)₂,
-N(CH₂)₆

Kovala-Demertzi [33]

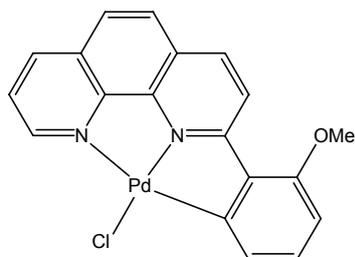
Tab. 1.1: Fortsetzung.

zweikernige und/oder cyclopalladierte Komplexe

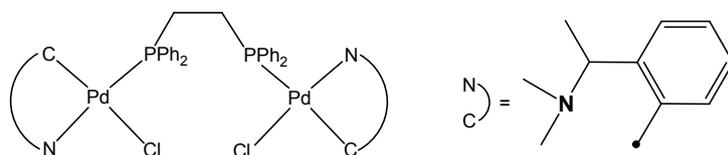


R = *i*-Pr-NH₂, L = OAc⁻
 R = py, L = Cl⁻

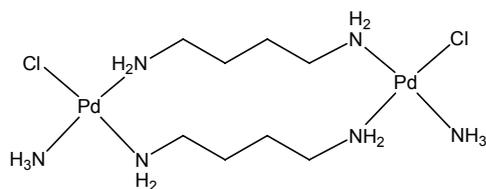
Higgins [34]



Higgins [34]



Travassos [35]



Navarro-Ranninger [24]

Eine besondere Stellung nehmen die Komplexe mit biologisch aktiven Liganden wie α -Aminosäuren, Peptiden, Zuckern oder Steroiden ein. Während die bisher verwendeten Cytostatika nur eine relativ geringe Selektivität gegenüber Tumorzellen aufweisen und ein aktiver Transport in die Zelle fehlt, erscheint dies durch den Einsatz von Komplexen mit biologisch aktiven Liganden erfolgversprechend. Insbesondere die Verwendung von Kohlenhydraten auf der Suche nach neuen Medikamenten gegen Krebs und anderen Krankheiten wurde lange Zeit verkannt.

Kohlenhydrate gehören zwar zu den Biomolekülen mit dem mengenmäßig größten Anteil in der Natur, jedoch wurden sie bis noch vor wenigen Jahren fast ausschließlich als Energiespeicher und als Stütz- und Gerüstsubstanzen betrachtet. Ihre essentielle Bedeutung in wichtigen biologischen Prozessen wie Zelladhäsion und Zell-Zell-Kommunikation wurde erst nach und nach erkannt.^[36] Ursache dafür ist hauptsächlich die Tatsache, dass sie weitaus komplexer und schwieriger zu untersuchen sind als Proteine und Nukleinsäuren. Während Proteine und Nukleinsäuren aus bifunktionellen Monomeren aufgebaut sind, bestehen die monomeren Einheiten der Kohlenhydrate, die Monosaccharide, aus einer Vielzahl von fast

identischen funktionellen Gruppen. Darüber hinaus bilden sie in Lösung zahlreiche Isomere, die miteinander im Gleichgewicht stehen und sich schnell ineinander umwandeln. So kann beispielsweise eine einfache Aldopentose als α - und β -Pyranose, α - und β -Furanose, offenkettiges Aldehyd oder offenkettiges Aldehydhydrat in Lösung vorliegen. Eine oftmals bestehende Möglichkeit der Konformationsänderung von Pyranose- und Furanosering kompliziert zusätzlich den Sachverhalt. Dies führt nicht nur zu einer breiten Palette von Verknüpfungsmöglichkeiten der Monosaccharide untereinander und Koordinationsmöglichkeiten eines Metallions, sondern erschwert ihre Charakterisierung selbst mit modernen NMR-spektroskopischen Methoden mitunter erheblich.

Die in den letzten Jahren stetig wachsenden Erkenntnisse der bedeutenden physiologischen Rolle von Kohlenhydraten und deren damit verbundenen vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten als Impfstoffe und Medikamente gegen eine Vielzahl von Krankheiten wie zum Beispiel Krebs, Aids, Diabetes oder Alzheimer^[37] führen jedoch zu einem immer größer werdenden Interesse dieser Stoffklasse.^[38] Neue und vor allem effizientere Synthesewege bei der Herstellung von Kohlenhydraten sind dabei unverzichtbar,^[39] wobei Palladium als klassisches Katalysmetall auch hier Anwendung findet.^[40]

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein detaillierteres Verständnis für die Koordinationsmöglichkeiten von Palladium(II) an Kohlenhydrate zu erhalten. Dabei soll, aufbauend auf den bisher bestehenden Erkenntnissen^[41, 42] durch die systematische Untersuchung einer breiten Palette von Kohlenhydratliganden, beginnend mit einfachen Polyolen, über Methylglycopyranoside, reduzierende Monosaccharide bis hin zu Disacchariden ein umfassender Einblick in die Komplexchemie gewonnen werden. Um eine weitgehend vollständige Charakterisierung auch von Kohlenhydrat-Komplexen mit nur einem gering gebildeten Anteil zu gewährleisten, soll diese schwerpunktmäßig in Lösung über ein- und zwei-dimensionale NMR-Techniken erfolgen und, falls möglich, durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt bzw. ergänzt werden.

2 Ergebnisse

2.1 $[Pd(R,R\text{-chxn})(OH)_2]$ als Ausgangsstoff

Die Darstellung von $[Pd(R,R\text{-chxn})(OH)_2]$ folgt einer in der Literatur beschriebenen zwei-stufigen Synthese von $[Pd(rac\text{-chxn})(OH)_2]$ (Abbildung 2.1.1).^[43] Entscheidend für den Erfolg der ersten Stufe – der Herstellung von Dichlorido-cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-palladium(II) – ist die Verwendung der zweifach protonierten Form von Cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin, welche im Anschluss durch pH-Werterhöhung gezielt wieder deprotoniert wird und so eine kontrollierte Reaktion mit K_2PdCl_4 gewährleistet wird. Bei sofortiger Verwendung von reinem Cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin erhält man $[Pd(R,R\text{-chxn})Cl_2]$ als schleimigen, unfiltrierbaren und unwaschbaren Niederschlag.

Umsetzung von Dichlorido-cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-palladium(II) mit Silber(I)-oxid in Wasser führt zu einer goldgelben, alkalischen Lösung (bei 0.3 M pH = 12) von Cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-dihydroxido-palladium(II), die in ihren Eigenschaften ähnlich einer Lösung von Ethylendiamin-dihydroxido-palladium(II)^[41, 42] ist.

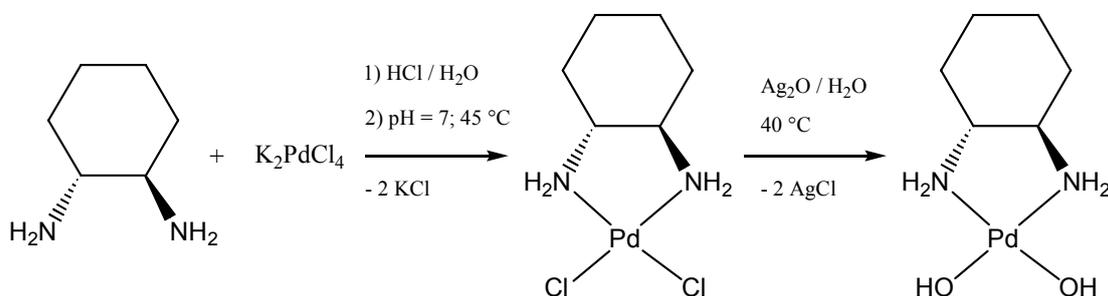


Abb. 2.1.1: Reaktionsschema zur Darstellung von Cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-dihydroxido-palladium(II).

Die Charakterisierung von $[Pd(R,R\text{-chxn})Cl_2]$ und $[Pd(R,R\text{-chxn})(OH)_2]$ erfolgte über NMR-Spektroskopie sowie im Falle des Dichlorido-cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-palladium(II) zusätzlich durch Elementaranalyse. Tabelle 2.1.1 gibt eine Zusammenstellung der chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum für $[Pd(R,R\text{-chxn})Cl_2]$ in DMSO-d_6 und $[Pd(R,R\text{-chxn})(OH)_2]$ in H_2O im Vergleich zu unkoordiniertem Cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin in beiden Lösungsmitteln. Für die an die koordinierenden NH_2 -Gruppen bindenden α -C-Atome werden in $[Pd(R,R\text{-chxn})Cl_2]$ und $[Pd(R,R\text{-chxn})(OH)_2]$ Tieffeldverschiebungen von bis zu 4.0 ppm beobachtet. Die β - und γ -C-Atome erfahren dagegen bei Komplexbildung eine leichte Hochfeldverschiebung von bis zu 2.7 ppm.

Tab. 2.1.1: ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen (δ /ppm) von [Pd(*R,R*-chxn)Cl₂] in DMSO-d₆,^{a)} [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] in H₂O^{b)} und von freiem Cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin in DMSO-d₆^{a)} und H₂O.^{b)} Die relative Verschiebung ($\Delta\delta$ /ppm) ist berechnet als $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{R,R\text{-chxn}}$.

		α -C	β -C	γ -C
<i>R,R</i> -chxn (DMSO-d ₆)	δ	57.6	34.9	25.2
<i>R,R</i> -chxn (H ₂ O)	δ	56.9	34.1	25.3
[Pd(<i>R,R</i> -chxn)Cl ₂]	δ	61.0	32.2	23.7
Δ in DMSO-d ₆	$\Delta\delta$	3.4	-2.7	-1.5
[Pd(<i>R,R</i> -chxn)(OH) ₂]	δ	60.9	33.5	24.0
Δ in H ₂ O	$\Delta\delta$	4.0	-1.4	-1.2

^{a)} Referenz DMSO-d₆, $\delta = 39.5$ ppm, ^{b)} Referenz C₆D₆ (Kapillare), $\delta = 128.0$ ppm.

Wässrige Lösungen von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] lassen sich bei 4 °C unverändert über mehrere Monate lagern. Bei Raumtemperatur kommt es jedoch nach wenigen Tagen zur Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Palladium. Wie wässrige [Pd(en)(OH)₂] Lösungen absorbieren auch Lösungen von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] leicht Kohlendioxid aus der Luft unter Bildung von unlöslichem [Pd(*R,R*-chxn)₂]CO₃ (**1**) und müssen daher unter Inertgas aufbewahrt und umgefüllt werden.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** konnten als unerwünschtes Nebenprodukt verstärkt aus Kristallisationsansätzen von Pd(*R,R*-chxn)/Methyl-glycopyranosid erhalten werden. [Pd(*R,R*-chxn)₂]CO₃ · 5 H₂O (**1** · 5 H₂O) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1 mit zwei Formeleinheiten des Komplexes **1** in der asymmetrischen Einheit. Abbildung 2.1.2 zeigt die ORTEP-Darstellung eines in der asymmetrischen Einheit von **1** · 5 H₂O enthaltenen Komplexes **1** mit den zugehörigen wichtigsten Bindungslängen und -winkeln.

Man erhält eine annähernd quadratisch-planare Koordination von Palladium(II) mit zwei durch die Ausbildung der Chelatbrücken leicht gestauchten N-Pd-N-Winkeln von 83.66(16)° und 83.64(15)° und den daraus resultierenden, um ca. 4° aufgeweiteten angrenzenden N-Pd-N-Winkeln. Die Pd-N-Bindungslängen nehmen Werte von 2.039±0.010 Å an.

1 · 5 H₂O verfügt über ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem. Ein Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem in **1** · 5 H₂O ist in Abbildung 2.1.3 gezeigt. Darüber hinaus gibt Tabelle 2.1.2 eine Aufstellung der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen.

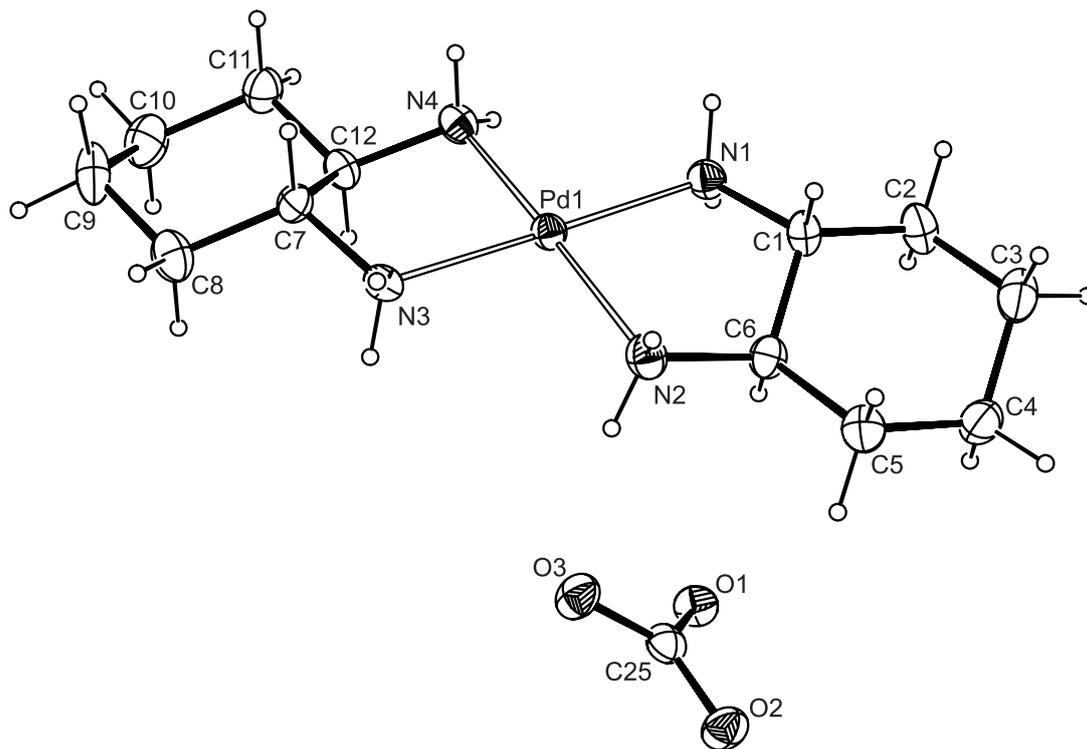


Abb. 2.1.2: ORTEP-Darstellung von **1** in der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})_2]\text{CO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). Dargestellt ist eines von zwei in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Komplexmoleküle **1** mit Schwingungsellipsoiden von 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å): Pd1-N1 2.032(4), Pd1-N2 2.043(4), Pd1-N3 2.048(4), Pd1-N4 2.029(4), Pd2-N5 2.045(4), Pd2-N6 2.035(4), Pd2-N7 2.041(5), Pd2-N8 2.042(4); Bindungswinkel (°): N1-Pd1-N2 83.66(16), N3-Pd1-N4 83.64(15), N1-Pd1-N4 95.41(15), N2-Pd1-N3 97.36(16), N5-Pd2-N6 83.85(16), N7-Pd2-N8 84.06(16), N5-Pd2-N8 95.45(16), N6-Pd2-N7 96.52(17); Torsionswinkel (°): N1-C1-C6-N2 $-53.5(5)$, N3-C7-C12-N4 $-53.1(4)$, N5-C13-C18-N6 $-55.2(5)$, N7-C19-C24-N8 $-53.8(4)$.

Tab. 2.1.2: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $1 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. In Klammern Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N1	H711	O2 ⁱ	2.867(5)	0.90	1.97	176
N2	H721	O99 ⁱⁱ	2.918(5)	0.90	2.02	176
N2	H722	O3	2.912(5)	0.90	2.04	163
N3	H731	O98	2.918(5)	0.90	2.11	150
N3	H732	O4 ⁱⁱ	2.886(5)	0.90	2.04	155
N4	H741	O910	2.889(5)	0.90	2.01	164

Tab. 2.1.2: Fortsetzung.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N4	H742	O3 ⁱ	2.806(5)	0.90	1.91	171
N5	H751	O5 ⁱⁱⁱ	2.922(5)	0.90	2.05	164
N5	H752	O91	2.860(6)	0.90	2.08	145
N6	H761	O1 ⁱ	2.987(5)	0.90	2.11	164
N6	H762	O6 ^{iv}	2.889(5)	0.90	2.00	171
N7	H771	O99 ^{iv}	2.921(6)	0.90	2.07	157
N7	H772	O94 ⁱ	3.002(6)	0.90	2.11	168
N8	H781	O94	3.210(5)	0.90	2.36	158
N8	H782	O6 ⁱⁱⁱ	2.778(4)	0.90	1.88	176
O91	H911	O2 ⁱ	2.858(4)	0.82(3)	2.07(3)	159(3)
O91	H912	O1	2.714(3)	0.83(2)	1.88(2)	178(4)
O910	H913	O4	2.724(4)	0.84(3)	1.91(2)	163(4)
O910	H914	O5 ⁱⁱ	2.767(4)	0.83(4)	1.96(3)	164(4)
O92	H921	O5 ⁱⁱⁱ	2.734(3)	0.83(2)	1.94(2)	159(4)
O92	H922	O96 ^v	2.764(4)	0.82(3)	1.95(3)	170(4)
O93	H931	O4 ^{vi}	2.816(3)	0.83(2)	1.99(2)	173(3)
O93	H932	O92 ^{vii}	2.735(4)	0.83(2)	1.91(3)	176(4)
O94	H941	O95	2.771(4)	0.83(3)	1.95(3)	169(4)
O94	H942	O1	2.710(4)	0.84(3)	1.90(3)	163(4)
O95	H951	O93	3.031(4)	0.83(2)	2.21(2)	171(3)
O95	H952	O97 ⁱ	2.754(4)	0.83(3)	1.92(3)	176(4)
O96	H961	O93	2.806(4)	0.83(3)	1.99(3)	167(3)
O96	H962	O97 ⁱ	2.905(4)	0.83(2)	2.09(2)	168(3)
O97	H971	O2	2.644(4)	0.82(3)	1.83(3)	169(5)
O97	H972	O94	2.959(4)	0.83(3)	2.16(3)	162(3)
O98	H981	O91	2.852(4)	0.84(3)	2.14(4)	142(3)
O98	H982	O3	2.739(3)	0.84(3)	1.91(3)	172(3)
O99	H991	O6	2.638(4)	0.83(3)	1.81(3)	175(3)
O99	H992	O910	2.727(4)	0.84(3)	1.97(3)	150(3)

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

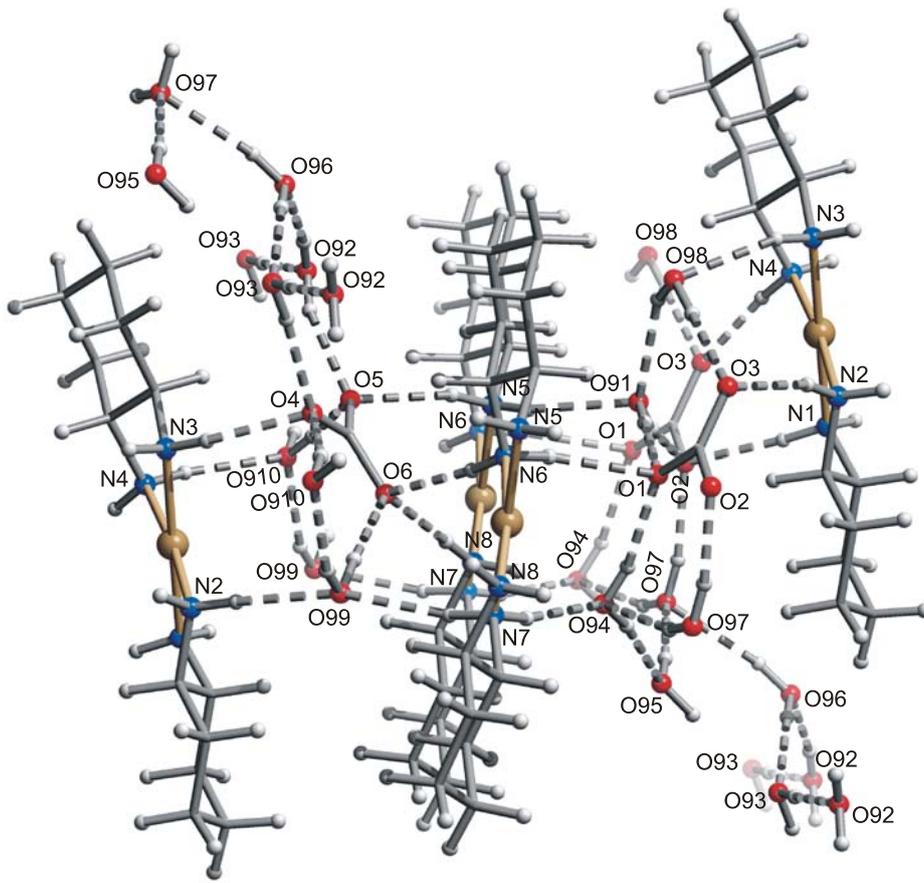


Abb. 2.1.3: Wasserstoffbrückenbindungssystem in der Kristallstruktur $1 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

2.2 *Pd(R,R-chxn)-Komplexe mit Polyolliganden*

2.2.1 Erythrit und D-Threit

Umsetzungen von $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit den beiden Polyolen Erythrit und D-Threit kann, wie in den Abbildungen 2.2.1 und 2.2.2 gezeigt, in beiden Fällen zur Bildung von drei verschiedenen Produkten führen: zu einem Bis-diolatokomplex mit Koordination von Pd^{II} an O1/O2 und O3/O4 (**2a**, **3a**) und zu zwei verschiedenen monometallierten Komplexen mit Koordination an O2/O3 (**2b**, **3b**) oder an O1/O2 (**2c**, **3c**). Ein Vergleich der Bildungstendenz der drei verschiedenen Produkte in Abhängigkeit des eingesetzten Molverhältnisses ist jedoch aufgrund der Schwerlöslichkeit der Erythritkomplexe nur für die D-Threitkomplexe **3a–3c** möglich. Für die Erythritkomplexe **2a–2c** können lediglich die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen angegeben werden (Tabelle 2.2.1). Die charakteristischen Tieffeldverschiebungen von bis zu 11.1 ppm der an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome belegen eindeutig die jeweilige Koordination in **2a–2c**.

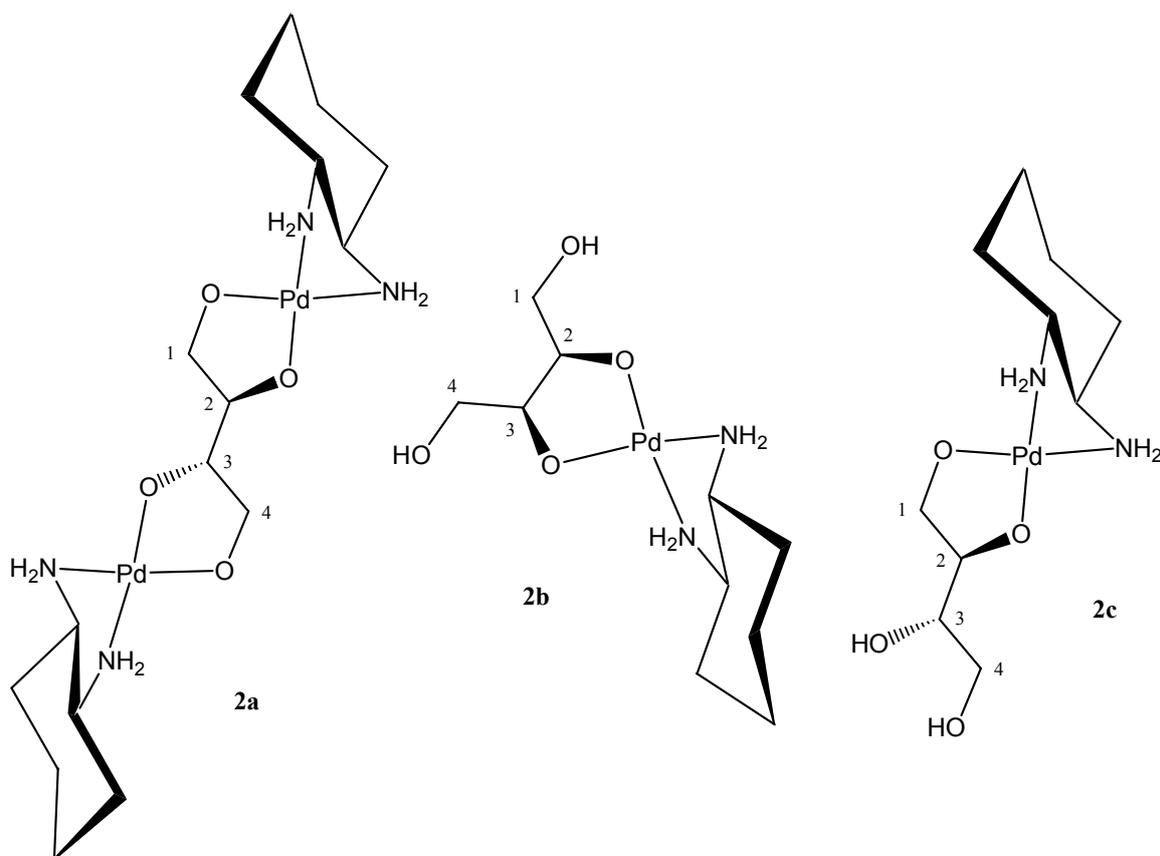


Abb. 2.2.1: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2(\text{Eryt}1,2;3,4\text{H}_4)]$ **2a**, $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{Eryt}2,3\text{H}_2)]$ **2b** und $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{Eryt}1,2\text{H}_2)]$ **2c**.

Tab. 2.2.1: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung (δ/ppm) von Erythrit in $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2(\text{Eryt}1,2;3,4\text{H}_4)]$ **2a**, $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{Eryt}2,3\text{H}_2)]$ **2b**, $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{Eryt}1,2\text{H}_2)]$ **2c** in $\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$ und von freiem Erythrit.^[44] Als Vergleich zu unkoordiniertem Erythrit sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Polyol}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4
Erythrit	δ	64.0	73.3		
2a	δ	75.1	83.3		
	$\Delta\delta$	11.1	10.0		
2b	δ	63.2	83.5		
	$\Delta\delta$	-0.8	10.2		
2c	δ	73.1	81.6	73.4	64.2
	$\Delta\delta$	9.1	8.3	0.1	0.2

^{a)} Referenz C_6D_6 (Kapillare), $\delta = 128.0$ ppm.

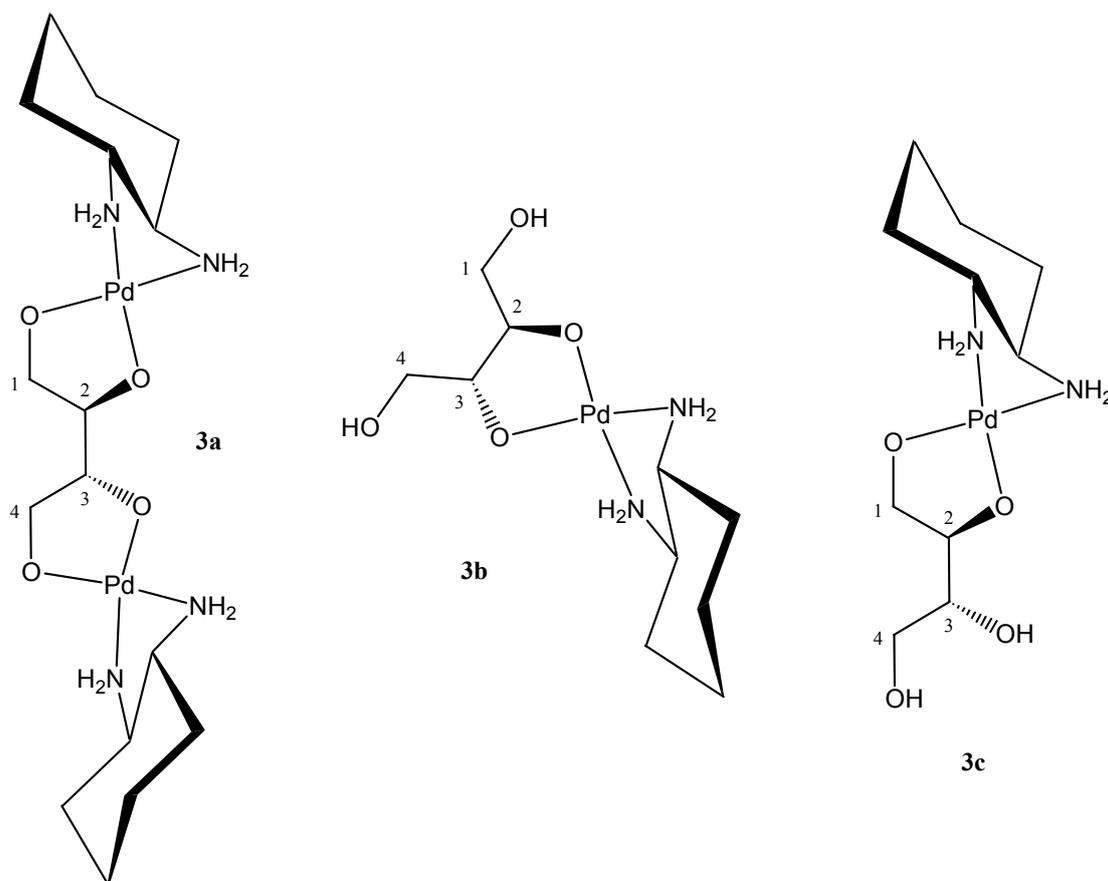


Abb. 2.2.2: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2(\text{D-Thre}1,2;3,4\text{H}_4)]$ **3a**, $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{D-Thre}2,3\text{H}_2)]$ **3b** und $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{D-Thre}1,2\text{H}_2)]$ **3c**.

Wie der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren für die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Threit in den molaren Verhältnissen 3:1 und 1:1 in Abbildung 2.2.3 zeigt, ist die Bildung von **3a–3c** stark vom eingesetzten Molverhältnis abhängig.

Bei einer 1:1-Umsetzung erhält man vorwiegend den monometallierten Komplex **3b** mit Koordination an O2/O3, wohingegen Komplex **3c** mit einer Koordination an O1/O2 nur etwa halb soviel gebildet wird als **3b** (Aufgrund der Aufhebung der chemischen Äquivalenz von C1/C4 und C2/C3 in **3c** verteilen sich die Intensitäten der ^{13}C -Signale auf vier statt auf zwei C-Atome.). Der dimetallierte Komplex **3a** entsteht im betrachteten molaren Reaktionsverhältnis von 1:1 nur zu einem fast vernachlässigbaren Anteil.

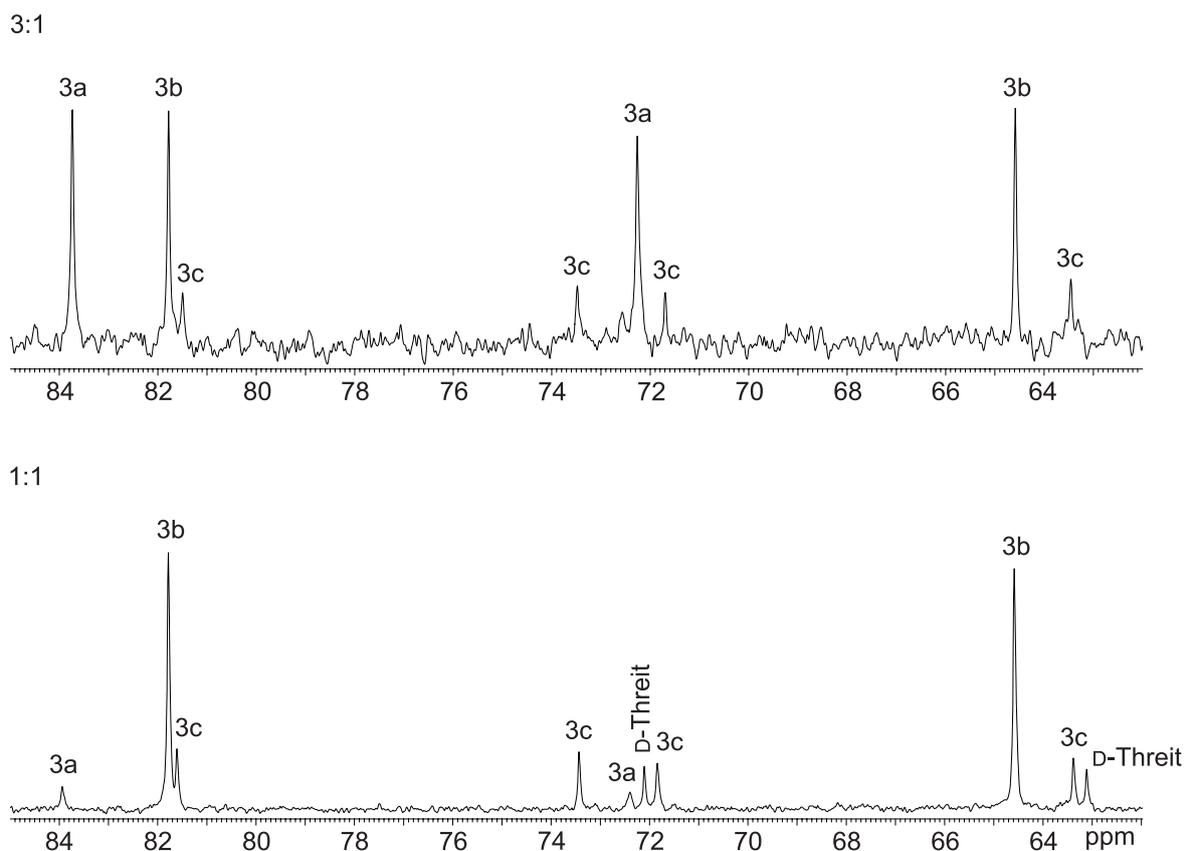


Abb. 2.2.3: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren für die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OD})_2]$ (0.5 M) mit D-Threit in den Molverhältnissen 3:1 und 1:1. Dabei ist **3a** $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\text{D-Thre1,2,3,4H}_4)]$, **3b** $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{D-Thre2,3H}_2)]$, **3c** $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{D-Thre1,2H}_2)]$.

Reaktion von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Threit in einem molaren Verhältnis von 3:1 führt nicht ausschließlich zur Bildung des dimetallierten Komplexes **3a**, sondern zu einem Gemisch aus **3a** und **3b** mit etwa gleichem Anteil. Die bevorzugte Bildung des monometallierten Komplexes **3b**, auch bei einem Überschuss von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$, kann durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen O1-H...O2 und O4-H4...O3 und die daraus folgende Stabilisierung dieser Spezies erklärt werden. Der Komplex **3c**, bei dem eine

Stabilisierung nur über die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O3-H...O2 möglich ist, wird zu etwa der Hälfte von **3b** gebildet.

Tabelle 2.2.2 gibt eine Zusammenfassung der ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von D-Threit in **3a–3c**. Man beobachtet deutliche Tieffeldverschiebungen von bis zu 10.7 ppm für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome.

Tab. 2.2.2: ¹³C-NMR-chemische Verschiebung (δ /ppm) von D-Threit in [$\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2(\text{D-Thre}1,2;3,4\text{H}_{-4})$] **3a**, [$\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})$] **3b**, [$\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{D-Thre}1,2\text{H}_{-2})$] **3c** und von freiem D-Threit^[44] in D₂O. Als Vergleich zu unkoordiniertem D-Threit sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Polyol}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt. Die Zuordnung erfolgte über DEPT-135-Spektren.

		C1	C2	C3	C4
D-Threit	δ	63.9	72.9		
3a	δ	72.1	83.6		
	$\Delta\delta$	8.2	10.7		
3b	δ	64.3	81.5		
	$\Delta\delta$	0.4	8.6		
3c	δ	71.5	81.3	73.1	63.1
	$\Delta\delta$	7.6	8.4	0.2	-0.8

Aus Kristallisationsansätzen der Umsetzungen von Erythrit bzw. D-Threit mit einem Überschuß von $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ konnten für beide Polyole Kristalle des jeweils dimetallierten Komplexes **2a** bzw. **3a** gewonnen werden. Die Abbildungen 2.2.4 und 2.2.5 zeigen die SCHAKAL-Darstellungen von **2a** und **3a** in den Kristallstrukturen [$\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2(\text{Eryt}1,2;3,4\text{H}_{-4})$] · 20 H₂O (**2a** · 20 H₂O) und [$\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2(\text{D-Thre}1,2;3,4\text{H}_{-4})$] · 6 H₂O (**3a** · 6 H₂O) mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln. **2a** · 20 H₂O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$, wohingegen für die Kristallstruktur **3a** · 6 H₂O die orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$ erhalten wird.

Man erkennt in beiden Röntgenstrukturen eine bevorzugte *ekliptische* Anordnung der H-Atome H2 und H3 zueinander, welche zu verschiedenen Konformationen von Erythrit und D-Threit führt. Für die Pd-O- und Pd-N-Bindungslängen werden sehr ähnliche Werte von $\bar{d}_{\text{PdO}} = 2.006 \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{\text{PdN}} = 2.038 \text{ \AA}$ (**2a** · 20 H₂O) bzw. von $\bar{d}_{\text{PdO}} = 1.999 \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{\text{PdN}} = 2.045 \text{ \AA}$ (**3a** · 6 H₂O) gefunden. Die annähernd quadratisch-planare Koordination von Palladium(II) wird durch die koordinationsbedingte Ausbildung von Chelat-Fünfringen leicht verzerrt. Man beobachtet für die O-Pd-O- und N-Pd-N-Bindungswinkel eine Stauchung des idealen 90°-Winkels von bis zu 7°.

Auffällig sind die in der Röntgenstruktur **2a** · 20 H₂O gefundenen O1-C1-C2-O2- und O3-C3-C4-O4-Torsionswinkel von 35(2)° und -61.4(10)°. In der vergleichbaren Struktur von

[{Pd(en)}₂(Eryt1,2;3,4H₋₄)] von *G. Kettenbach*^[41a] erhält man O-C-C-O-Torsionswinkel von 52.12°, welche in etwa auch den in Struktur **3a** · 6 H₂O gefundenen Werten von 48.7(14)° und 50.1(14)° entsprechen.

Die Qualität der röntgenographischen Daten für **2a** · 20 H₂O und **3a** · 6 H₂O reicht nicht aus, um die Wasserstoffatomlagen an den Kristallwassermolekülen zuzuordnen. Aus diesem Grund sind keine vollständigen Wasserstoffbrückenbindungssysteme angegeben. Eine Aufstellung der bestimmaren Wasserstoffbrückenbindungen ist jedoch für **2a** · 20 H₂O in Tabelle 2.1.3 und für **3a** · 6 H₂O in Tabelle 2.1.4 gegeben.

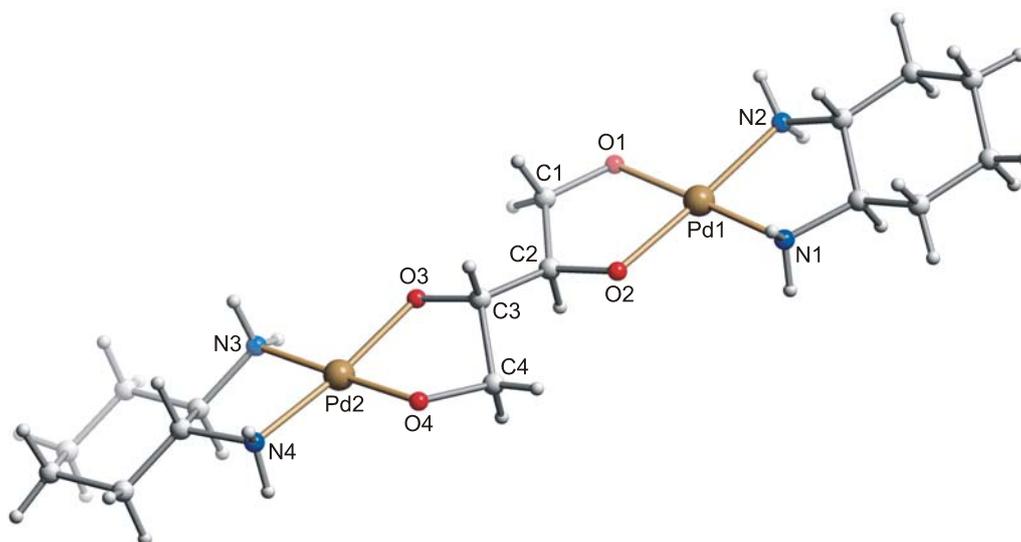


Abb. 2.2.4: SCHAKAL-Darstellung von **2a** in der Kristallstruktur [Pd(*R,R*-chxn)]₂(Eryt1,2;3,4H₋₄) · 20 H₂O (**2a** · 20 H₂O). Abstände (Å): Pd1-O1 2.019(10), Pd1-O2 2.022(12), Pd1-N1 2.015(12), Pd1-N2 2.065(12), Pd2-O3 1.996(12), Pd2-O4 1.986(11), Pd2-N3 2.044(14), Pd2-N4 2.027(12); Bindungswinkel (°): O1-Pd1-O2 84.8(4), N1-Pd1-N2 83.1(5), O1-Pd1-N2 95.2(5), O2-Pd1-N1 95.2(5), O3-Pd2-O4 84.6(5), N3-Pd2-N4 83.0(5), O3-Pd2-N3 95.4(5), O4-Pd2-N4 96.8(5); Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2 35(2), O3-C3-C4-O4 -61.4(10).

Tab. 2.1.3: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **2a** · 20 H₂O. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N1	H711	O97	2.970(15)	0.90	2.08	171
N1	H712	O919 ⁱ	3.037(15)	0.90	2.26	144
N2	H721	O917 ⁱⁱ	3.040(15)	0.90	2.19	157
N2	H722	O97 ⁱⁱⁱ	2.992(16)	0.90	2.14	157
N3	H731	O920 ^{iv}	3.116(18)	0.90	2.26	159
N3	H732	O98	3.062(17)	0.90	2.26	149
N4	H741	O98 ^v	2.964(16)	0.90	2.12	155
N4	H742	O918	3.039(15)	0.90	2.26	145

Symmetrieschlüssel: ⁱ 2 - x, 0.5 + y, 1 - z; ⁱⁱ 1 - x, 0.5 + y, 1 - z; ⁱⁱⁱ -1 + x, y, z; ^{iv} 1 - x, -0.5 + y, 1 - z; ^v 1 + x, y, z.

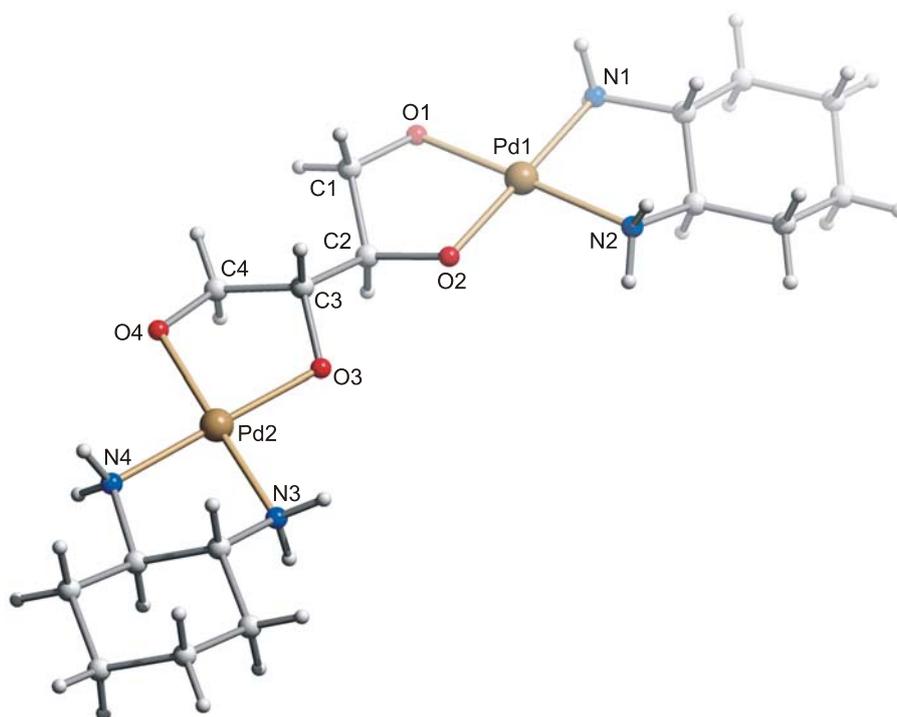


Abb. 2.2.5: SCHAKAL-Darstellung von **3a** in der Kristallstruktur [$\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2(\text{D-Thre1,2;3,4H}_4)] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**3a** · 6 H₂O). Abstände (Å): Pd1-O1 2.010(8), Pd1-O2 1.995(8), Pd1-N1 2.049(9), Pd1-N2 2.040(11), Pd2-O3 1.997(8), Pd2-O4 1.992(8), Pd2-N3 2.061(11), Pd2-N4 2.029(9); Bindungswinkel (°): O1-Pd1-O2 84.8(3), N1-Pd1-N2 84.2(4), O1-Pd1-N1 96.3(4), O2-Pd1-N2 94.7(4), O3-Pd2-O4 85.5(3), N3-Pd2-N4 83.4(4), O3-Pd2-N3 96.3(4), O4-Pd2-N4 95.0(3); Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2 48.7(14), O3-C3-C4-O4 50.1(14).

Tab. 2.1.4: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **3a** · 6 H₂O. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N1	H711	O4 ⁱ	2.842(13)	0.90	2.00	154
N1	H721	O91 ⁱⁱ	2.822(15)	0.90	1.93	169
N2	H712	O93 ⁱⁱⁱ	3.006(15)	0.90	2.12	165
N2	H722	O93	2.994(15)	0.90	2.22	144
N3	H713	O92 ^{iv}	3.245(19)	0.90	2.40	157
N3	H713	O96 ^v	3.154(16)	0.90	2.59	121
N3	H723	O92	3.129(18)	0.90	2.36	144
N4	H714	O1 ^{vi}	2.877(12)	0.90	1.99	167
N4	H724	O91 ^{iv}	2.821(14)	0.90	1.93	171

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, -0.5 + y, 0.5 - z; ⁱⁱ 2 - x, -0.5 + y, 0.5 - z; ⁱⁱⁱ 1 + x, y, z; ^{iv} -1 + x, y, z; ^v 0.5 + x, 1.5 - y, 1 - z; ^{vi} 1 - x, 0.5 + y, 0.5 - z.

2.2.2 Anhydroerythrit

Reaktion von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] mit dem cyclischen Polyol Anhydroerythrit führt quantitativ zur Bildung des Komplexes [Pd(*R,R*-chxn)(AnEryt2,3H₂)] **4** mit einer Koordination von Palladium an O2/O3. Für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome C2 und C3 findet man deutliche koordinationsinduzierte chemische Verschiebungen von bis zu 12.5 ppm zu tieferem Feld, die eine Koordination belegen.

Aus 2:1-Umsetzungen von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] mit Anhydroerythrit konnten durch Sättigung mit Aceton und anschließender Aceton-Eindiffusion innerhalb von vier Tagen Kristalle des Komplexes **4** erhalten werden. Abbildung 2.2.6 zeigt die ORTEP-Darstellung von **4** in der Kristallstruktur [Pd(*R,R*-chxn)(AnEryt2,3H₂)] · 6 H₂O (**4** · 6 H₂O) mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln.

Der Anhydroerythrit-Ring nimmt in **4** · 6 H₂O eine Konformation nahe an *E*_{C2} an. Die O2-Pd-O3- und N1-Pd-N2-Winkel (85.25(10)° bzw. 82.97(12)°) sind durch die Ausbildung der Chelat-Fünfringe leicht gestaucht, so dass eine etwas verzerrte quadratisch-planare Koordination von Palladium(II) resultiert. Für die Pd-N- und Pd-O-Bindungslängen werden Werte von $\bar{d}_{\text{PdN}} = 2.043 \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{\text{PdO}} = 2.004 \text{ \AA}$ gefunden.

Tab. 2.2.3: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung (δ/ppm) von Anhydroerythrit in $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{AnEryt-2,3H}_2)]$ **4** und von freiem Anhydroerythrit in D_2O .^{a)} Als Vergleich zu unkoordiniertem Anhydroerythrit sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Polyol}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt. Die Zuordnung erfolgte über ein DEPT-135-Spektrum.

		C1/C4	C2/C3
Anhydroerythrit	δ	72.3	71.8
4	δ	73.5/74.0 ^{b)}	84.2/84.3 ^{b)}
	$\Delta\delta$	1.2/1.7	12.4/12.5

^{a)} Referenz CH_3OH (Kapillare), $\delta = 50.2$ ppm, ^{b)} Unterscheidung nicht möglich.

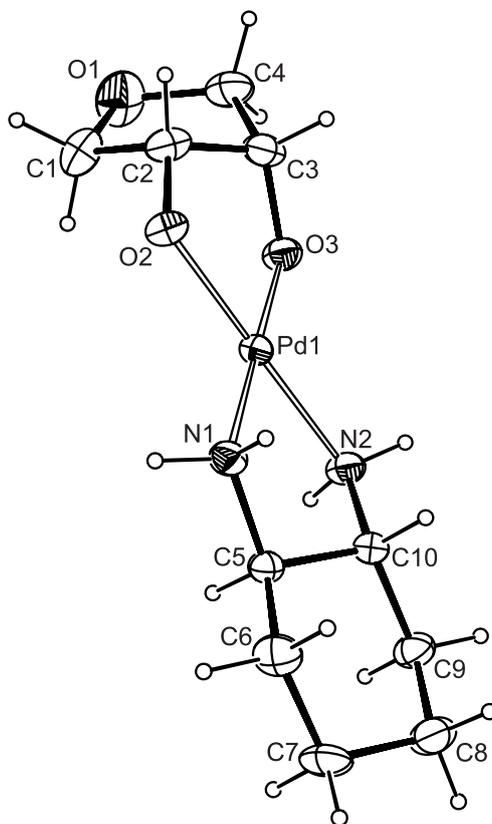


Abb. 2.2.6: ORTEP-Darstellung von **4** in der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{AnEryt2,3H}_2)] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA): Pd-O2 2.006(2), Pd-O3 2.001(2), Pd-N1 2.051(3), Pd-N2 2.034(2); Bindungswinkel ($^\circ$): O2-Pd-O3 85.25(10), N1-Pd-N2 82.97(12), O2-Pd-N1 96.27(11), O3-Pd-N2 95.52(11); Torsionswinkel ($^\circ$): O2-C2-C3-O3 42.9(4); Faltungswinkel^[45] für den Fünfring O1-C1-C2-C3-C4: $Q = 0.380(4)$ \AA , $\varphi = 260.9(7)^\circ$; Pseudorotationsparameter^[46] für den Fünfring O1-C1-C2-C3-C4: $P = 350.4(4)^\circ$, $\tau = 39.0(3)^\circ$.

Die Qualität der röntgenographischen Messdaten für $4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ reicht nicht aus, um die Wasserstoffatomlagen an den Kristallwassermolekülen zu bestimmen. Aus diesem Grund ist kein vollständiges Wasserstoffbrückenbindungssystem angegeben. Eine Aufstellung der bestimmbareren Wasserstoffbrückenbindungen in $4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ist in Tabelle 2.2.4 gegeben.

Tab. 2.2.4: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N1	H711	O94 ⁱ	2.968(4)	0.90	2.08	170
N1	H712	O95 ⁱ	3.091(4)	0.90	2.30	146
N2	H721	O93	2.926(4)	0.90	2.03	175
N2	H722	O96	3.040(4)	0.90	2.26	145

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1.5 - x, 2 - y, -0.5 + z$.

2.3 *Pd(R,R-chxn)-Komplexe mit Methyl-glycopyranosiden*

2.3.1 Allgemeines und NMR-spektroskopische Zusammenhänge für Pyranoseliganden

Methyl-glycopyranoside haben durch ihre Methylierung an O1 nicht nur den Vorteil, dass sie im Vergleich zu ungeschützten Monosacchariden nicht mehr reduzierend wirken, ihr Komplexierungsverhalten mit dem Pd(*R,R*-chxn)-Fragment stellt auch eine wichtige Grundlage für das Verständnis von Pd(*R,R*-chxn)/Disaccharid-Komplexen dar. Darüber hinaus zeigen Untersuchungen an Methyl-pyranosiden, inwieweit Methylierung in α - oder β -Position die Komplexbildung beeinflusst.

Aufgrund der relativ langen Redoxbeständigkeit (bei 4 °C bis zu drei Monaten) von Pd(*R,R*-chxn)/Methylglycopyranosid-Komplexen ist eine Koordinations-, Konfigurations- und Konformationsaufklärung der gebildeten Komplexe in Lösung durch die Messung von ^1H -, ^{13}C -, COSY-, TOCSY-, HMBC- und HMQC-NMR-Spektren unproblematisch.

Nachfolgend sind wichtige NMR-spektroskopische Zusammenhänge, auf die sich die Konformationsbetrachtungen der Komplexe in Lösung beziehen, zusammengestellt:

1. $^3J_{\text{H,H}}$, *Berechnung*: Die Größe der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante in einem H-C-C-H-Fragment spiegelt den Torsionswinkel θ wieder. Dieser Zusammenhang wird durch die Karplus-Beziehung^[47] mit der Gleichung $^3J_{\text{H,H}} = A \cos^2\theta - B \cos\theta + C$ gegeben, wobei A, B und C von den Substituenten an den Kohlenstoffatomen abhängen. Ein verbesserter Ansatz zur Berechnung von *vicinalen* H,H-Kopplungskonstanten von Haasnoot *et al.*^[48] berücksichtigt nicht nur die Elektronegativität der Substituenten, sondern auch die Stellung dieser zu den koppelnden Protonen. Aus diesem Grund, beziehen sich die in dieser Arbeit berechneten H,H-Kopplungskonstanten auf die in der Literatur beschriebene Gleichung von Haasnoot *et al.*^[48]
2. $^3J_{\text{H,H}}$, *positiver-gauche-Effekt*:^[48] Steht ein elektronegativer Substituent *gauche* zu einer $^3J_{\text{H,H}}$ -*gauche*-Kopplung, so wird diese erhöht (Abbildung 2.3.1).
3. $^3J_{\text{H,H}}$, *antiperiplanarer-Effekt (Boothsche-Regel)*:^[48, 49] Ein elektronegativer Substituent erniedrigt die $^3J_{\text{H,H}}$ -*gauche*-Kopplungskonstante, wenn er antiperiplanar zu den koppelnden H-Atomen steht (Abbildung 2.3.1).
4. $^1J_{\text{C,H}}$, *Bindungslängenabhängigkeit*:^[49, 50] Die Größe der $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstante wird im wesentlichen durch die Länge der Bindung bestimmt. Je kürzer die Bindung (größerer s-Charakter), desto größer ist die resultierende $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstante. Nach der Regel

von *Badger*^[51] ist eine axiale C-H-Bindung länger als eine entsprechende äquatoriale C-H-Bindung. Zur Unterscheidung von α - und β -Aldopyranose wurde gezeigt, dass ein anomeres H-Atom in äquatorialer Stellung (α -Anomer der D-Reihe) eine um 10 Hz größere $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstante hervorruft als das entsprechende H-Atom in axialer Position (β -Anomer der D-Reihe).

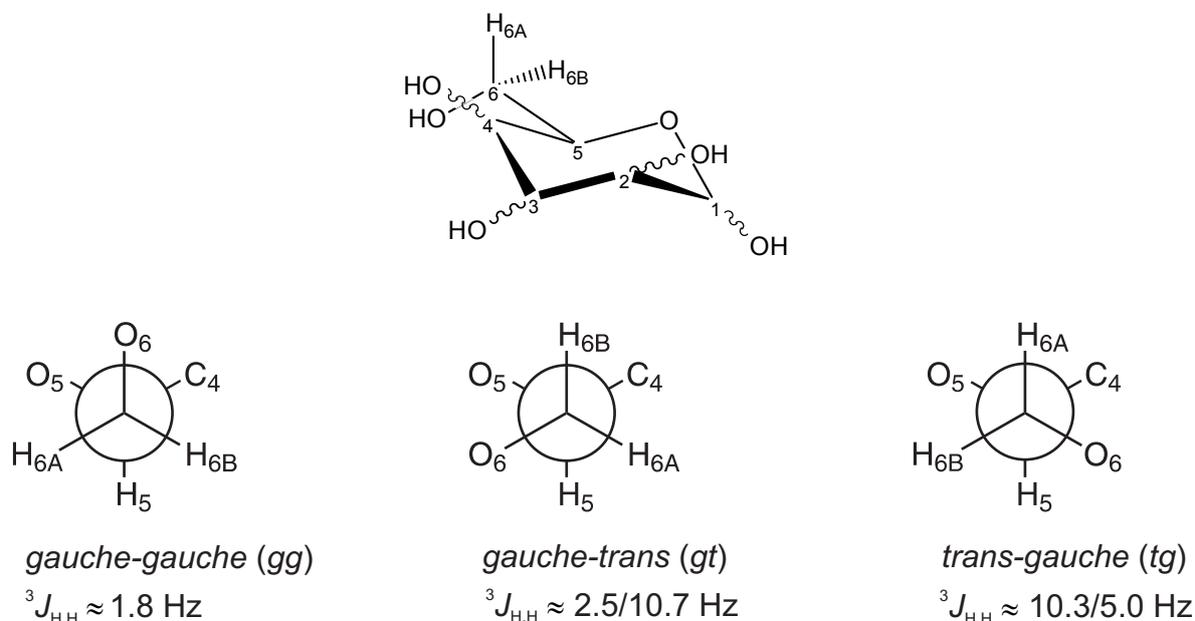


Abb. 2.3.1: Newman-Projektion der drei gestaffelten Rotamere entlang der C5-C6-Bindung einer Aldohexopyranose. Die Werte der $^3J_{H,H}$ -*gauche*-Kopplungskonstanten, zeigen den Einfluss des antiperiplanaren-Effekts (*gg*, *gt*) und des positiven-*gauche*-Effekts (*tg*).

2.3.2 Methyl- β -D-xylopyranosid

Reaktion von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Methyl- β -D-xylopyranosid führt zu zwei verschiedenen Komplexen in Lösung. Bei einem molaren Reaktionsverhältnis von 2:1 entsteht zu 56 % der Komplex $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xyl}p_{2,3\text{H}_2})]$ **5a** und zu 44 % der Komplex $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xyl}p_{3,4\text{H}_2})]$ **5b**. Damit wird die Koordination an den acideren Hydroxygruppen mit den O-Atomen O2/O3 leicht bevorzugt. Das Koordinationsmuster in beiden Komplexen ist in Abbildung 2.3.2 veranschaulicht. Die in Tabelle 2.3.1 zusammengefassten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von Methyl- β -D-xylopyranosid in **5a** und **5b** im Vergleich zu den ^{13}C -NMR-Daten von freiem Methyl- β -D-xylopyranosid^[52]

belegen die jeweilige Koordination durch das Auftreten von charakteristischen CIS-Werten von 8.3 bzw. 9.1 ppm an C2/C3 bzw. C3/C4.

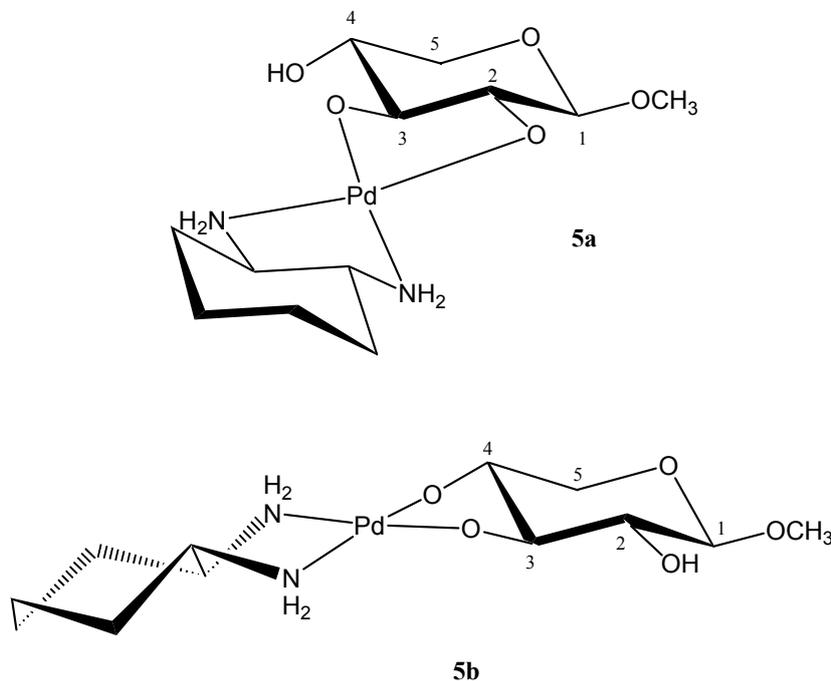


Abb. 2.3.2: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}2,3\text{H}_2)]$ **5a** und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}3,4\text{H}_2)]$ **5b**.

Tab. 2.3.1: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von Methyl- β -D-xylopyranosid in $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}2,3\text{H}_2)]$ **5a**, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}3,4\text{H}_2)]$ **5b** und von freiem Methyl- β -D-xylopyranosid^[52] in D_2O . Als Vergleich zu unkoordiniertem Methyl- β -D-xylopyranosid sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Polyol}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	OCH ₃
Me- β -D-Xylp	δ	104.8	73.9	76.7	70.1	66.0	57.8
5a	δ	105.6	82.2	85.8	71.2	66.2	57.2
	$\Delta\delta$	0.8	8.3	9.1	1.1	0.2	-0.6
5b	δ	104.9	74.7	85.8	79.2	65.4	57.6
	$\Delta\delta$	0.1	0.8	9.1	9.1	-0.6	-0.2

Aufgrund der nahezu 100 %igen Stabilisierung der $^4\text{C}_1$ -Konformation des freien Methyl- β -D-xylopyranosids erwartet man auch nach Komplexierung des $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})$ -Fragments keine Änderung dieser Konformation. Bestätigt wird diese Annahme durch die in der Röntgenstruktur $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}2,3\text{H}_2)] \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (**5a** $\cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$) gefundene Konformation von **5a** (Abbildung 2.3.3). Kristalle von **5a** $\cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ wurden durch Sättigung

der Reaktionslösung mit Aceton und zusätzlicher Eindiffusion von Aceton über einen Zeitraum von drei Wochen erhalten. **5a** · 2.5 H₂O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2 mit einer Formeleinheit pro asymmetrischer Einheit.

Die Pd-O- und Pd-N-Abstände sind mit $\bar{d}_{\text{PdO}} = 2.017 \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{\text{PdN}} = 2.031 \text{ \AA}$ annähernd gleich groß. Aufgrund der Chelatbrücken werden für die N-Pd-N- und O-Pd-O-Winkel, abweichend vom idalen 90°-Winkel, um bis zu 6.9° spitzere Winkel gefunden. Für den Torsionswinkel O2-C2-C3-O3 erhält man mit 55.3(4)° einen für eine *trans*-Diolato-Gruppe typischen Wert, wie man ihn in vergleichbaren Strukturen von Pd(en)/Monosaccharid-Komplexen findet.^[42, 53, 54]

5a · 2.5 H₂O verfügt über ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem, welches im Kristall zur Ausbildung von Schichten in [010] führt. Ein Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem in **5a** · 2.5 H₂O ist in Abbildung 2.3.4 gezeigt. Darüber hinaus gibt Tabelle 2.3.2 eine Aufstellung der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen.

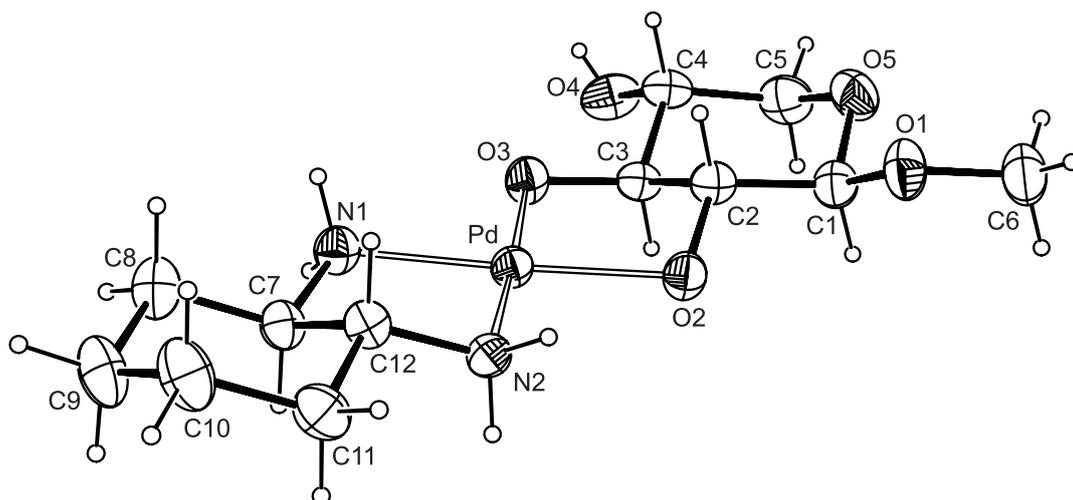


Abb. 2.3.3: ORTEP-Darstellung von **5a** in der Kristallstruktur [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -D-Xylp2,3H₂)] · 2.5 H₂O (**5a** · 2.5 H₂O). Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å): Pd-O2 2.014(2), Pd-O3 2.019(3), Pd-N1 2.042(3), Pd-N2 2.020(3); Bindungswinkel (°): O2-Pd-O3 85.49(9), N1-Pd-N2 83.10(11), O2-Pd-N1 176.93(12), O2-Pd-N2 96.72(10), O3-Pd-N1 94.60(10), O3-Pd-N2 177.00(10); Torsionswinkel (°): O2-C2-C3-O3 55.3(4), N1-C7-C12-N2 52.1(3), H1-C1-C2-H2 174.6(4), H2-C2-C3-H3 -178.7(3), H3-C3-C4-H4 177.4(3), H4-C4-C5-H5A -178.3(4), H4-C4-C5-H5B -60.5(5); Faltungsparameter^[45] für den Pyranosering C1-C2-C3-C4-C5-O5: $Q = 0.579(4) \text{ \AA}$, $\theta = 2.4(4)^\circ$.

Tab. 2.3.2: Abstände (Å) und Winkel in (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **5a** · 2.5 H₂O. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N1	H711	O93 ⁱ	2.961(5)	0.90	2.18	145
N1	H712	O3 ⁱⁱ	3.406(4)	0.90	2.56	158
N2	H721	O92 ⁱⁱⁱ	2.853(5)	0.90	1.98	164
N2	H722	O91 ^{iv}	2.974(4)	0.90	2.12	159
O4	H841	O2 ^v	2.808(3)	0.73(5)	2.09(5)	171(6)
O91	H911	O93 ⁱ	2.777(5)	0.69(3)	2.10(3)	168(4)
O91	H912	O3	2.699(4)	0.69(4)	2.01(4)	175(4)
O92	H921	O3 ^{vi}	2.660(5)	0.70(5)	1.98(5)	164(5)
O93	H931	O91	2.689(4)	0.70(4)	1.99(4)	175(4)
O93	H932	O2 ^v	3.012(5)	0.70(4)	2.39(4)	150(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ 0.5 - x, 0.5 + y, 1 - z; ⁱⁱ 1 - x, y, 1 - z; ⁱⁱⁱ 0.5 + x, 0.5 + y, z; ^{iv} x, 1 + y, z; ^v x, -1 + y, z; ^{vi} -0.5 + x, 0.5 + y, z.

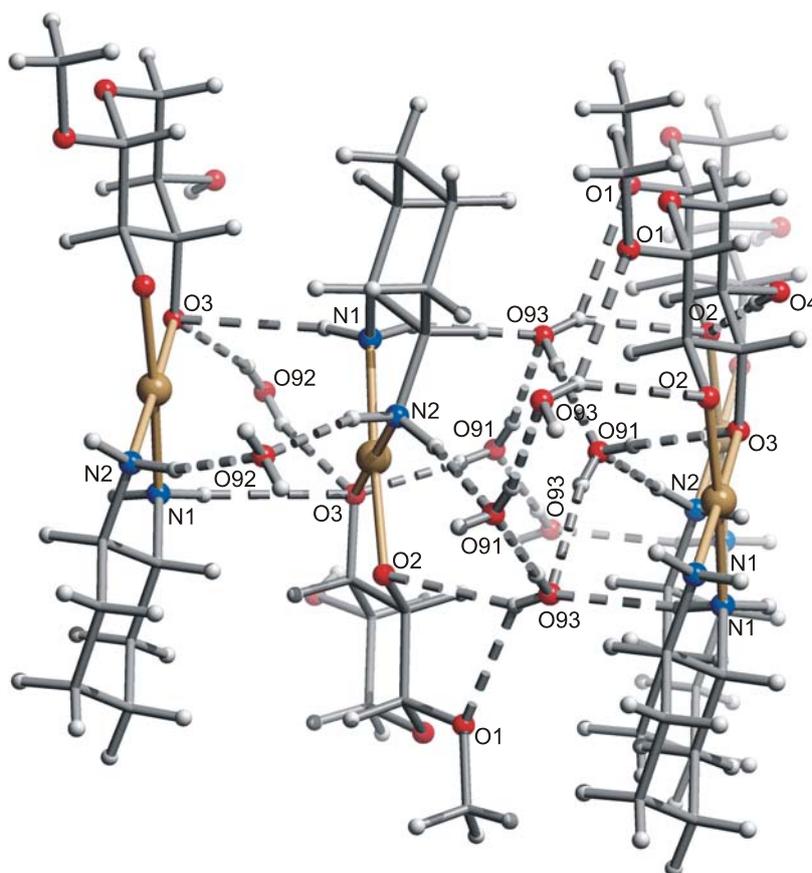


Abb. 2.3.4: Wasserstoffbrückenbindungssystem in der Kristallstruktur **5a** · 2.5 H₂O.

Konformation in Lösung

Betrachtet man die gemessenen $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten in **5a** und **5b** (Tabelle 2.3.3), so bestätigt sich auch in Lösung das Beibehalten der stabilen 4C_1 -Konformation von Methyl- β -D-xylopyranosid. Auffallend ist jedoch, dass sich in beiden Komplexen die Werte für die $^3J_{\text{H}_2,\text{H}_3}$ -, $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4}$ -, $^3J_{\text{H}_4,\text{H}_5\text{A}}$ -Kopplungskonstanten gegenüber freiem Methyl- β -D-xylopyranosid stark vergrößern. Durch die Komplexierung des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments scheinen sich somit die H-C-C-H-Torsionswinkel zwischen H2/H3, H3/H4 und H4/H5A zu vergrößern und Werte nah an 180° anzunehmen.

Tab. 2.3.3: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerderivatprotonen in den Komplexen [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -D-Xylp2,3H₋₂)] **5a**, [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -D-Xylp3,4H₋₂)] **5b** und im freien Methyl- β -D-xylopyranosid.^[55] Bei den fett gedruckten Werten handelt es sich um wesentliche Änderungen gegenüber dem freien Zuckerderivat.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5\text{A}}$	$^3J_{4,5\text{B}}$	$^2J_{5\text{A},5\text{B}}$
Me- β -D-Xylp	7.8	7.8	7.8	8.0	5.3	-11.3
5a	7.7	9.3	10.4	10.2	5.2	-11.3
5b	7.4	9.3	9.1	–	4.7	-11.0

2.3.3 Methyl- α - und Methyl- β -D-glucopyranosid

Substitution des äquatorial stehenden H-Atoms H5B in den Methyl-D-xylopyranosiden gegen eine CH₂OH-Gruppe führt zu den entsprechenden Methyl-D-glucopyranosiden.

Bei der Reaktion von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] mit Methyl- α - bzw. Methyl- β -D-glucopyranosid erhält man jeweils zwei Hauptprodukte, bei denen es sich um die Komplexe [Pd(*R,R*-chxn)(Me-D-Glcp3,4H₋₂)] **6a** (α -Anomer)/**7a** (β -Anomer) und [Pd(*R,R*-chxn)(Me-D-Glcp2,3H₋₂)] **6b** (α -Anomer)/**7b** (β -Anomer) handelt. Im Gegensatz zur Umsetzung mit Methyl- β -D-xylopyranosid werden hier die Komplexe **6a** und **7a** mit einer Koordination von Palladium an O3/O4 bevorzugt gebildet. So führt eine 2:1-Umsetzung von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] mit Methyl- α -D-glucopyranosid zur Bildung von 56.2 % **6a** und 33.9 % **6b**. Bei der entsprechenden Umsetzung des β -Anomeren erhält man zu 52.5 % **7a** und zu 34.4 % **7b**. Wie die ¹³C-NMR-Daten in den Tabellen 2.3.4 und 2.3.5 zeigen, kann die jeweilige Koordination der entstehenden Komplexe durch das Auftreten von charakteristischen CIS-Werten für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome bestimmt werden.

Zusätzlich zu den zwei Hauptkomplexen beobachtet man in beiden Fällen die Bildung eines Nebenprodukts zu 9.9 % und 13.1 % für das α - und β -Anomer. Im Falle der Reaktion mit Methyl- β -D-glucopyranosid konnte es eindeutig zugeordnet werden. Es handelt sich hierbei um den Komplex $[\{Pd(R,R\text{-chxn})\}_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp2,3;4,6H}_4)]$ **7c**. Zu einem sehr geringen Anteil gelingt somit auch die Koordination von Palladium(II) über einen Chelat-Sechsring. Auffällig ist allerdings der verringerte CIS-Wert von 4.9 ppm für das C-Atom C6 (Tabelle 2.3.5). Abbildung 2.3.5 veranschaulicht die Koordination in den Komplexen **6a** bis **7c**.

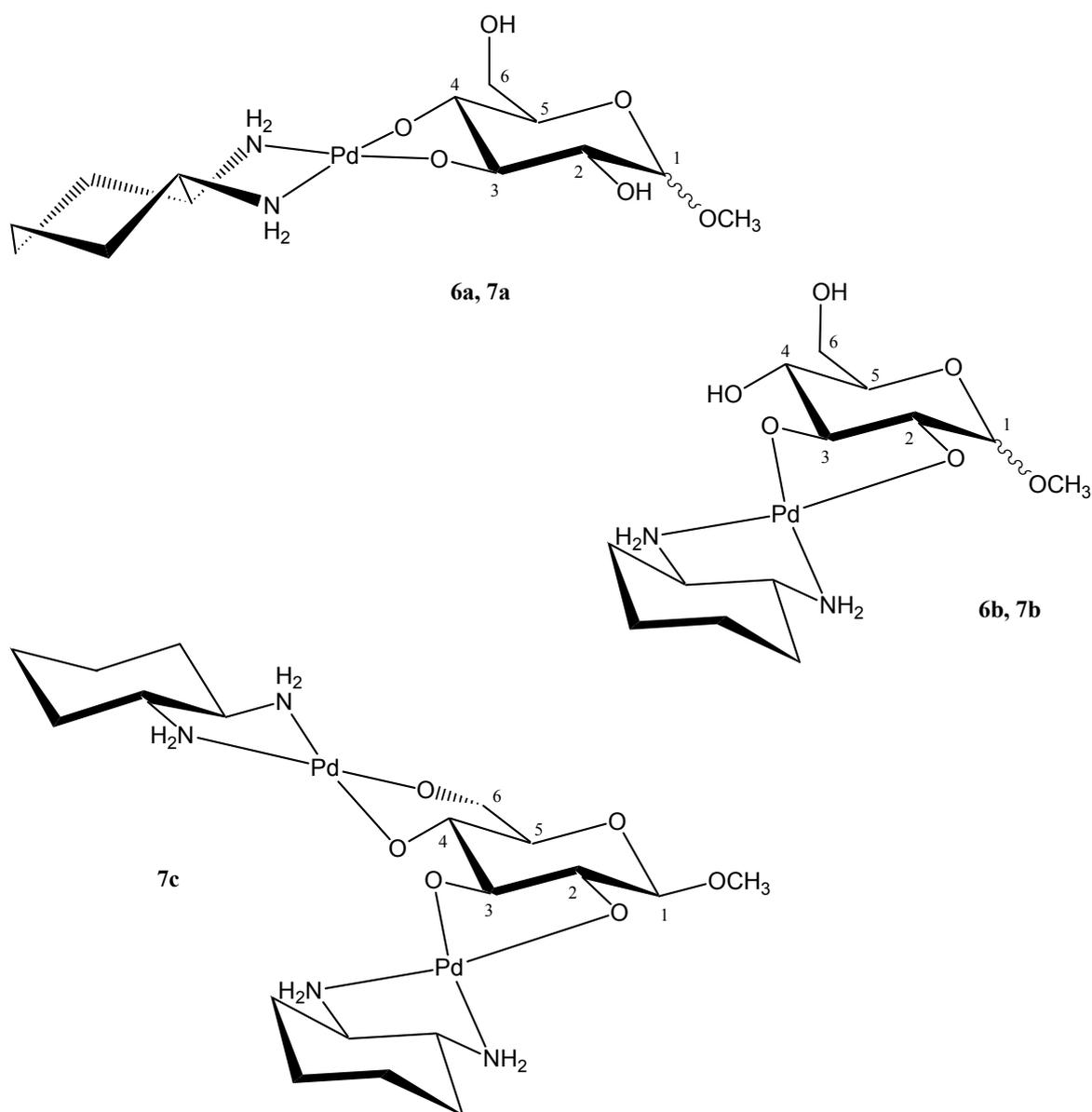


Abb. 2.3.5: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[Pd(R,R\text{-chxn})(\text{Me-D-Glcp3,4H}_2)]$ **6a/7a**, $[Pd(R,R\text{-chxn})(\text{Me-D-Glcp2,3H}_2)]$ **6b/7b** und $[\{Pd(R,R\text{-chxn})\}_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp2,3;4,6H}_4)]$ **7c**.

Tab. 2.3.4: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von Methyl- α -D-glucopyranosid in $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp3,4H}_{-2})]$ **6a**,^{a)} $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp2,3H}_{-2})]$ **6b**^{a)} und von freiem Methyl- α -D-glucopyranosid^[56] in H_2O . Als Vergleich zu unkoordiniertem Methyl- α -D-glucopyranosid sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Me-}\alpha\text{-D-Glcp}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OCH ₃
Me- α -D-Glcp	δ	100.0	72.2	74.1	70.6	72.5	61.6	55.9
6a	δ	99.9	73.9	82.5	79.6	74.3	61.4	55.4
	$\Delta\delta$	-0.1	1.7	8.4	9.0	1.8	-0.2	-0.5
6b	δ	100.9	81.5	81.7	72.1	72.6	60.9	55.5
	$\Delta\delta$	0.9	9.3	7.6	1.5	0.1	-0.7	-0.4

^{a)} Referenz: C_6D_6 (Kapillare), $\delta = 128.0$ ppm.

Tab. 2.3.5: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von Me- β -D-glucopyranosid in $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3,4H}_{-2})]$ **7a**,^{a)} $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp2,3H}_{-2})]$ **7b**,^{a)} $[\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp-2,3;4,6H}_{-4})]$ **7c**^{a)} und von freiem Methyl- β -D-glucopyranosid^[56] in H_2O . Als Vergleich zu unkoordiniertem Methyl- β -D-glucopyranosid sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OCH ₃
Me- β -D-Glcp	δ	103.9	74.1	76.8	70.6	76.8	61.8	58.1
7a	δ	104.7	75.3	86.1	79.9	76.8	61.7	57.8
	$\Delta\delta$	0.8	1.2	9.3	9.3	0.0	-0.1	-0.3
7b	δ	104.7	82.5	85.8	71.9	77.5	61.2	57.5
	$\Delta\delta$	0.8	8.4	9.0	1.3	0.7	-0.6	-0.6
7c	δ	104.8	82.7	86.6	79.3 ^{b)}	79.1 ^{b)}	66.7	57.3
	$\Delta\delta$	0.9	8.6	9.8	8.7	2.3	4.9	-0.8

^{a)} Referenz: C_6D_6 (Kapillare), $\delta = 128.0$ ppm, ^{b)} Werte für C4 und C5 in **7c** können möglicherweise vertauscht sein.

Im Falle der Umsetzung mit Methyl- β -D-glucopyranosid, konnten durch Sättigung obiger Reaktionslösung mit Aceton und anschließender Eindiffusion von Aceton Kristalle des Komplexes **7a** erhalten werden. Abbildung 2.3.6 zeigt die ORTEP-Darstellung von **7a** in der Röntgenstruktur $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3,4H}_{-2})] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**7a** \cdot $9 \text{H}_2\text{O}$). **7a** \cdot $9 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2 mit einer Formeleinheit pro asymmetrischer Einheit.

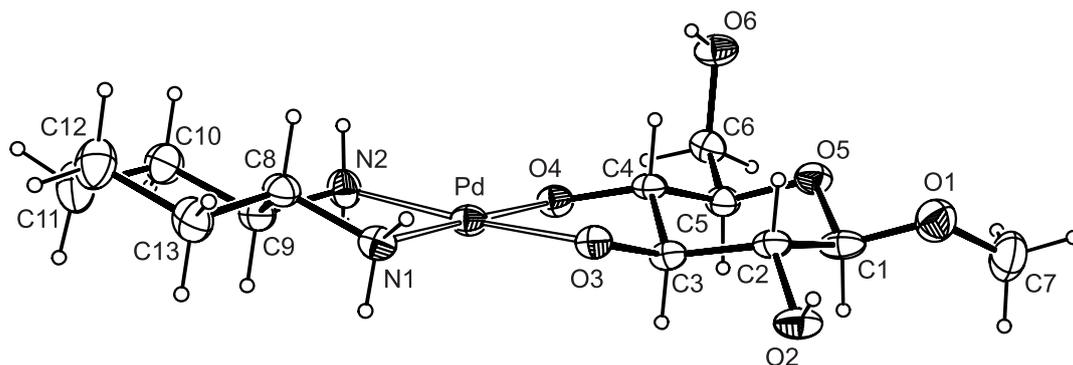


Abb. 2.3.6: ORTEP-Darstellung von **7a** in der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3,4H}_2)] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**7a** · 9 H₂O). Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å): Pd-O3 2.005(3), Pd-O4 2.025(4), Pd-N1 2.008(4), Pd-N2 2.036(4); Bindungswinkel (°): O3-Pd-O4 85.88(14), N1-Pd-N2 83.62(15), O3-Pd-N1 93.90(15), O3-Pd-N2 174.66(15), O4-Pd-N2 96.66(15), O4-Pd-N1 179.16(15); Torsionswinkel (°): O3-C3-C4-O4 -56.0(5), N1-C8-C9-N2 -54.0(4), H1-C1-O1-C7 35.7(5); Faltungsparameter^[45] für den Pyranosering C1-C2-C3-C4-C5-O5: $Q = 0.595(5)$ Å, $\theta = 9.1(5)^\circ$, $\varphi = 304(3)^\circ$.

Die energetisch günstige ⁴C₁-Konformation von freiem Methyl-β-D-glucopyranosid ist auch nach Koordination des Pd(R,R-chxn)-Fragments beibehalten. Palladium(II) ist annähernd quadratisch-planar koordiniert. Die O3-Pd-O4- und N1-Pd-N2-Bindungswinkel sind mit 85.88(14)° und 83.62(15)° kleiner als ihre angrenzenden O3-Pd-N1- und O4-Pd-N2-Bindungswinkel mit 93.90(15)° bzw. 96.66(15)°. Bei den Pd-O- und Pd-N-Bindungslängen ist auffallend, dass die beiden Bindungen Pd-O3 und Pd-N1 mit 2.005(3) Å bzw. 2.008(4) Å etwas kleiner sind als ihre benachbarten Bindungen Pd-O4 und Pd-N2 mit 2.025(4) Å bzw. 2.036(4) Å. Der Torsionswinkel O3-C3-C4-O4, hat einen für die *trans*-Dialatogruppe typischen absoluten Wert von 54.0(4)°.

Die Qualität der kristallographischen Daten für **7a** · 9 H₂O ist zu gering, um die Wasserstoffatomlagen der Kristallwassermoleküle zuzuordnen. Aus diesem Grund ist kein vollständiges Wasserstoffbrückenbindungssystem angegeben. Eine Aufstellung der bestimm- baren Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.3.6 gegeben.

Konformation in Lösung

Die Konformation der Komplexe in Lösung konnte für die Methyl-β-D-glucopyranosid-Komplexe **7a** und **7b** bestimmt werden. Für **7c** war die Ermittlung der Kopplungskonstanten aufgrund von starken Überlagerungen und zu geringen Peakintensitäten nicht möglich. Die ermittelten ³J_{H,H}- und ²J_{H,H}-Kopplungskonstanten in **7a** und **7b** (Tabelle 2.3.7) zeigen deutlich, dass in beiden Komplexen Methyl-β-D-glucopyranosid in der ⁴C₁-Konformation vorliegt.

Betrachtet man die ${}^3J_{5,6A}$ - und ${}^3J_{5,6B}$ -Kopplungskonstanten, so wird im Komplex **7a** eine Rotation der exocyclischen CH₂OH-Gruppe festgestellt. Während im freien Methyl-β-D-glucopyranosid und in **7b** die H-Atome H6A und H6B *gauche-trans* (gt) zu H5 stehen, so sind sie im Komplex **7a** *gauche-gauche* (gg) zu einander. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der oben beschriebenen Röntgenstruktur **7a** · 9 H₂O. Abbildung 2.3.7 verdeutlicht die Konformation der Hydroxymethyl-Gruppe.

Tab. 2.3.6: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **7a** · 9 H₂O. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O6	H6	O4 ⁱ	2.655(5)	0.70(6)	1.97(6)	165(7)
N1	H711	O2 ⁱⁱ	3.012(5)	0.92	2.12	164
N1	H712	O94 ⁱ	2.961(5)	0.92	2.09	157
N2	H721	O5 ⁱ	3.201(5)	0.92	2.30	165
N2	H722	O99	3.170(7)	0.92	2.37	146
O2	H821	O96 ⁱⁱⁱ	2.723(6)	0.75(6)	1.98(6)	176(6)
O94	H941	O95 ^{iv}	2.782(5)	0.89(5)	1.89(5)	179(5)
O94	H942	O93	2.732(5)	0.89(5)	1.85(5)	170(5)

Symmetrieschlüssel: ⁱ -x, y, 1 - z; ⁱⁱ -x, y, -z; ⁱⁱⁱ -0.5 + x, -0.5 + y, z; ^{iv} x, y, 1 + z.

Tab. 2.3.7: ${}^3J_{H,H}$ - und ${}^2J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerderivatprotonen in den Komplexen [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Glcp3,4H₂)] **7a**, [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Glcp2,3H₂)] **7b** und im freien Methyl-β-D-glucopyranosid.^[57] Bei den fett gedruckten Werten handelt es sich um wesentliche Änderungen gegenüber dem freien Zuckerderivat.

	${}^3J_{1,2}$	${}^3J_{2,3}$	${}^3J_{3,4}$	${}^3J_{4,5}$	${}^3J_{5,6A}$	${}^3J_{5,6B}$	${}^2J_{6A,6B}$
Me-β-D-Glup	8.4	9.2	9.7	9.7	1.8	6.2	-12.3
7a	7.7	9.3	9.3	9.3	1.9	1.9	-12.1
7b	8.0	9.3	9.3	–	1.9	6.0	-12.1

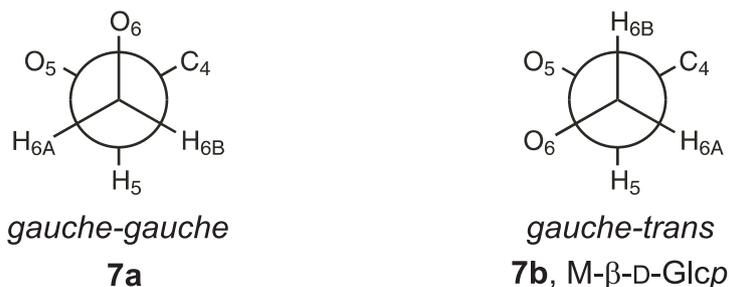


Abb. 2.3.7: Stellung der H-Atome H6A und H6B zu H5. Links *gauche-gauche*-Stellung im Komplex **7a**, rechts *gauche-trans*-Stellung im freien Methyl- β -D-glucopyranosid und im Komplex **7b**.

2.3.4 Methyl- β -L-arabinopyranosid

Die bevorzugte Konformation von Methyl- β -D-arabinopyranosid ist zu 90 % die 1C_4 -Form,^[52, 56] welche der 4C_1 -Konformation des Methyl- β -L-arabinopyranosids entspricht.

Eine 3:1-Umsetzung von $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Methyl- β -L-arabinopyranosid ergibt eine Reaktionslösung mit einem Hauptprodukt (85.7 %) und einem Nebenprodukt (14.3 %). Das Hauptprodukt stellt hierbei der Komplex $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-L-Arap3,4H}_2)]$ **8a** mit einer Koordination des $\text{Pd}(R,R\text{-chxn})$ -Fragments an O3/O4 des Zuckerderivats dar. Als Nebenprodukt wird der Komplex $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-L-Arap2,3H}_2)]$ **8b** mit Koordination an O2/O3 gebildet. Für beide Komplexe werden deutliche koordinationsinduzierte chemische Verschiebungen (Tabelle 2.3.8) von bis zu 10.4 ppm für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome erhalten. Zur Veranschaulichung der korrekten Zuordnung des Hauptkomplexes **8a** sind in den Abbildungen 2.3.8 und 2.3.9 die COSY- und HMQC-Spektren gezeigt. Wie noch weiter unten näher erläutert, liegt Methyl- β -L-arabinopyranosid in beiden Komplexen in der 4C_1 -Konformation vor. Abbildung 2.3.10 verdeutlicht die Koordination in **8a** und **8b**.

Die durch Sättigung obiger Reaktionslösung mit Aceton und Überschichtung mit *iso*-Propanol entstandenen Kristalle enthalten nicht das in Lösung vorliegende Hauptprodukt **8a**, sondern das Nebenprodukt **8b**. Eine Erklärung für diese Beobachtung kann nicht gegeben werden. Wie die Aufstellung der bestimmaren Wasserstoffbrückenbindungen in Tabelle 2.3.9 zeigt, ist keine Stabilisierung der Kristallstruktur durch Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung erkennbar. Abbildung 2.3.11 zeigt die ORTEP-Darstellung von **8b** in der Röntgenstruktur $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-L-Arap2,3H}_2)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**8b** \cdot 2 H_2O) mit den

wichtigsten Bindungslängen und -winkeln. **8b** · 2 H₂O kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einer Formeleinheit pro asymmetrischer Einheit.

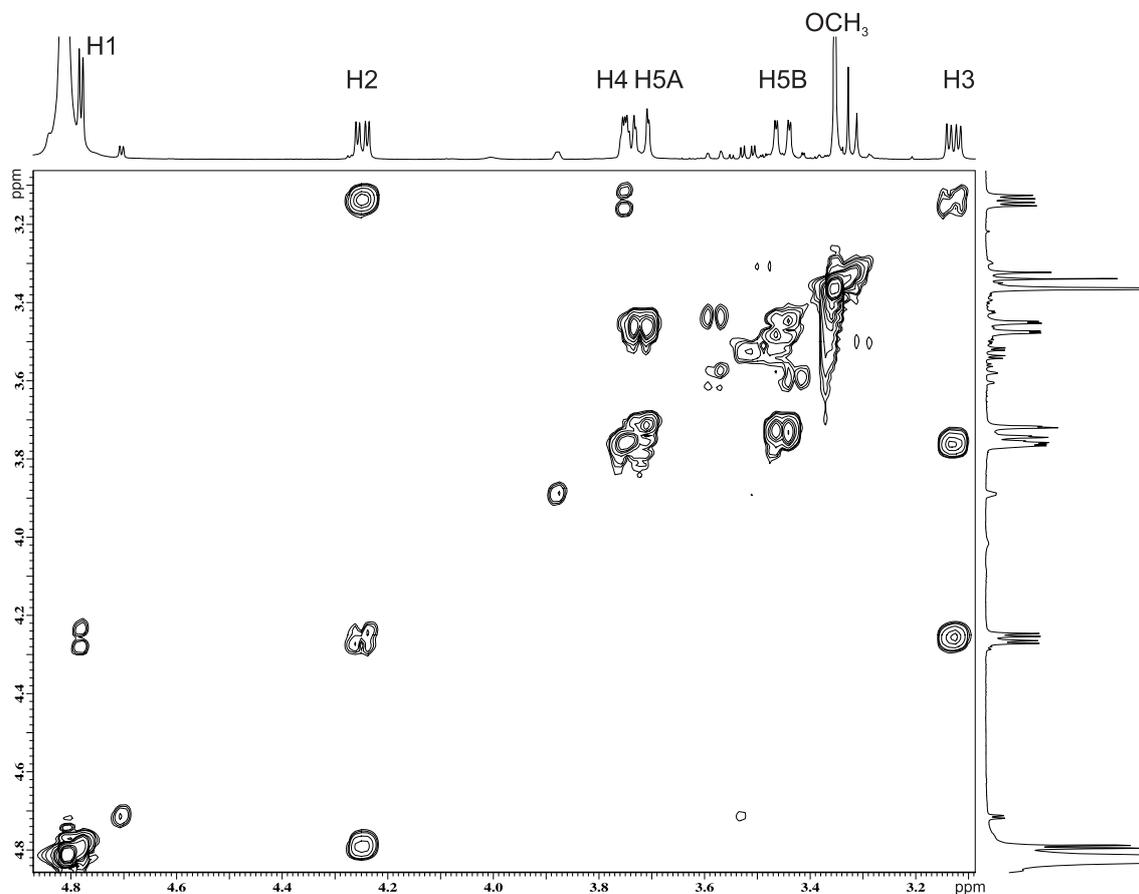


Abb. 2.3.8: Ausschnitt aus dem COSY-45-Spektrum einer 0.5 M Reaktionslösung der 3:1-Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OD})_2]$ mit Methyl- β -L-arabinopyranosid.

Tab. 2.3.8: ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen (δ /ppm) von Methyl- β -L-arabinopyranosid in $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-L-Arap3,4H}_2)]$ **8a**, $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-L-Arap2,3H}_2)]$ **8b** und von freiem Methyl- β -L-arabinopyranosid^{a)} in D₂O. Als Vergleich zu unkoordiniertem Methyl- β -L-arabinopyranosid sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Me-}\beta\text{-L-Arap}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	OCH ₃
Me- β -L-Arap	δ	100.1	69.0	69.1	68.3	62.7	55.4
8a	δ	100.8	71.8	78.4	78.7	62.6	55.6
	$\Delta\delta$	0.7	2.8	9.3	10.4	-0.1	0.2
8b	δ	102.0	77.8	76.4	71.5	63.2	55.4
	$\Delta\delta$	1.9	8.8	7.3	3.2	0.5	0.0

^{a)} Referenzwerte für Methyl- β -L-arabinopyranosid aus eigenen Messungen.

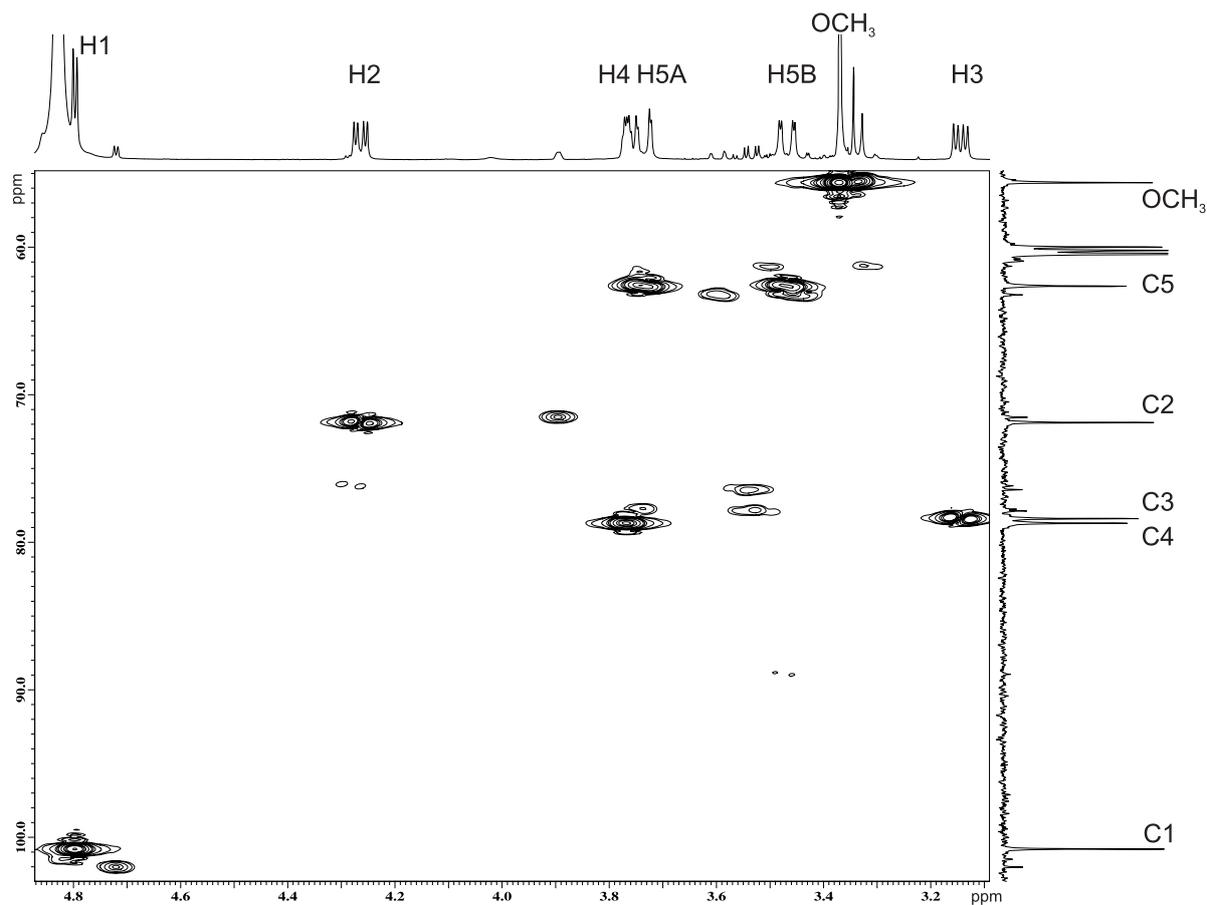


Abb. 2.3.9: Ausschnitt aus dem HMQC-Spektrum einer 0.5 M Reaktionslösung der 3:1-Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OD})_2]$ mit Methyl- β -L-arabinopyranosid.

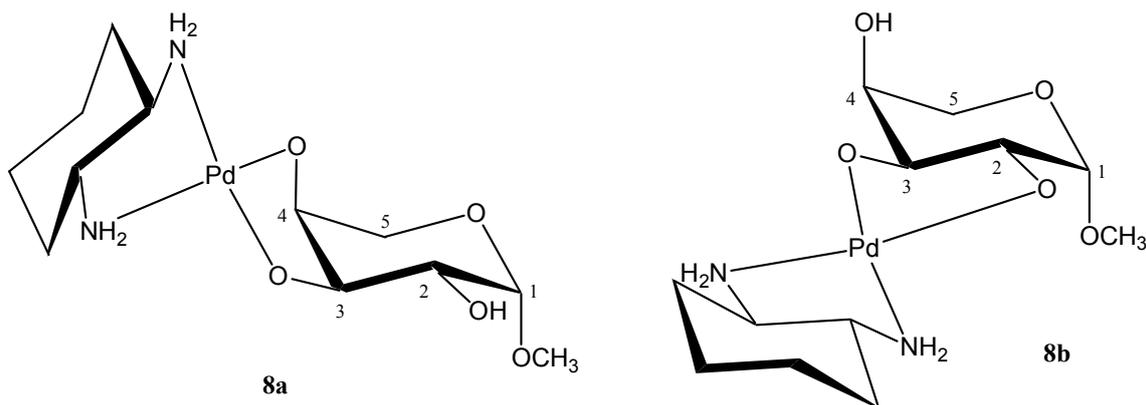


Abb. 2.3.10: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-L-Arap}_{3,4}\text{H}_{-2})]$ **8a** und $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-L-Arap}_{2,3}\text{H}_{-2})]$ **8b**.

Palladium(II) ist quadratisch-planar von Sauerstoff- und Stickstoffatomen in einem Abstand von $\bar{d}_{\text{PdO}} = 2.006 \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{\text{PdN}} = 2.033 \text{ \AA}$ koordiniert. Durch die Ausbildung der Chelat-Fünfringe sind die Winkel O2-Pd-O3 und N1-Pd-N2 leicht kleiner als die idealen 90° -

Winkel einer quadratisch-planaren Koordination. Die angrenzenden O2-Pd-N1- und O3-Pd-N2-Winkel sind somit leicht aufgeweitet. Der Torsionswinkel O2-C2-C3-O3 ist mit $52.5(5)^\circ$ für eine Koordination an einer *trans*-Diolatogruppe ungewöhnlich klein. Er stellt den kleinsten gefundenen O-C-C-O-Torsionswinkel in den untersuchten Pd(*R,R*-chxn)/Methylglycopyranosid-Komplexen dar.

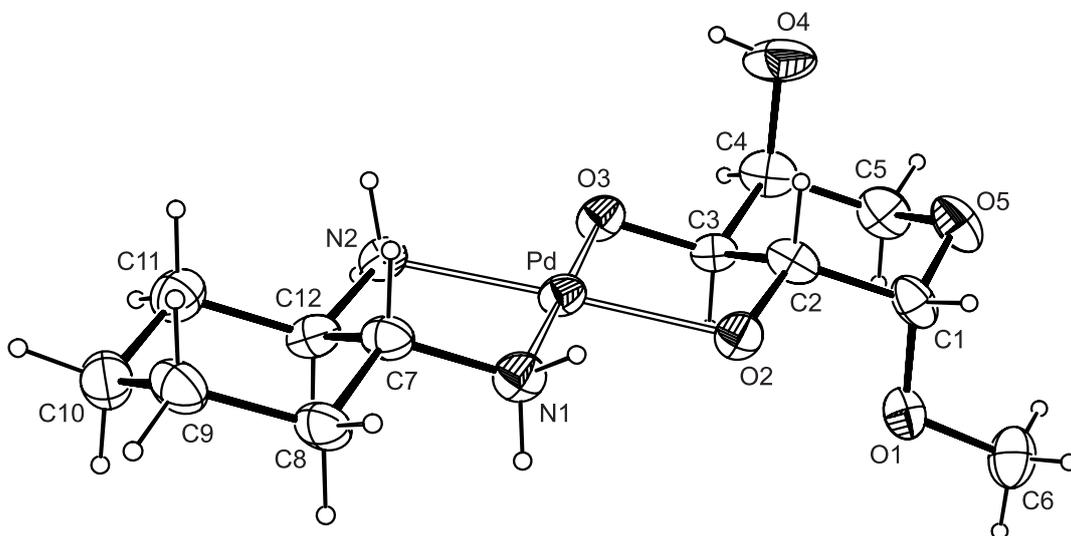


Abb. 2.3.11: ORTEP-Darstellung von **8b** in der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-L-Arap2,3H}_2)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**8b** · 2 H₂O). Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å): Pd-O2 2.005(3), Pd-O3 2.007(3), Pd-N1 2.036(4), Pd-N2 2.029(4); Bindungswinkel (°): O2-Pd-O3 86.10(13), N1-Pd-N2 84.00(16), O2-Pd-N1 94.15(15), O2-Pd-N2 178.01(14), O3-Pd-N2 95.77(15), O3-Pd-N1 178.81(15); Torsionswinkel (°): O2-C2-C3-O3 52.5(5), N1-C7-C12-N2 $-53.8(5)$; Faltungsparameter^[45] für den Pyranosering C1-C2-C3-C4-C5-O5: $Q = 0.568(5)$ Å, $\theta = 3.5(5)^\circ$.

Tab. 2.3.9: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **8b** · 2 H₂O. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an Stickstoff und O4 gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O4	H84	O92 ⁱ	2.868(6)	0.82	2.06	169
N1	H712	O92	3.000(6)	0.90	2.24	142
N2	H721	O91 ⁱⁱ	2.953(6)	0.90	2.08	164
N2	H722	O92 ⁱⁱⁱ	2.926(6)	0.90	2.12	148
O91	H911	O2	2.779(6)	0.92(4)	1.91(4)	158(4)
O91	H912	O3 ^{iv}	2.744(5)	0.92(4)	1.82(4)	173(5)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-1 + x, y, z$; ⁱⁱ $-x, -0.5 + y, 1.5 - z$; ⁱⁱⁱ $-x, 0.5 + y, 1.5 - z$; ^{iv} $1 + x, y, z$.

Konformation in Lösung

Aufgrund der zu geringen Auflösung der Protonensignale sowie dem Auftreten von Überlagerungen können für **8b** nur die ${}^3J_{1,2}$ - und ${}^3J_{2,3}$ -Kopplungskonstanten angegeben werden. Die bestimmten H,H-Kopplungskonstanten (Tabelle 2.3.10) lassen jedoch für beide Komplexe nur eine 4C_1 -Konformation des Pyranoserings zu.

Tab. 2.3.10: ${}^3J_{\text{H,H}}$ - und ${}^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerderivatprotonen in [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-L-Arap3,4H₂)] **8a** und [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-L-Arap2,3H₂)] **8b**.

	${}^3J_{1,2}$	${}^3J_{2,3}$	${}^3J_{3,4}$	${}^3J_{4,5A}$	${}^3J_{4,5B}$	${}^2J_{5A,5B}$
8a	3.7	≈9.1	4.1	1.8	2.1	-12.4
8b	3.2	10.3	–	–	–	–

2.3.5 Methyl-β-D-ribosepyranosid

Freies Methyl-β-D-ribosepyranosid liegt sowohl in der 4C_1 - als auch in der 1C_4 -Konformation vor. Eine wässrige Lösung besteht aus einem 1:1-Gemisch beider Konformere.^[52] Die 4C_1 -Konformation wird dabei durch die günstige äquatoriale Stellung von zwei OH-Gruppen und der Methoxygruppe stabilisiert, die 1C_4 -Konformation wiederum durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen O2 und O4, die dazu führt, dass Methyl-β-D-ribosepyranosid in der Kristallstruktur^[58] in dieser Konformation vorliegt.

Reaktion von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] mit Methyl-β-D-ribosepyranosid ergibt ein Komplexgemisch aus drei verschiedenen Komplexen in Lösung. So entsteht bei einer 2:1-Umsetzung zu 37.6 % [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Ribp2,3H₂)] **9a**, zu 34.6 % [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Ribp3,4H₂)] **9b** und zu 27.8 % [Pd(*R,R*-chxn)(Me-β-D-Ribp2,4H₂)] **9c**. Dabei liegt Methyl-β-D-ribosepyranosid in den Komplexen **9a** und **9b** in der 4C_1 -Konformation, im Komplex **9c** jedoch in der 1C_4 -Konformation vor (näheres siehe Konformation in Lösung). Die Abbildung 2.3.12 veranschaulicht die drei gebildeten Komplexe.

Tabelle 2.3.11 gibt eine Zusammenstellung der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen von Methyl-β-D-ribosepyranosid in **9a–9c** mit ihren relativen Verschiebungen im Bezug zum freien Methyl-β-D-ribosepyranosid. Bei den Komplexen **9a** und **9b** erhält man für die an das Pd(*R,R*-chxn)-Fragment koordinierenden O-Atome bindenden C-Atome erwartete CIS-Werte von ca. 9 ppm. Aus den $\Delta\delta$ -Werten für **9c** hingegen lässt sich nicht ohne weiteres eine Aussage über die Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragmentes machen. Statt einer signifi-

kanten Tieffeldverschiebung beobachtet man diese entweder nur geringfügig oder erhält Hochfeldverschiebungen. So sind die C-Atome C2 und C4 um 3.4 ppm bzw. 2.3 ppm hochfeldverschoben. Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -chemischen Verschiebungen der Zuckederivatprotonen in **9c** zum freien Methyl- β -D-ribopyranosid zeigt ebenfalls eine deutliche Hochfeldverschiebung der Protonen H2 und H4 von bis zu 1 ppm (Tabelle 2.3.12). Dies lässt eine Koordination über O2/O4 vermuten.

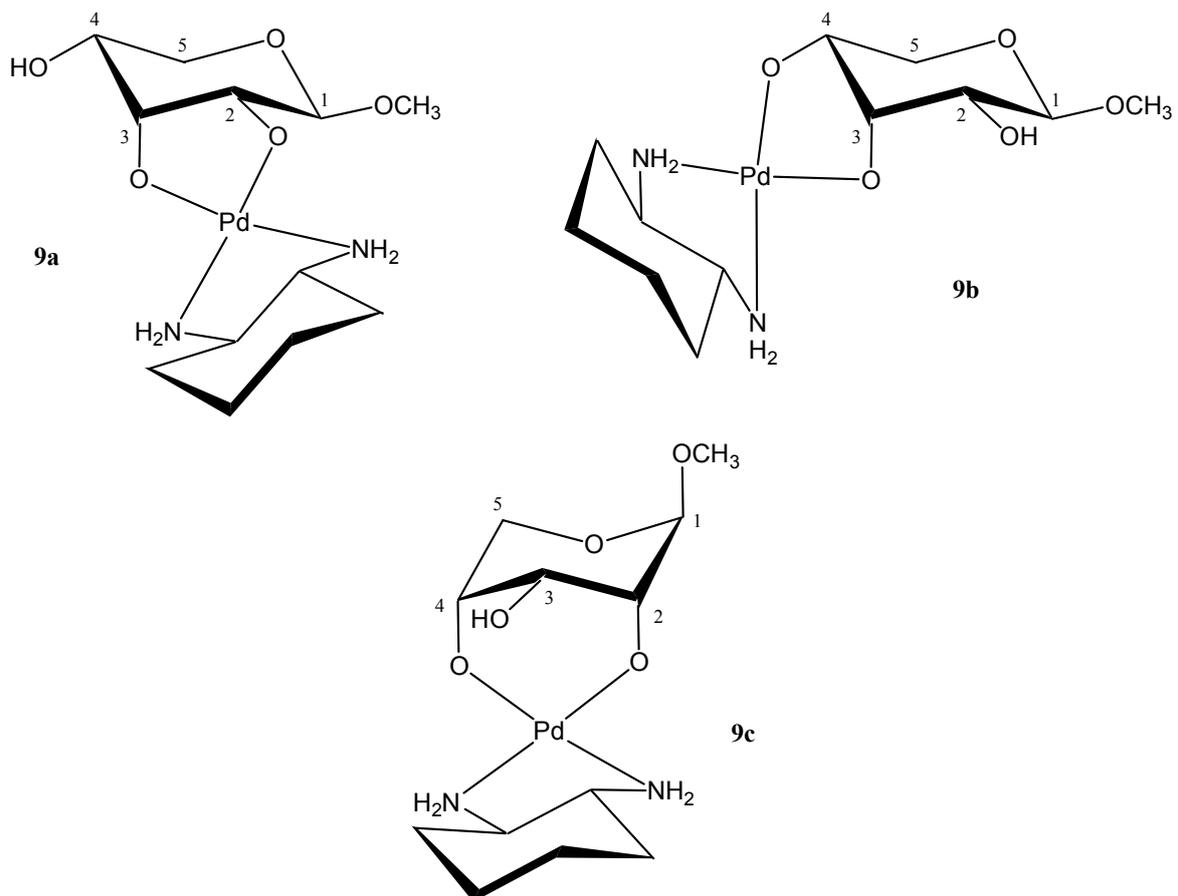


Abb. 2.3.12: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3H}_2)]$ **9a**, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3,4H}_2)]$ **9b** und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp2,4H}_2)]$ **9c**.

Sättigt man die Reaktionslösung einer 2:1-Umsetzung mit Aceton und lässt zusätzlich über einen Zeitraum von drei Wochen Aceton eindiffundieren, so werden Kristalle des Komplexes **9c** erhalten. Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp-2,4H}_2)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**9c** \cdot $3 \text{H}_2\text{O}$) (Abbildung 2.3.13) zeigt Methyl- β -D-ribopyranosid in der $^1\text{C}_4$ -Konformation, mit der aus den NMR-Daten vermuteten Koordination des $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})$ -Fragments an O2 und O4. **9c** \cdot $3 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$.

Die Ausbildung des Chelat-Sechsrings bewirkt eine leichte Aufweitung des O2-Pd-O4-Winkels auf $95.1(3)^\circ$ und damit eine leichte Stauchung des gegenüberliegenden N1-Pd-

N2-Winkels auf 83.3(4)°. Die angrenzenden O2-Pd-N1- und O4-Pd-N2- Winkel, nehmen für eine quadratisch-planare Koordination fast ideale Werte von nahezu 90° an.

9c · 3 H₂O verfügt über ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem, welches zur Bildung von Schichten in [010] führt. Wie in der ORTEP-Darstellung (Abbildung 2.3.13) gezeigt, kommt es in der asymmetrischen Einheit zur Ausbildung von vier Wasserstoffbrückenbindungen. Ein Ausschnitt aus dem gesamten Wasserstoffbrückenbindungssystem in **9c** · 3 H₂O ist in Abbildung 2.3.14 gezeigt. Darüber hinaus gibt Tabelle 2.3.13 eine Aufstellung der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen.

Tab. 2.3.11: ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen (δ /ppm) von Methyl- β -D-ribofuranose in [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -D-Ribp2,3H₂)] **9a**,^{a)} [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -D-Ribp3,4H₂)] **9b**,^{a)} [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -D-Ribp2,4H₂)] **9c**^{a)} und von freiem Methyl- β -D-ribofuranose^{b)} in H₂O. Als Vergleich zu unkoordiniertem Methyl- β -D-ribofuranose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	OCH₃
Me- β -D-Ribp	δ	101.8	70.6	68.3	68.2	63.5	56.5
9a	δ	103.6	80.5	77.9	68.1	63.5	56.5
	$\Delta\delta$	1.8	9.9	9.6	-0.1	0.0	0.0
9b	δ	102.2	70.4	77.9	77.6	64.7	56.6
	$\Delta\delta$	0.4	-0.2	9.6	9.4	1.2	0.1
9c	δ	103.9	67.2	67.6	65.9	65.6	55.1
	$\Delta\delta$	2.1	-3.4	-0.7	-2.3	2.1	-1.4

^{a)} Referenz: C₆D₆ (Kapillare), $\delta = 128.0$ ppm, ^{b)} Werte aus eigener Messung in H₂O, Referenz: C₆D₆ (Kapillare), $\delta = 128.0$ ppm.

Tab. 2.3.12: ¹H-NMR-chemische Verschiebung (δ /ppm) der Zuckerderivatprotonen in [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -D-Ribp2,4H₂)] **9c** und in freiem Methyl- β -D-ribofuranose^{a)} mit Angabe der relativen chemischen Verschiebung ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp}}$).

		H1	H2	H3	H4	H5_A	H5_B	OCH₃
Me- β -D-Ribp	δ	4.67	3.61	4.01	3.88	3.83	3.70	3.47
9c	δ	4.60	2.80	3.82	2.88	3.55	≈3.75	3.37
	$\Delta\delta$	-0.07	-0.81	-0.19	-1.00	-0.28	0.05	-0.10

^{a)} Referenz: D₂O, $\delta = 4.80$ ppm.

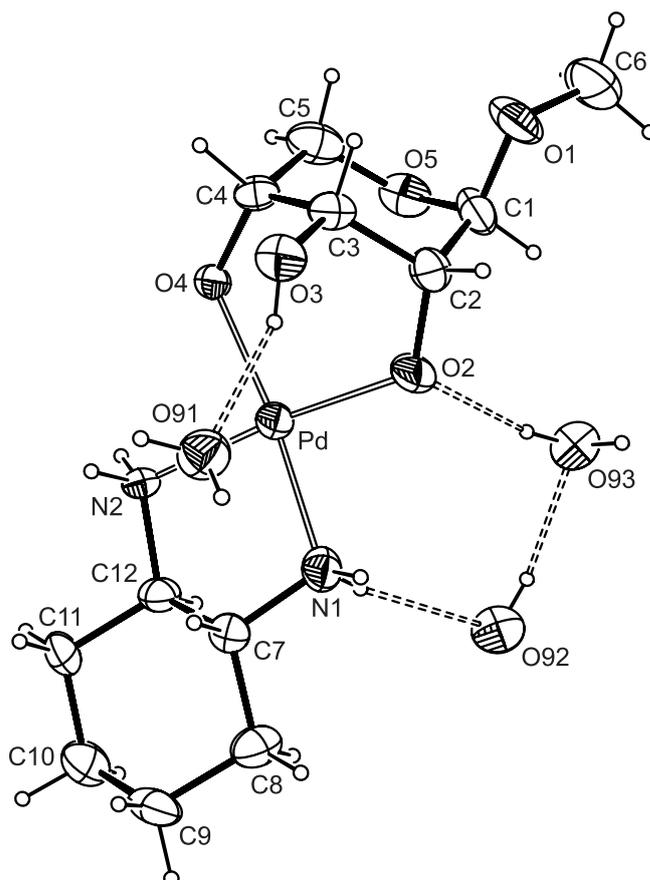


Abb. 2.3.13: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{Me}\text{-}\beta\text{-D-Ribp2,4H}_2)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**9c** · 3 H_2O) mit den Wasserstoffbrückenbindungen. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å): Pd-O2 1.998(7), Pd-O4 2.006(7), Pd-N1 2.039(9), Pd-N2 2.045(8); Bindungswinkel (°): O2-Pd-O4 95.1(3), N1-Pd-N2 83.3(4), O2-Pd-N1 90.8(3), O4-Pd-N2 90.7(3); Torsionswinkel (°): O2-C2-C3-O3 57.4(9), O3-C3-C4-O4 -59.5(9), N1-C7-C12-N2 -54.6(7); Faltungsparameter^[45] für den Pyranosering C1-C2-C3-C4-C5-O5: $Q = 0.556(10)$ Å, $\theta = 176.8(9)^\circ$, $\varphi = 34(2)^\circ$.

Konformation in Lösung

Aufgrund des simultanen Vorliegens der 1C_4 - und 4C_1 -Konformation von Methyl- β -D-ribopyranosid in Lösung sind die ermittelbaren ${}^3J_{\text{H,H}}$ - und ${}^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten eine Mischung aus beiden Konformationen.^[59] Komplexierung des Pd(R,R-chxn)-Fragments sollte jedoch zu Komplexen mit jeweils einer definierten Konformation von Methyl- β -D-ribopyranosid führen, so dass mit Hilfe der ${}^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten eine Bestimmung von 1C_4 bzw. 4C_1 möglich ist. Eine Unterscheidung ist dabei aufgrund der unterschiedlichen Stellungen von H1/H2, H4/H5A, H4/H5B (Abbildung 2.3.15) und den daraus resultierenden unterschiedlichen Größen der Kopplungskonstanten möglich (siehe Abschnitt 2.3.1). Die in **9a–9c** und im freien Methyl- β -D-ribopyranosid gemessenen ${}^3J_{\text{H,H}}$ - und ${}^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten sind in Tabelle 2.3.14 zusammengestellt.

Im Falle des Komplexes **9c** erhält man für die ${}^3J_{H_1,H_2}$ -, ${}^3J_{H_4,H_5A}$ -, ${}^3J_{H_4,H_5B}$ -Kopplungskonstanten durchweg Werte von unter 2 Hz, welche typisch für *gauche*-Kopplungskonstanten mit teilweise antiperiplanarem Einfluss sind. Damit ergibt sich auch in Lösung eine 1C_4 -Konformation des Pyranoseringes, die mit der gefundenen Konformation in der Röntgenstruktur **9c** · 3 H₂O übereinstimmt.

Die entsprechenden ${}^3J_{H_1,H_2}$ -, ${}^3J_{H_4,H_5A}$ -, ${}^3J_{H_4,H_5B}$ -Kopplungskonstanten für die Komplexe **9a** und **9b** lassen auf eine 4C_1 -Konformation des Methyl-β-D-ribopyranosids schließen, wobei allerdings die ${}^3J_{H_1,H_2}$ -Kopplungskonstante in **9a** mit 5.22 Hz ungewöhnlich niedrig ist.

Tab. 2.3.13: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **9c** · 3 H₂O. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an Stickstoff und O3 gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O3	H631	O2	2.932(10)	0.82	2.58	107
O3	H631	O91	2.684(5)	0.82	1.98	143
N1	H711	O92	2.986(12)	0.90	2.15	154
N1	H712	O3 ⁱ	3.092(11)	0.90	2.27	152
N2	H721	O3 ⁱⁱ	3.212(11)	0.90	2.34	162
N2	H722	O92 ⁱⁱⁱ	2.945(12)	0.90	2.09	158
O91	H911	O2 ⁱⁱ	2.678(11)	0.80(5)	1.91(6)	161(7)
O91	H912	O4 ⁱ	2.727(11)	0.80(6)	1.94(6)	168(7)
O92	H921	O93	2.755(5)	0.81(3)	1.99(3)	158(6)
O92	H922	O5 ^{iv}	2.857(6)	0.80(3)	2.19(4)	141(4)
O93	H931	O2	2.814(10)	0.80(6)	2.02(6)	170(6)
O93	H932	O4 ^v	2.786(10)	0.81(5)	2.03(6)	155(6)

Symmetrieschlüssel: ⁱ -x, -0.5 + y, 1 - z; ⁱⁱ -x, 0.5 + y, 1 - z; ⁱⁱⁱ x, 1 + y, z; ^{iv} 1 - x, -0.5 + y, 1 - z; ^v x, -1 + y, z.

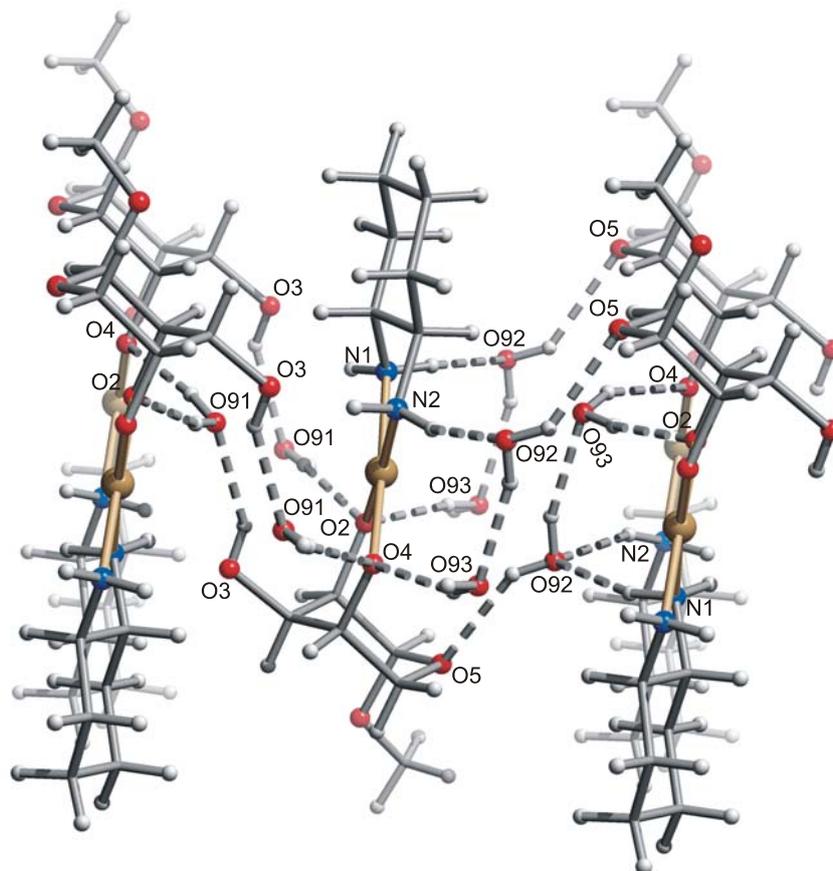


Abb. 2.3.14: Wasserstoffbrückenbindungssystem in der Kristallstruktur $9c \cdot 3 H_2O$.

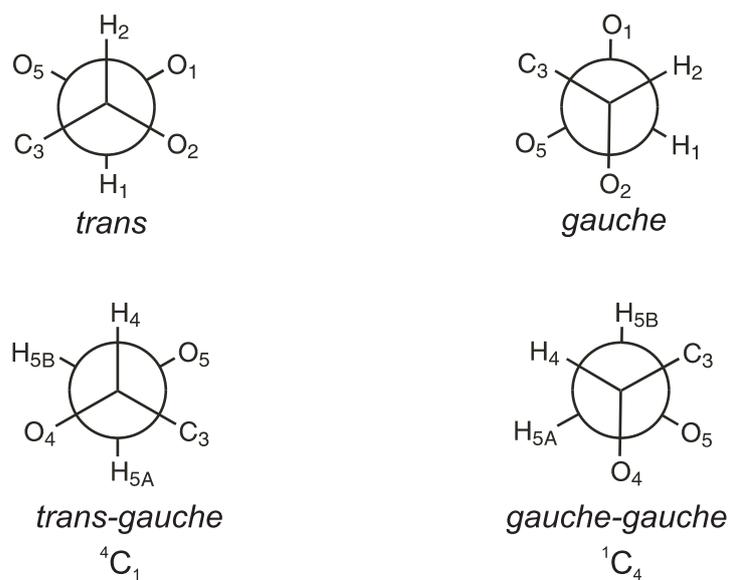


Abb. 2.3.15: Stellung von H1/H2, H4/H5A und H4/H5B in der 4C_1 -Konformation links und 1C_4 -Konformation rechts.

Tab. 2.3.14: ${}^3J_{\text{H,H}}$ - und ${}^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerderivatprotonen in $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3H}_{-2})]$ **9a**, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3,4H}_{-2})]$ **9b**, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp2,4H}_{-2})]$ **9c** und im freien Methyl- β -D-ribofuranosid.^{a)} Bei den fett gedruckten Werten handelt es sich um wesentliche Änderungen gegenüber dem freien Zuckerderivat.

	${}^3J_{1,2}$	${}^3J_{2,3}$	${}^3J_{3,4}$	${}^3J_{4,5A}$	${}^3J_{4,5B}$	${}^2J_{5A,5B}$
Me- β -D-Ribp	5.3	3.3	3.1	6.8	3.4	-11.9
9a	5.2	3.3	3.3	–	–	–
9b	6.0	2.7	3.3	7.4	4.4	-11.5
9c	1.4	3.8	3.6	1.6	1.9	–

^{a)} Werte für Methyl- β -D-ribofuranosid aus eigenen Messungen.

2.3.6 Methyl- α -D-mannopyranosid

Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Methyl- α -D-mannopyranosid führt zu vier verschiedenen Produkten in Lösung. Bei einem molaren Reaktionsverhältnis von 2:1 erhält man zu 66.7 % den Hauptkomplex $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H}_{-2})]$ **10a** mit Koordination an O2/O3 des Zuckerderivats. Die drei Nebenprodukte, die jeweils einen Anteil von 13.0 %, 11.3 % und 9.0 % ausmachen, konnten nur zum Teil aufgeklärt werden. Eine vollständige Zuordnung der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signale gelang für die Komplexe $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3;4,6H}_{-4})]$ **10b** (13.0 %) und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp3,4H}_{-2})]$ **10c** (11.3 %). Wie im Fall der Umsetzung mit Methyl- β -D-glucopyranosid erfolgt im gebildeten Komplex **10b** eine Koordination des Pd(R,R-chxn)-Fragments an O2/O3 und O4/O6 des Zuckerderivats und damit die Ausbildung eines Chelat-Fünf- und eines Chelat-Sechsrings.

Abbildung 2.3.16 veranschaulicht die Koordination des Pd(R,R-chxn)-Fragments in **10a–10c**. Die Tabelle 2.3.15 gibt darüber hinaus eine Zusammenfassung der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen des Zuckerderivats in den drei Komplexen mit den relativen Verschiebungen in Bezug zum freien Methyl- α -D-mannopyranosid. Man erhält für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome charakteristische CIS-Werte, die die jeweilige Koordination belegen. Lediglich für das C-Atom C6 in **10b** wird, wie im Komplex **7c** (siehe 2.3.3.), ein leicht erniedrigter Wert beobachtet. Wie noch gezeigt wird, besitzt Methyl- α -D-mannopyranosid in **10a–10c** eine 4C_1 -Konformation, die auch im freien Zuckerderivat die bevorzugte Konformation darstellt.

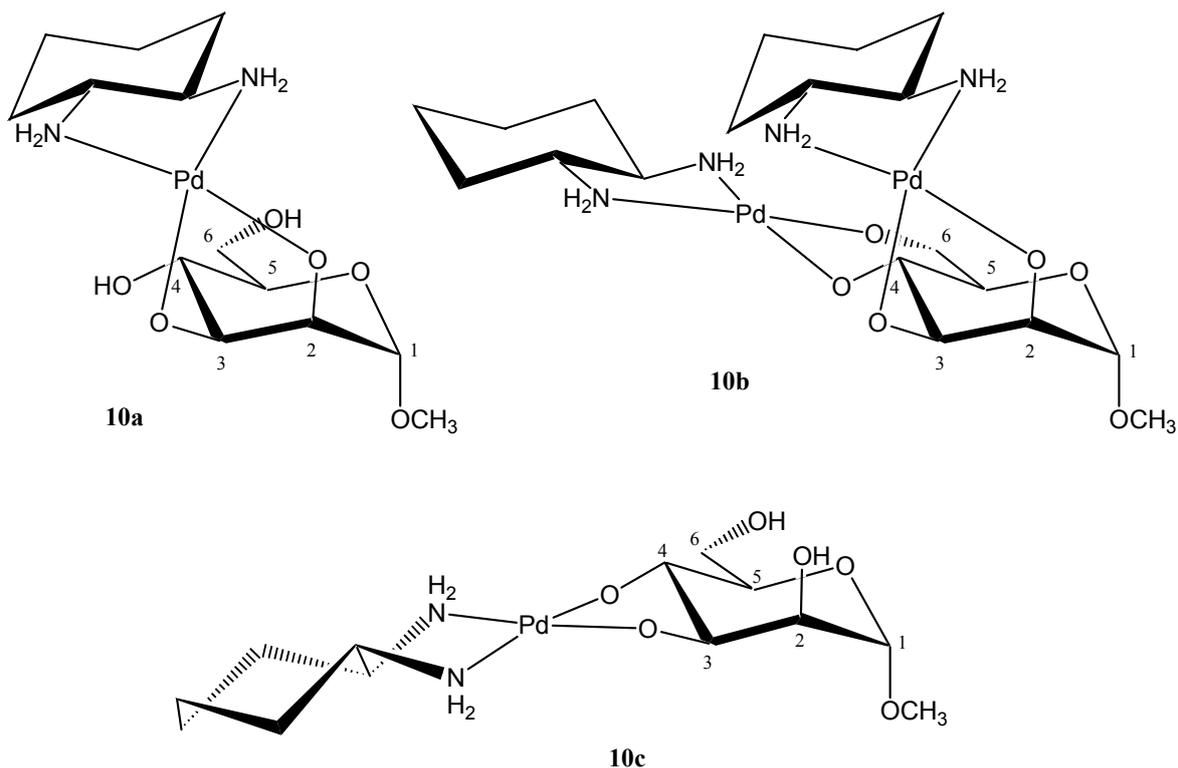


Abb. 2.3.16: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}2,3\text{H}_{-2})]$ **10a**, $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}2,3;4,6\text{H}_{-4})]$ **10b** und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}3,4\text{H}_{-2})]$ **10c**.

Tab. 2.3.15: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von $\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}$ in $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}2,3\text{H}_{-2})]$ **10a**, $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}2,3;4,6\text{H}_{-4})]$ **10b** $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}3,4\text{H}_{-2})]$ **10c** und von freiem $\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}^{[60]}$ in D_2O . Als Vergleich zu unkoordiniertem Methyl- $\alpha\text{-D-mannopyranosid}$ sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OCH ₃
$\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}$	δ	101.7	70.7	71.4	67.6	73.4	61.8	55.5
10a	δ	101.2	80.3	80.3	70.5	72.4	61.5	54.8
	$\Delta\delta$	-0.5	9.6	8.9	2.9	-1.0	-0.3	-0.7
10b	δ	101.4	80.9	80.8	77.3	74.3	67.2	54.7
	$\Delta\delta$	-0.3	10.2	9.4	9.7	0.9	5.4	-0.8
10c	δ	101.7	72.5	80.9	74.6	75.6	61.4	54.9
	$\Delta\delta$	0.0	1.8	9.5	7.0	2.2	-0.4	-0.6

Aus der oben beschriebenen 2:1-Umsetzung konnten durch Sättigung mit Aceton Kristalle des Komplexes **10a** erhalten werden. Abbildung 2.3.17 zeigt die ORTEP-Darstellung von **10a** in der Röntgenstruktur $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H-}_2)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**10a** · 3 H₂O) mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln. **10a** · 3 H₂O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit einer Formeleinheit pro asymmetrischer Einheit.

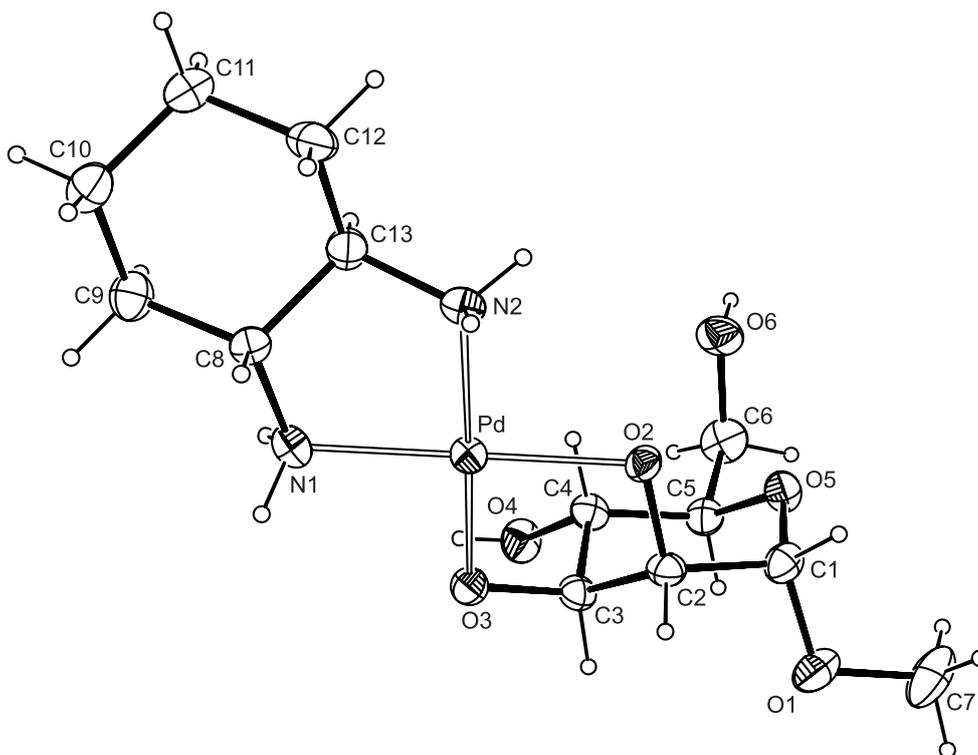


Abb. 2.3.17: ORTEP-Darstellung von **10a** in der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H-}_2)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**10a** · 3 H₂O). Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å): Pd-O2 2.024(2), Pd-O3 1.999(3), Pd-N1 2.031(4), Pd-N2 2.057(4); Bindungswinkel (°): O2-Pd-O3 85.80(11), N1-Pd-N2 83.61(15), O2-Pd-N2 95.77(13), O3-Pd-N1 94.82(13); Torsionswinkel (°): O3-C3-C2-O2 -53.6(3), N1-C8-C13-N2 -50.8(4) H5-C5-C6-H6A -51.2(4), H5-C5-C6-H6B 66.5(4); Faltungswinkel^[45] für den Pyranosering C1-C2-C3-C4-C5-O5: $Q = 0.554(3)$ Å, $\theta = 6.1(3)^\circ$.

In der leicht verzerrten quadratisch-planaren Koordination des Palladium(II) sind die Sauerstoff- und Stickstoffatome in einem Abstand von $\bar{d}_{\text{PdO}} = 2.012$ Å bzw. $\bar{d}_{\text{PdN}} = 2.044$ Å koordiniert. Die O-Pd-O- und N-Pd-N-Bindungswinkel in den Chelat-Fünfringen sind mit $85.80(11)^\circ$ und $83.61(15)^\circ$ gestauchter als ihre angrenzenden O-Pd-N-Winkel von $95.77(13)^\circ$ und $94.82(13)^\circ$. Auffallend ist der für eine *cis*-Koordination ungewöhnlich große Betrag des O2-C2-C3-O3-Torsionswinkels von $53.6(3)^\circ$. Bei vergleichbaren Pd(en)/Monosaccharid-Strukturen^[42, 53, 54] ist dieser mindestens 8° kleiner.

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **10a** · 3 H₂O führt zur Ausbildung von Schichten in [010]. Ein Ausschnitt des Wasserstoffbrückenbindungssystems ist in Abbildung

2.3.18 gezeigt. Tabelle 2.3.16 gibt darüber hinaus eine Aufstellung der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen in **10a** · 3 H₂O.

Tab. 2.3.16: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **10a** · 3 H₂O. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an O4, O6, N1 und N2 gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O4	H84	O91 ⁱ	2.877(5)	0.82	2.13	151
O6	H86	N1 ⁱⁱ	3.008(5)	0.82	2.27	150
N1	H711	O6 ⁱⁱⁱ	3.008(5)	0.90	2.11	174
N1	H712	O2 ^{iv}	3.009(5)	0.90	2.12	168
N2	H721	O3 ^v	2.825(5)	0.90	1.93	171
N2	H722	O93 ^v	3.415(4)	0.90	2.59	154
O91	H911	O5	3.015(5)	0.91(3)	2.33(3)	131(3)
O91	H911	O6	3.434(5)	0.91(3)	2.56(3)	160(3)
O92	H921	O2 ⁱ	2.698(4)	0.90(3)	1.83(3)	161(3)
O92	H921	O5 ⁱ	3.098(3)	0.90(3)	2.60(4)	116(3)
O92	H922	O6 ⁱ	2.833(4)	0.91(3)	1.94(3)	167(4)
O93	H931	O92 ^v	2.720(4)	0.89(3)	1.88(3)	157(3)
O93	H932	O3 ^v	2.648(3)	0.89(3)	1.78(3)	164(3)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, -1 + y, z$; ⁱⁱ $1 - x, 0.5 + y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $1 - x, -0.5 + y, 1 - z$; ^{iv} $-x, -0.5 + y, 1 - z$; ^v $-x, 0.5 + y, 1 - z$.

Konformation in Lösung

Tabelle 2.3.17 zeigt die aus den ¹H-NMR-Daten ermittelbaren Kopplungskonstanten für die Komplexe **10a–10c**. Aufgrund des zu geringen Prozentgehalts von **10b** und **10c** und auftretender Signalüberlagerung ist nur eine teilweise Bestimmung der ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten möglich.

An der kleinen *gauche*-Kopplung von H1 und H2 wird ersichtlich, dass Methyl- α -D-mannopyranosid in allen drei Komplexen in der ⁴C₁-Konformation vorliegt. Bei den Komplexen **10a** und **10b** wird, bedingt durch die Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments an O2/O3, der Torsionswinkel von H2/H3 vergrößert und von H3/H4 verkleinert. Dies äußert sich im leichten Anstieg von ³J_{2,3} bzw. einer geringen Verkleinerung von ³J_{3,4}. Die bestimmbaren ³J_{5,6A}- und ³J_{5,6B}-Kopplungskonstanten in **10a** ermöglichen eine Aussage zur Stellung der exocyclischen CH₂OH-Gruppe. Im Unterschied zur erhaltenen Röntgenstruktur

10a · 3 H₂O, in der die H-Atome H5/H6A und H5/H6B annähernd *gauche-gauche* zu einander stehen, findet man in Lösung eine *gauche-trans*-Anordnung. Sie entspricht der Stellung der CH₂OH-Gruppe im freien Methyl- α -D-mannopyranosid.

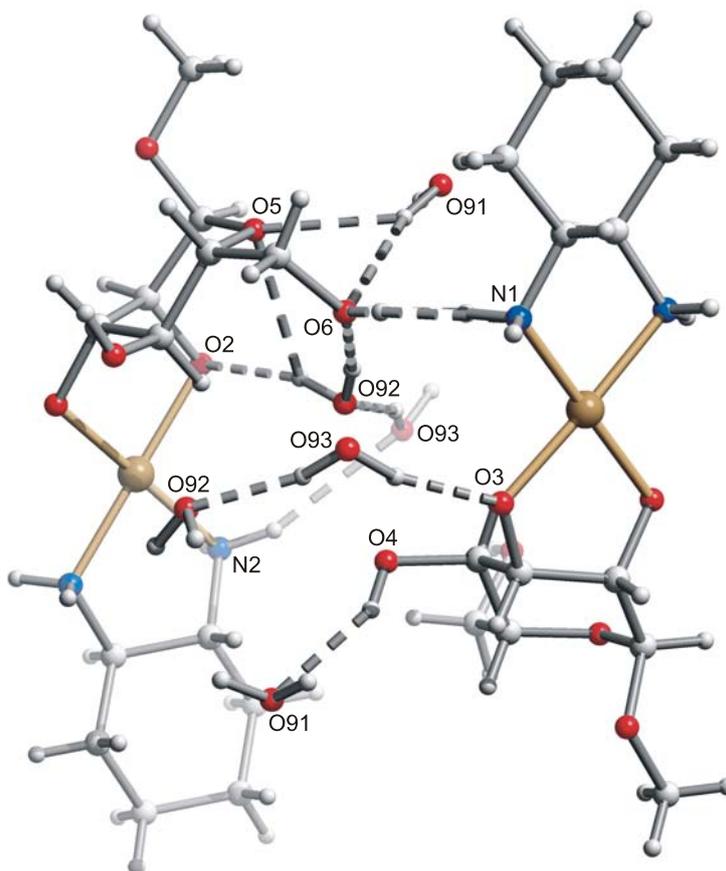


Abb. 2.3.18: Wasserstoffbrückenbindungssystem in der Kristallstruktur **10a** · 3 H₂O.

Tab. 2.3.17: ³J_{H,H}- und ²J_{H,H}-Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerderivatprotonen in [Pd(*R,R*-chxn)(Me- α -D-Manp2,3H₋₂)] **10a**, [{Pd(*R,R*-chxn)}₂(Me- α -D-Manp2,3;4,6H₋₄)] **10b**, [Pd(*R,R*-chxn)(Me- α -D-Manp3,4H₋₂)] **10c** und im freien Methyl- α -D-mannopyranosid.^[61] Bei den fett gedruckten Werten handelt es sich um wesentliche Änderungen gegenüber dem freien Zuckerderivat.

	³ J _{1,2}	³ J _{2,3}	³ J _{3,4}	³ J _{4,5}	³ J _{5,6A}	³ J _{5,6B}	² J _{6A,6B}
Me- α -D-Manp	1.7	3.5	9.6	9.8	2.0	6.0	-12.2
10a	1.2	4.1	8.8	9.9	2.2	6.0	-12.1
10b	1.4	4.1	8.2	–	–	–	–
10c	1.4	3.0	9.9	9.6	–	–	–

2.3.7 Methyl- β -D-galactopyranosid

Reaktion von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Methyl- β -D-galactopyranosid führt ausschließlich zur Bildung der Komplexe $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H}_2)]$ **11a** und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp2,3H}_2)]$ **11b**, mit einer jeweiligen Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments an O3/O4 bzw. O2/O3 des Zuckerderivats. Dabei wird bei einem molaren Reaktionsverhältnis von 2:1 **11a** zu 79.1 % und **11b** zu 20.9 % gebildet. Wie die Tabelle 2.3.18 zeigt, erhält man für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome koordinationsinduzierte ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von bis zu 10.3 ppm, welche eindeutig die jeweilige Koordination belegen. Abbildung 2.3.19 verdeutlicht die Koordination in **11a** und **11b**.

Tab. 2.3.18: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von Methyl- β -D-galactopyranosid in $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H}_2)]$ **11a**, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp2,3H}_2)]$ **11b** und von freiem Methyl- β -D-galactopyranosid^[56] in D_2O . Als Vergleich zu unkoordiniertem Methyl- β -D-galactopyranosid sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Me-}\beta\text{-D-Galp}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OCH ₃
Me- β -D-Galp	δ	104.5	71.5	73.6	69.5	75.9	61.8	58.0
11a	δ	104.2	74.4	83.3	79.8	74.5	62.2	57.2
	$\Delta\delta$	-0.3	2.9	9.7	10.3	-1.4	0.4	-0.8
11b	δ	105.5	78.5	83.8	71.2	76.5	61.2	57.2
	$\Delta\delta$	1.0	7.0	10.2	1.7	0.6	-0.6	-0.8

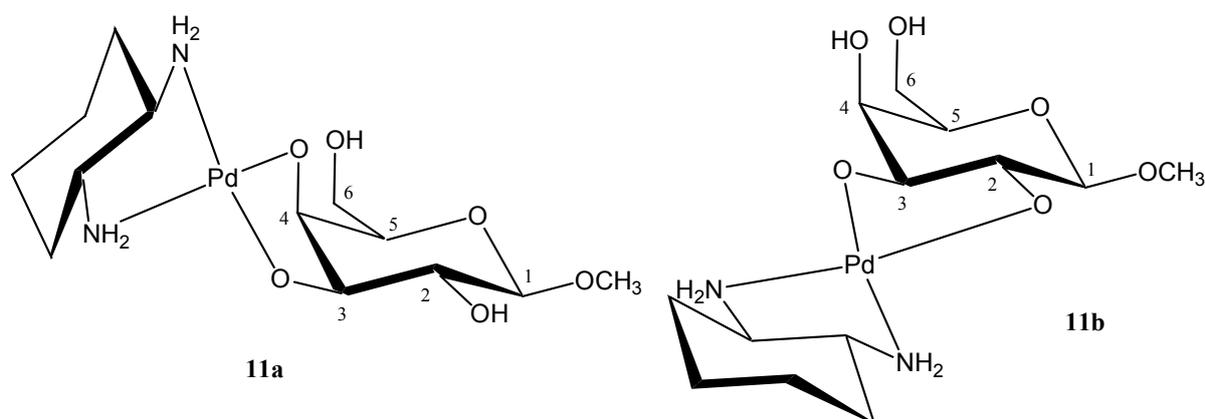


Abb. 2.3.19: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H}_2)]$ **11a** und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp2,3H}_2)]$ **11b**.

Konformation in Lösung

Die in den Komplexen **11a** und **11b** bestimmbaren H,H-Kopplungskonstanten der Zuckerderivatprotonen sind in Tabelle 2.3.19 zusammengestellt. Vergleicht man die gemessenen Werte mit den H,H-Kopplungskonstanten des freien Methyl- β -D-galactopyranosids^[57, 62] so wird für die *trans*-Diolato-Koordination in **11a** eine Änderungen der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von bis zu 1 Hz beobachtet. Für die *cis*-Diolato-Koordination (**11b**) werden kleinere koordinationsbedingte Änderungen der H,H-Kopplungskonstanten von bis zu 0.6 Hz gemessen.

Tab. 2.3.19: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerderivatprotonen in [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -D-Galp3,4H₋₂)] **11a**, [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -D-Galp2,3H₋₂)] **11b** und im freien Methyl- β -D-galactopyranosid.^[57, 62] Bei den fett gedruckten Werten handelt es sich um wesentliche Änderungen gegenüber dem freien Zuckerderivat.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6A}$	$^3J_{5,6B}$	$^2J_{6A,6B}$
Me- β -D-Galp	7.9	9.9	3.5	1.1	7.9	4.3	-11.7
11a	8.0	8.9	3.9	<1.0	–	–	–
11b	7.6	≈10.2	2.9	0.9	–	–	–

2.4 Pd(R,R-chxn)-Furanose- und D-Fructose-Komplexe

2.4.1 Furanoseliganden

Furanoseringe sind wichtige Bauteile in biologisch bedeutenden Molekülen wie zum Beispiel RNA, DNA oder Polysacchariden. Im Gegensatz zu den Pyranosen sind sie hochflexibel. Die Konformation von Furanosen wird im Allgemeinen durch den Pseudorotationskreis^[63, 64] beschrieben, in dem sich die zwei möglichen, nicht planaren Konformationen *twist* (*T*) und *envelope* (Briefumschlag, *E*) – ohne den Übergang in eine planare Form – in einem Kreissystem ineinander umwandeln. Wie in Abbildung 2.4.1 dargestellt, besteht der Pseudorotationskreis aus 10 *twist*- und 10 *envelope*-Formen, die in Nord-, Ost-, Süd- und Westkonformationen unterteilt werden. Als Standardnordkonformation mit einer Pseudorotation (*P*) von 0° wurde die *twist*-Form 3T_2 für Aldofuranosen bzw. 4T_3 für Ketofuranosen definiert, in der C3 bzw. C4 über und C2 bzw. C3 unter der Ringebene liegen (Typ Nord). Bei einer Pseudorotation von 180° erhält man die *twist*-Form 2T_3 bzw. 3T_4 (Typ Süd) die das Spiegelbild zur jeweiligen Nord-Konformation darstellt.

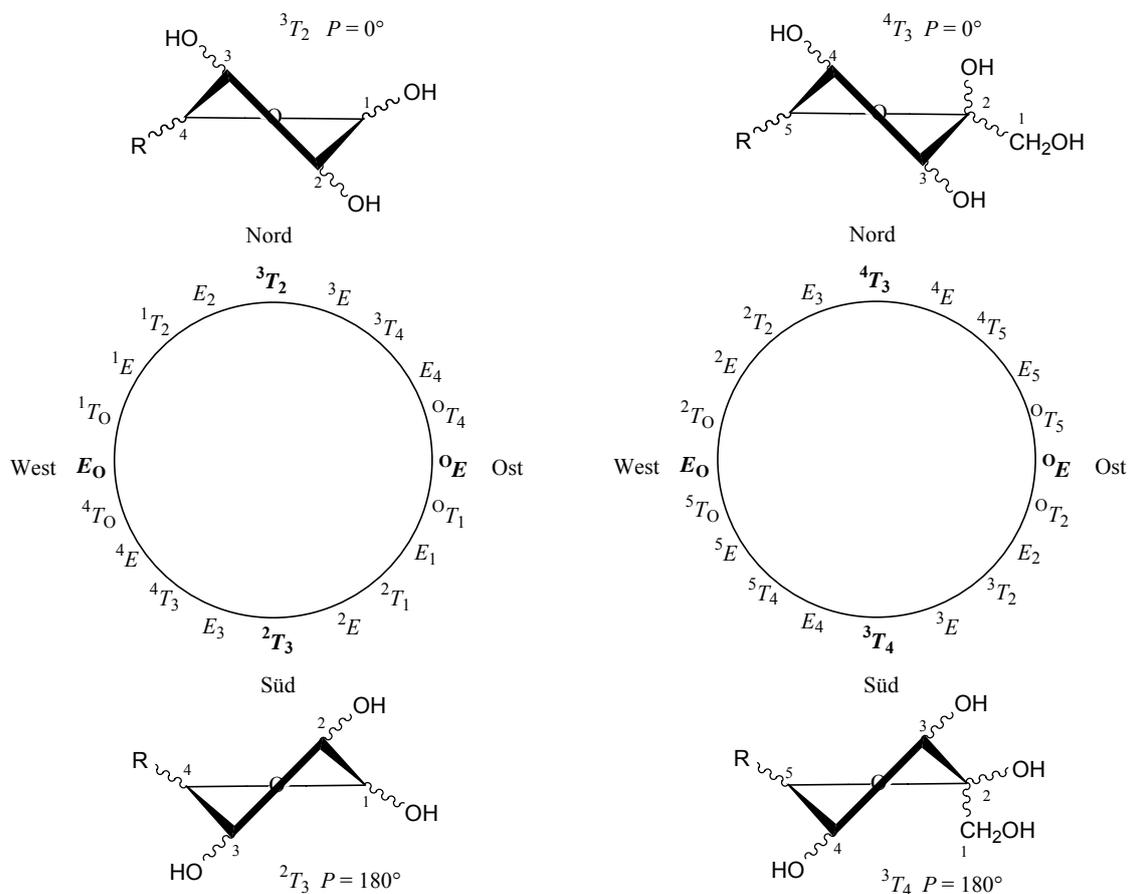


Abb. 2.4.1: Pseudorotationskreis für Aldofuranosen (links) und Ketofuranosen (rechts) mit der entsprechenden Nord- und Süd-Konformation.

Durch diese starke Flexibilität der Furanosen in Lösung kann aus der Größe der H,H- und C,H-Kopplungskonstanten nur auf die im zeitlichen Mittel vorliegende Konformation geschlossen werden. Eine Komplexierung schränkt die Molekülbeweglichkeit jedoch erheblich ein, was erwarten lässt, dass aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen Aussagen zur Struktur in Lösung gemacht werden können.

Nachfolgend wichtige NMR-spektroskopische Zusammenhänge, auf die sich die weiteren Ausführungen beziehen:

5. ${}^3J_{\text{H,H}}$, *Karplus-Beziehung bei cis-ständigen H-Atomen*.^[65, 66] Die allgemeine Karplus-Beziehung, wie sie in Abschnitt 2.3. gezeigt wurde, ist für Furanosen – und speziell für Furanosen mit *cis*-ständigen H-Atomen – nicht ohne weiteres anzuwenden. Wie eingehend in der Literatur gezeigt wurde,^[66] gibt es für eine ${}^3J_{\text{H,H}}(\text{cis})$ -Kopplungskonstante mehrere mögliche Torsionswinkel. Als Näherung sind jedoch Berechnungen der ${}^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante ausgehend von einem bekannten Torsionswinkel möglich.^[48]
6. ${}^3J_{\text{H,H}}$, *Karplus-Beziehung bei trans-ständigen H-Atomen*: Furanosen mit *trans*-ständigen H-Atomen lassen eine Korrelation zwischen der ${}^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante und dem Torsionswinkel zu. Speziell für die Fructose ergibt sich folgender Zusammenhang.^[67]

$${}^3J_{\text{H}_3, \text{H}_4} = 4.35 \cos 2\theta - 0.91 \cos \theta + 2.34 \sin 2\theta + 4.83$$

$${}^3J_{\text{H}_4, \text{H}_5} = 3.97 \cos 2\theta - 0.91 \cos \theta + 0.91 \sin 2\theta + 4.67$$

2.4.2 Methyl- β -D-ribofuranosid

Die Struktur der β -D-Ribofuranose ist in den Nucleosiden Adenosin, Cytidin, Guanosin und Uridin (den Bausteinen der RNA) enthalten. Aus Messungen von ${}^3J_{\text{C,H}}$ - und ${}^3J_{\text{C,C}}$ -Kopplungskonstanten^[68] konnte gezeigt werden, dass Methyl- β -D-ribofuranosid in Lösung eine Nord-Konformation nah an 1E und E_2 bevorzugt. Dies wurde auch im Kristall bestätigt, eine Röntgenstrukturanalyse^[69] ergab eine Konformation nah an E_2 . Die β -D-Ribofuranose in den Nucleosiden hingegen entspricht einer Konformation zwischen 3E (Nord) und 2E (Süd).^[69]

Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Methyl- β -D-ribofuranosid in einem molaren Verhältnis von 2:1 oder höher führt zu dem Komplex $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_2)]$ **12** mit einer Koordination an O2/O3 des Zuckerderivats ohne die Entstehung von Nebenprodukten. Die Koordination kann eindeutig durch die deutlichen CIS-Werten von bis zu 12.6 ppm für die C-Atome C2 und C3 im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum belegt werden (Tabelle 2.4.1).

Tab. 2.4.1: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von Me- β -D-Ribf in $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf-2,3H}_2)]$ **12** und von freiem Methyl- β -D-ribofuranosid^[70] in D_2O . Als Vergleich zu freiem Methyl- β -D-ribofuranosid sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Me-}\beta\text{-Ribf}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	OCH₃
Me- β -D-Ribf	δ	108.0	74.3	70.9	83.0	62.9	55.3
12	δ	109.0	86.7	83.5	86.3	63.9	55.3
	$\Delta\delta$	0.9	12.4	12.6	3.3	1.0	0.0

Durch Überschichtung einer 3:1-Umsetzung mit Aceton werden innerhalb von sechs Tagen bei 4 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **12** erhalten. Abbildung 2.4.2 zeigt die ORTEP-Darstellung von **12** in der Kristallstruktur $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf-2,3H}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12** · H_2O) mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln. **12** · H_2O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit einer Formeleinheit pro asymmetrischer Einheit.

Die in **12** · H_2O gemessene Pseudorotation von $P = 12.2(4)^\circ$ des Furanoserings von Methyl- β -D-ribofuranosid ergibt eine 3E Konformation. Dies entspricht nicht der Konformation des freien Methyl- β -D-ribofuranosids von E_2 , sondern eher der Konformation, wie sie in den Nucleosiden beobachtet wird.

In der Kristallstruktur **12** · H_2O wird eine annähernd quadratisch-planare Koordination von Pd^{II} erhalten, wobei die O2-Pd-O3- und N1-Pd-N2-Bindungswinkel, abweichend von den idealen 90° , leicht gestaucht sind. Die jeweiligen Pd-O- und Pd-N-Bindungslängen nehmen Werte von $\bar{d}_{\text{PdO}} = 2.008 \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{\text{PdN}} = 2.039 \text{ \AA}$ an. Auffallend ist der sehr kleine O2-C3-C2-O3-Torsionswinkel von nur $38.1(3)^\circ$. Eine vergleichbare Koordination des $\text{Pd}(R,R\text{-chxn})$ -Fragments an Anhydroerythrit (Abschnitt 2.2.2) ergibt einen um ca. 5° größeren Torsionswinkel.

12 · H_2O verfügt über ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem, welches zur Bildung von Schichten in $[010]$ führt. Ein Ausschnitt ist in Abbildung 2.4.3 gezeigt. Ergänzend dazu, gibt Tabelle 2.4.3 eine Aufstellung der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen.

Konformation in Lösung

Tabelle 2.4.2 zeigt für den Komplex **12** eine Gegenüberstellung aus gemessenen und auf der Grundlage von den aus der Röntgenstruktur **12** · H_2O erhaltenen H,H-Torsionswinkeln berechneten $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten.^[48] Für die $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ - und $^3J_{\text{H}_2,\text{H}_3}$ -Kopplungskonstanten erhält man eine exakte Übereinstimmung. Die restlichen drei H,H-Kopplungskonstanten weisen leichte Abweichungen auf, wobei nur noch die $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4}$ -Kopplungskonstante die Furanosekonformation beeinflusst. Damit ergibt sich in Lösung eine leicht flexiblere

Furanosekonformation zwischen 3E und E_2 , die aber mit der Konformation aus der Röntgenstruktur übereinstimmt. Die Stellung der exocyclischen CH_2OH -Gruppe in Lösung ist aufgrund der gefundenen *gauche-trans*-Kopplung der Protonen H4/H5A und H4/H5B identisch zu der in $\mathbf{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefundenen.

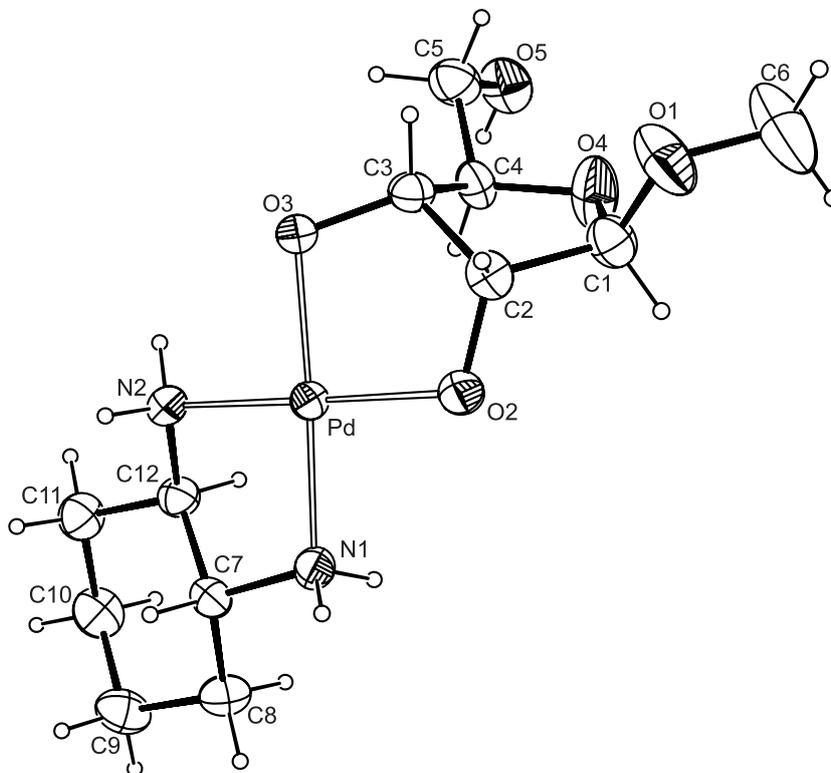


Abb. 2.4.2: ORTEP-Darstellung von $\mathbf{12}$ in der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Rib}/2,3\text{H}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å): Pd-O2 2.020(3), Pd-O3 1.995(2), Pd-N1 2.054(3), Pd-N2 2.024(3); Bindungswinkel (°): O2-Pd-O3 84.40(10), N1-Pd-N2 82.59(11), O2-Pd-N1 98.02(11), O3-Pd-N2 95.01(10); Torsionswinkel (°): O2-C3-C2-O3 38.1(3), N1-C7-C12-N2 -55.2(3), H1-C1-C2-H2 97.8, H2-C2-C3-H3 36.5, H3-C3-C4-H4 -160.8, H4-C4-C5-H5A 67.9, H4-C4-C5-H5B -174.8; Faltungs-^[45] und Pseudorotationsparameter^[46] für den Furanosering C1-C2-C3-C4-O4: $Q = 0.353(3)$ Å, $\varphi = 281.3(5)^\circ$, $P = 12.2(4)^\circ$, $\tau = 36.1(2)^\circ$.

Tab. 2.4.2: ${}^3J_{\text{H,H}}$ - und ${}^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerderivatprotonen in $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\text{Me-}\beta\text{-D-Rib}/2,3\text{H}_2]$ $\mathbf{12}$ im Vergleich zu den aus den H,H-Torsionswinkeln in $\mathbf{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechneten Kopplungskonstanten.^[48]

	${}^3J_{1,2}$	${}^3J_{2,3}$	${}^3J_{3,4}$	${}^3J_{4,5A}$	${}^3J_{4,5B}$	${}^2J_{5A,5B}$
12	1.1	4.6	5.7	3.1	7.3	-12.1
berechnet	1.1	4.6	7.8	2.3	10.2	-

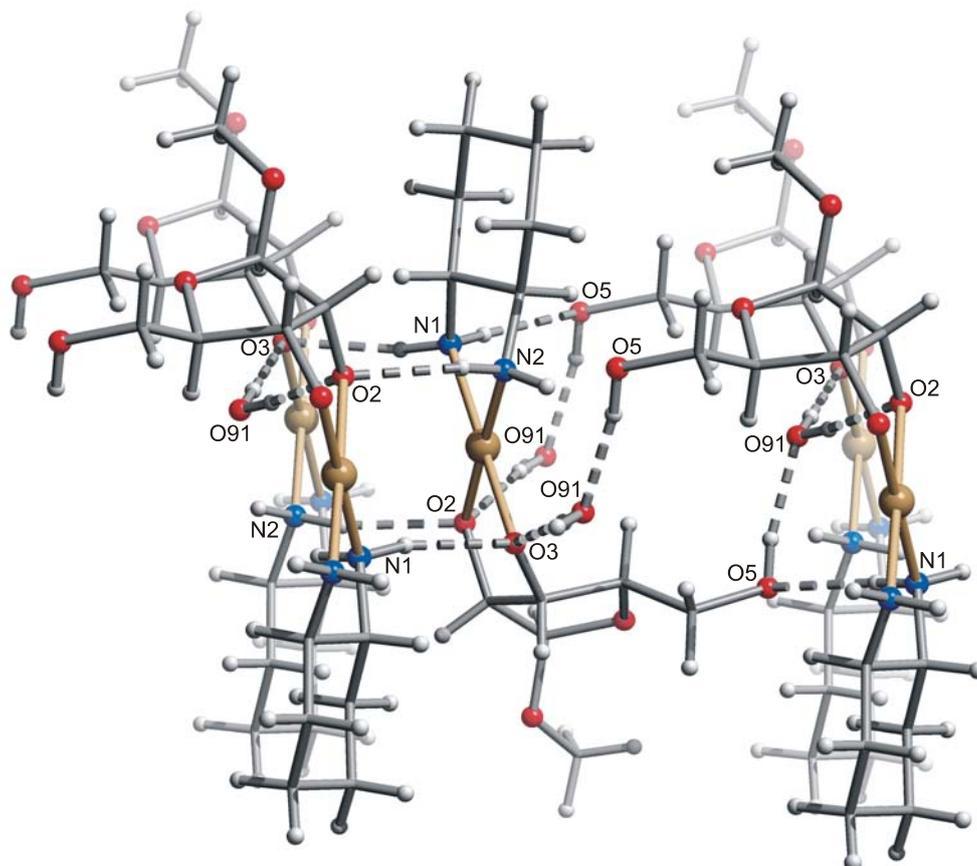


Abb. 2.4.3: Wasserstoffbrückenbindungssystem in der Kristallstruktur $12 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tab. 2.4.3: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $12 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an Stickstoff und O5 gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O5	H5	O91 ⁱ	2.599(4)	0.82	1.79	168
N1	H711	O5 ⁱⁱ	2.954(3)	0.90	2.07	167
N1	H712	O3 ⁱⁱⁱ	2.901(3)	0.90	2.02	167
N2	H721	O2 ^{iv}	2.899(3)	0.90	2.05	157
N2	H722	O5 ⁱ	3.224(4)	0.90	2.46	144
O91	H911	O2	2.743(5)	0.72(4)	2.03(4)	169(4)
O91	H912	O3 ^v	2.694(5)	0.71(4)	1.99(4)	175(5)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, 0.5 + y, -z$; ⁱⁱ $1 - x, y - 0.5, -z$; ⁱⁱⁱ $-x, y - 0.5, -z$; ^{iv} $-x, 0.5 + y, -z$; ^v $x, y - 1, z$.

2.4.3 L-Threose

Die Threose gehört zu den Tetrosen und stellt somit zusammen mit der Erythrose den kleinstmöglichen ringförmigen Zucker dar. In Lösung beobachtet man neben den Threofuranoseformen von 51 % α - und 37 % β -Furanose die beiden offenkettigen Formen als Hydrat und Aldehyd mit einem Anteil von 10 % bzw. 2 %.^[71, 72, 73]

Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit L-Threose in einem molaren Verhältnis von 1:1 oder höher führen ausschließlich zu den Komplexen $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-L-Threof1,3H}_2)]$ **13a** und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-L-Threof1,2H}_2)]$ **13b**. Bei einer 1:1-Umsetzung wird **13a** zu 56.1 % und **13b** zu 43.9 % gebildet.

Wie die Abbildung 2.4.4 verdeutlicht, kommt es in **13a** zu einer Koordination des $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})$ -Fragments an O1/O3 der α -L-Threose und damit zur Ausbildung eines Chelat-Sechsrings. Die gemessenen relativen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale (Tabelle 2.4.4, als Näherung im Vergleich zu D-Threose) zeigen, wie im Fall des Komplexes **9c** (siehe Abschnitt 2.3.5), keinen signifikanten CIS. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man jedoch für die Protonen H1 und H3 eine ungewöhnlich große Hochfeldverschiebung von 0.76 ppm und 0.90 ppm.

Im Gegensatz dazu handelt es sich im Komplex **13b** um eine 1,2-Diolato-Koordination des $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})$ -Fragments an O1/O2 der β -L-Threose. Für diesen Fall werden im ^{13}C -NMR für die C-Atome C1 und C2 charakteristische Tieffeldverschiebungen von bis zu 14.7 ppm gefunden (Tabelle 2.4.4, als Näherung im Vergleich zu D-Threose).

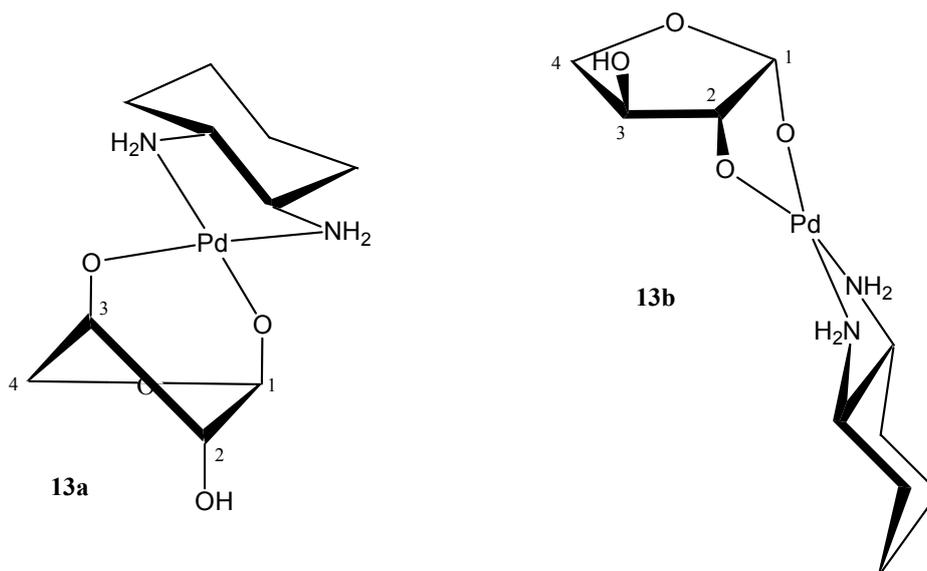


Abb. 2.4.4: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-L-Threof1,3H}_2)]$ **13a** und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-L-Threof1,2H}_2)]$ **13b**.

Tab. 2.4.4: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von L-Threose in $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-L-Threof-1,3H}_2)]$ **13a**, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-L-Threof1,2H}_2)]$ **13b** und von freier α - und β -D-Threose.^[74] Zum Vergleich zu unkoordinierter α - und β -D-Threofuranose (Näherung) sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{D-Threose}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4
α -D-Threof	δ	103.6	82.2	76.6	74.4
β -D-Threof	δ	98.1	77.7	76.3	71.9
13a	δ	104.1	82.3	75.2	75.8
	$\Delta\delta$	0.5	0.1	-1.4	1.4
13b	δ	112.8	88.4	77.9	71.2
	$\Delta\delta$	14.7	10.7	1.6	-0.7

Die ermittelten $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten der Zuckerprotonen in den Komplexen **13a** und **13b** sind in Tabelle 2.4.5 zusammengestellt. Ein Vergleich mit den Literaturwerten^[66] der freien α - und β -D-Threofuranosen zeigt, dass sich bei Komplexbildung die Konformation der Furanosen ändert. Betrachtet man die gemessenen Kopplungskonstanten in **13a** und **13b** untereinander, so stellt man – abgesehen von der $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ -Kopplungskonstante – eine große Übereinstimmung fest, welche sich in einer ähnlichen Konformation widerspiegeln sollte.

Tab. 2.4.5: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen in $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-L-Threof-1,3H}_2)]$ **13a**, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-L-Threof1,2H}_2)]$ **13b** und der freien α - und β -D-Threofuranose.^[66]

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4A}$	$^3J_{3,4B}$	$^2J_{4A,4B}$
α -D-Threof	1.2	1.9	3.3	5.6	-10.1
β -D-Threof	4.1	4.1	3.6	5.4	-9.6
13a	<1	<1	<1	3.8	-9.6
13b	2.5	1.4	1.1	3.9	-9.9

Die $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ -, $^3J_{\text{H}_2,\text{H}_3}$ - und $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4A}$ -Kopplungskonstanten in **13a** nehmen ausschließlich Werte von weniger als einem Hertz an, die Torsionswinkeln von ca. 90° entsprechen. Damit ergibt sich eine Furanosekonformation von 3T_2 oder E_2 .

In **13b** wird beim Vergleich zur freien β -D-Threose eine starke Verkleinerung der $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ -, $^3J_{\text{H}_2,\text{H}_3}$ - und $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4A}$ -Kopplungskonstanten beobachtet. Aus den gefundenen Werten von 1.4 Hz und 1.1 Hz, für die $^3J_{\text{H}_2,\text{H}_3}$ - und $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4A}$ -Kopplungskonstanten resultieren annähernd Torsionswinkel von 90° . Unter Berücksichtigung der $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ - und $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4B}$ -Kopplungskonstanten ergibt sich damit auch hier eine Furanosekonformation von 3T_2 oder E_2 . Die Annahme, dass es sich im Komplex **13b** aufgrund der sehr kleinen $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ -Kopplungs-

konstante um eine α -Threofuranose handeln könnte, ist eindeutig widerlegbar. Bei einer möglichen Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments an O1/O2 der α -Threofuranose, müssen die H-Atome H1/H2 und H2/H3 zueinander antiperiplanar stehen. Damit ergeben sich jeweils Kopplungskonstanten von ≈ 8 Hz, welche nicht beobachtet werden.

Aus Lösungen von 1:1-Umsetzungen konnten durch Sättigung mit Aceton und anschließender Ethanolüberschichtung innerhalb von drei Tagen Kristalle des Komplexes **13a** erhalten werden. Abbildung 2.4.5 zeigt die ORTEP-Darstellung von **13a** in der Röntgenstruktur [Pd(*R,R*-chxn)(α -L-Threof1,3H₂)] · 2 H₂O (**13a** · 2 H₂O) mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln. Es handelt sich hierbei um den ersten röntgenkristallographischen Beleg einer Tetrose überhaupt. **13a** · 2 H₂O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ mit zwei Formeleinheiten pro asymmetrischer Einheit.

Betrachtet man die O-Pd-O-Bindungswinkel, so wird – wie in der Kristallstruktur **9c** · 3 H₂O (siehe Abschnitt 2.3.5) – eine leichte Aufweitung des idealen 90°-Winkels beobachtet. Damit sind aufgrund der 1,3-Diolato-Koordination die O-Pd-O-Winkel mit 96.18(17)° und 95.83(18)° um ca. 10° größer als bei vergleichbarer 1,2-Diolato-Koordination. Die Pd-O-Bindungslängen sind mit $\bar{d}_{\text{PdO}} = 2.009$ Å nur geringfügig kürzer als die Pd-N-Abstände von $\bar{d}_{\text{PdN}} = 2.035$ Å.

Aus der ermittelten Pseudorotation von *P* = 352.7(5)° und 358.0(6)° der beiden Furanoseringe in der asymmetrischen Einheit ergibt sich eine Konformation nah an ³T₂, welche der aus den ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten abgeleiteten Konformation in Lösung entspricht. Werden ausgehend von den aus der Kristallstruktur **13a** · 2 H₂O erhaltenen H,H-Torsionswinkeln die entsprechenden H,H-Kopplungskonstanten nach *Haasnoot et al.*^[48] berechnet, so erhält man eine gute Übereinstimmung mit den in Lösung gemessenen (vgl. Tabelle 2.4.6).

Tab. 2.4.6: Berechnete H,H-Kopplungskonstanten für die in der asymmetrischen Einheit von **13a** · 2 H₂O enthaltenen voneinander unabhängigen Komplexe **13a**.

	³ J _{1,2}	³ J _{2,3}	³ J _{3,4A}	³ J _{3,4B}
13a (1)	1.2	1.6	1.5	5.0
13a (2)	1.2	1.7	1.4	4.6

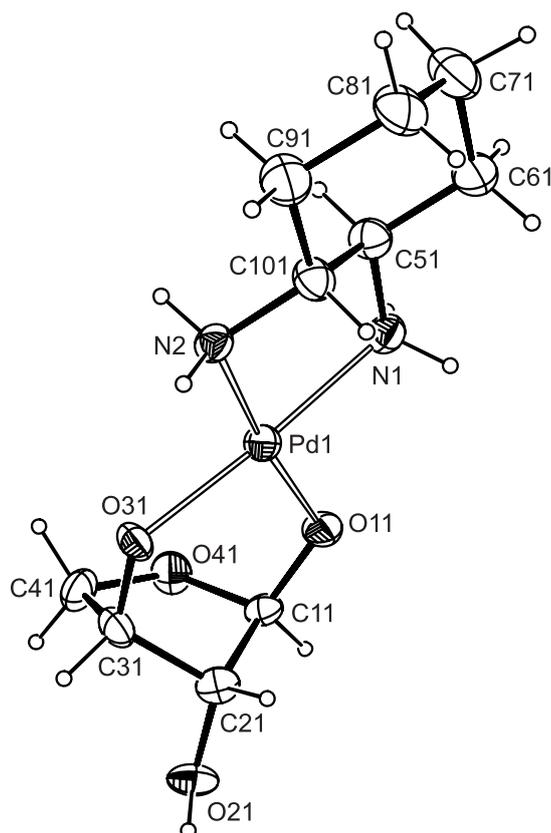


Abb. 2.4.5: ORTEP-Darstellung von **13a** in der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\alpha\text{-L-Threof1,3H}_2)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**13a** \cdot $2 \text{H}_2\text{O}$). Dargestellt ist eine von zwei in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Formeleinheiten des Komplexes **13a**, mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide von 50 %. Abstände (Å): Pd1-O11 2.013(4), Pd1-O31 2.009(4), Pd1-N1 2.050(5), Pd-N2 2.020(5), Pd2-O12 2.002(4), Pd2-O32 2.010(4), Pd2-N3 2.043(5), Pd2-N4 2.026(5); Bindungswinkel (°): O11-Pd1-O31 96.18(17), O11-Pd1-N1 91.33(19), O31-Pd1-N2 89.3(2), N1-Pd1-N2 83.1(2), O12-Pd2-O32 95.83(18), O12-Pd2-N3 90.34(19), O32-Pd2-N4 90.0(2), N3-Pd2-N4 83.8(2); Torsionswinkel (°): H11-C11-C21-H21 86.6, H21-C21-C31-H31 -81.2, H31-C31-C41-H411 -28.1, H31-C31-C41-H412 92.6, H12-C12-C22-H22 87.2, H22-C22-C32-H32 -80.5, H32-C32-C42-H421 -30.4, H32-C32-C42-H422 90.3(8); Faltungs-^[45] und Pseudorotationsparameter^[46] für die Furanoseringe: C11-C21-C31-C41-O41: $Q = 0.425(7)\text{Å}$, $\varphi = 262.7(9)^\circ$, $P = 352.7(5)^\circ$, $\tau = 43.4(4)^\circ$, C12-C22-C32-C42-O42: $Q = 0.410(8)\text{Å}$, $\varphi = 268.0(10)^\circ$, $P = 358.0(6)^\circ$, $\tau = 41.9(4)^\circ$.

13a \cdot $2 \text{H}_2\text{O}$ verfügt über ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem, welches zur Ausbildung von Schichten in [100] führt, die über die Wasserstoffbrückenbindungen O91-H \cdots O21 und O91-H \cdots O22 miteinander verbunden sind. Abbildung 2.4.6 zeigt einen Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem in **13a** \cdot $2 \text{H}_2\text{O}$. Die Tabelle 2.4.7 gibt darüber hinaus eine Aufstellung aller Wasserstoffbrückenbindungen in der Röntgenstruktur **13a** \cdot $2 \text{H}_2\text{O}$.

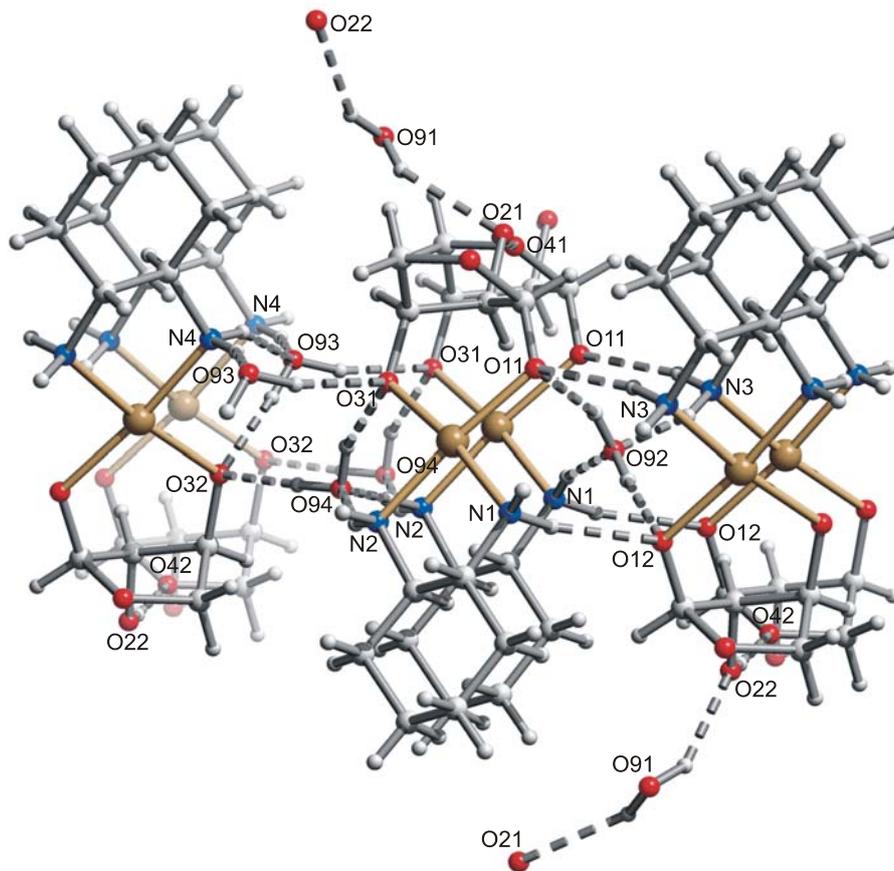


Abb. 2.4.6: Wasserstoffbrückenbindungssystem in der Kristallstruktur **13a** · 2 H₂O.

Tab. 2.4.7: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **13a** · 2 H₂O. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an Stickstoff, O21 und O22 gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N1	H71	O12 ⁱ	2.955(7)	0.90	2.09	161
N1	H72	O92 ⁱⁱ	2.886(6)	0.90	2.01	165
N2	H73	O94 ⁱⁱⁱ	2.967(7)	0.90	2.12	158
N2	H74	O94	2.981(7)	0.90	2.15	153
N3	H75	O11 ^{iv}	2.966(7)	0.90	2.09	163
N3	H76	O92 ⁱⁱⁱ	2.897(7)	0.90	2.02	163
N4	H77	O93 ⁱⁱⁱ	2.987(7)	0.90	2.15	154
N4	H78	O93	2.993(7)	0.90	2.16	154
O21	H211	O41 ^v	2.642(6)	0.82	1.84	166
O22	H221	O42 ^v	2.706(6)	0.82	1.90	170
O91	H913	O22 ^{vi}	2.895(10)	0.87(5)	2.11(5)	149(5)

Tab. 2.4.7: Fortsetzung.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O91	H914	O21	2.979(11)	0.87(5)	2.24(6)	142(5)
O92	H923	O12	2.752(6)	0.87(5)	1.88(5)	176(5)
O92	H924	O11 ^{iv}	2.725(6)	0.87(5)	1.91(5)	155(4)
O93	H931	O31 ^v	2.743(6)	0.86(3)	1.99(4)	146(5)
O93	H932	O32	2.735(6)	0.87(4)	1.87(5)	174(5)
O94	H941	O32	2.709(7)	0.87(4)	1.86(5)	166(6)
O94	H942	O31	2.701(6)	0.87(4)	1.88(4)	155(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y, z - 1$; ⁱⁱ $1 + x, y, z - 1$; ⁱⁱⁱ $1 + x, y, z$; ^{iv} $x, y, 1 + z$; ^v $x - 1, y, z$; ^{vi} $1 - x, 0.5 + y, 1 - z$.

2.4.4 D-Fructose

Im Gegensatz zu den bisherigen Zuckern – die alle zu den Aldosen gehören – ist die Fructose eine Ketose. Sie ist Bestandteil von vielen Ketodisacchariden und -oligosacchariden. Untersuchungen der Komplexbildungseigenschaften von Fructose stellen somit eine wichtige Grundlage für den Übergang zu komplexeren Systemen dar.

Wie ungeschützte Aldosen, bildet auch die Fructose in wässrigen Lösungen ein kompliziertes tautomeres Gleichgewicht. In Abhängigkeit von der Temperatur ist es möglich, fünf, oder nur die drei prozentual am stärksten vorkommenden Isomere in einer wässrigen Lösung nachzuweisen (Abbildung 2.4.7). Die Anteile von α -D-Fructopyranose sowie offenkettiger Keto-Form sind jedoch stets gering, so dass eine wässrige D-Fructoselösung überwiegend aus β -D-Fructopyranose, β -D-Fructofuranose und α -D-Fructofuranose besteht.^[75, 76, 77]

Reaktion von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Fructose in einem molaren Verhältnis von 1:1 verschiebt das tautomere Gleichgewicht zugunsten der β -D-Fructofuranose. Es entsteht der Hauptkomplex $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Fru}/2,3\text{H}_{-2})]$ **14a** (86.7 %), mit einer Koordination des $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})$ -Fragments an O2/O3 der β -D-Fructofuranose. Lösungen dieser Umsetzung sind erstaunlich beständig. So beobachtet man erst nach einigen Wochen bei 4 °C eine leichte dunkle Färbung der Lösung und Abscheidung von elementarem Paladium.

Veränderung des molaren Reaktionsverhältnisses auf 2:1 von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ zu D-Fructose führt zu einem Gemisch aus drei verschiedenen Komplexen mit fast gleichen Anteilen in Lösung. Zusätzlich zu **14a** (27.3 %) entsteht nun zu 32.7 % $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Frup}2,3;4,5\text{H}_{-4})]$ **14b** mit einer zweifachen Koordination des $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})$ -Fragments an

O2/O3 und O4/O5 der β -D-Fructopyranose und zu 27.3 % wahrscheinlich der Komplex $[\{Pd(R,R\text{-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Fruf1,3;2,4H-4})]$ **14c** mit Koordination an O1/O3 und O2/O4 der α -D-Fructofuranose.

Beim weiteren Verschieben des molaren Reaktionsverhältnisses zu 3:1 sinkt der prozentuale Anteil von **14a** weiter auf 17.1 % und die Lösung enthält mit 32.7 % und 27.3 % ausschließlich die Komplexe **14b** und **14c**. Reaktionslösungen der letzten beiden Molverhältnisse zeigen schon nach ca. drei Stunden bei 4 °C eine Abscheidung von elementarem Palladium. Eine Veranschaulichung der Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments in **14a–14c** ist in Abbildung 2.4.8 gegeben. Darüber hinaus zeigt Abbildung 2.4.9 die Abhängigkeit der Komplexbildung vom eingesetzten Molverhältnis an Hand der jeweiligen ^{13}C -NMR-Spektren. Die Zuordnung der ^{13}C - und ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen erfolgte durch Aufnahme von COSY-, TOCSY-, HMQC- und HMBC-Spektren bei den drei verschiedenen molaren Reaktionsverhältnissen. Tabelle 2.4.8 gibt dazu zusammenfassend die ^{13}C -NMR-Daten von D-Fructose in den einzelnen Komplexen mit den relativen chemischen Verschiebungen zur jeweiligen Fructose-Konfiguration.

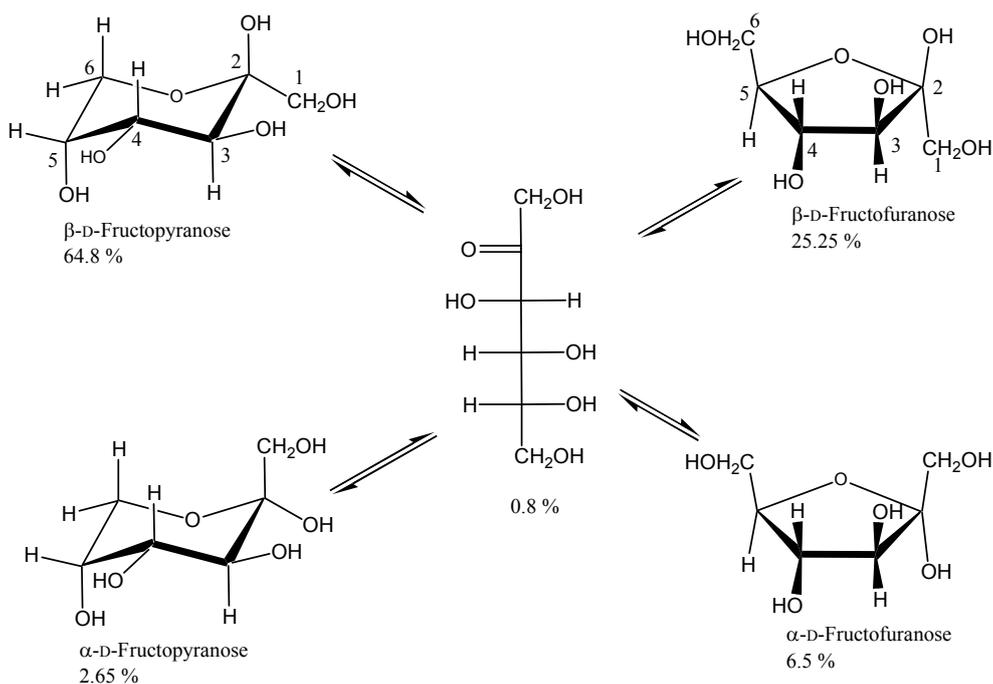


Abb. 2.4.7: Tautomerengleichgewicht von D-Fructose mit dem jeweiligen prozentualen Anteil in einer wässrigen Lösung bei 31 °C.^[75]

Die relativen ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen zeigen im Falle des 1,2-Diolato-Komplexes **14a** deutliche CIS-Werte von 11.5 ppm und 10.7 ppm für die C-Atome C2 und C3, welche eindeutig auf eine Koordination an den O-Atomen O2 und O3 schließen lassen. Auch für **14b** werden für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome C2, C4

und C5 Tieffeldverschiebungen von bis zu 8.7 ppm erhalten. Lediglich das C-Atom C3 zeigt eine mit 3.36 ppm deutlich zu kleine Verschiebung.

Für C2, C3 und C4 des 1,3-Bis-Diolato-Komplexes **14c** werden keine merklichen relativen ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen beobachtet. Der CIS-Wert von C1 ist jedoch mit einem Wert von 11.9 ppm unerwartet hoch. NMR-spektroskopische Untersuchungen mit D-(1- ^{13}C)-Fructose belegen dennoch eindeutig die korrekte Zuordnung des C-Atoms C1 von 75.8 ppm.

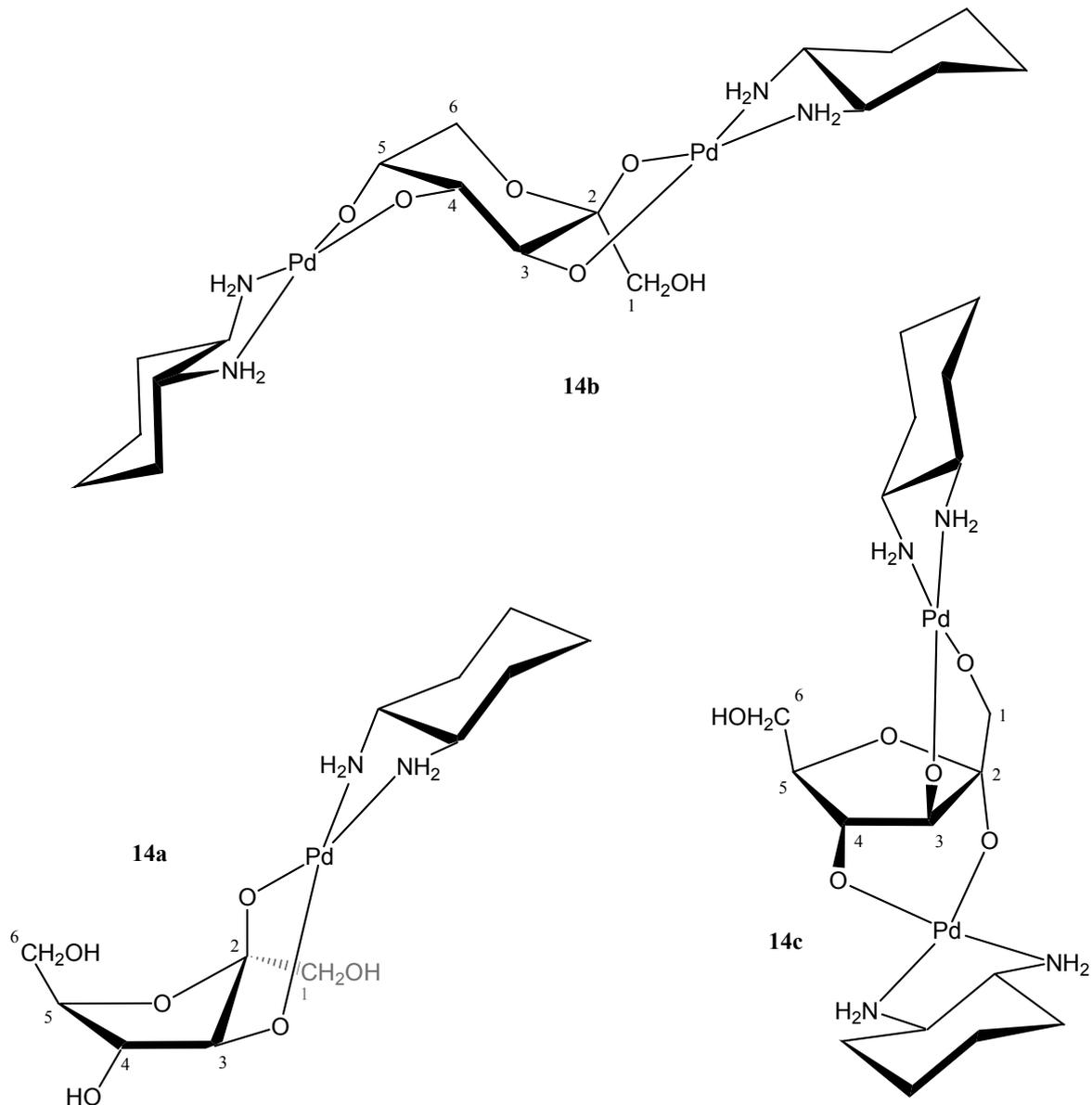


Abb. 2.4.8: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Fruf}2,3\text{H}_2)]$ **14a**, $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Frup}2,3;4,5\text{H}_4)]$ **14b**, $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Fruf}1,3;2,4\text{H}_4)]$ **14c**.

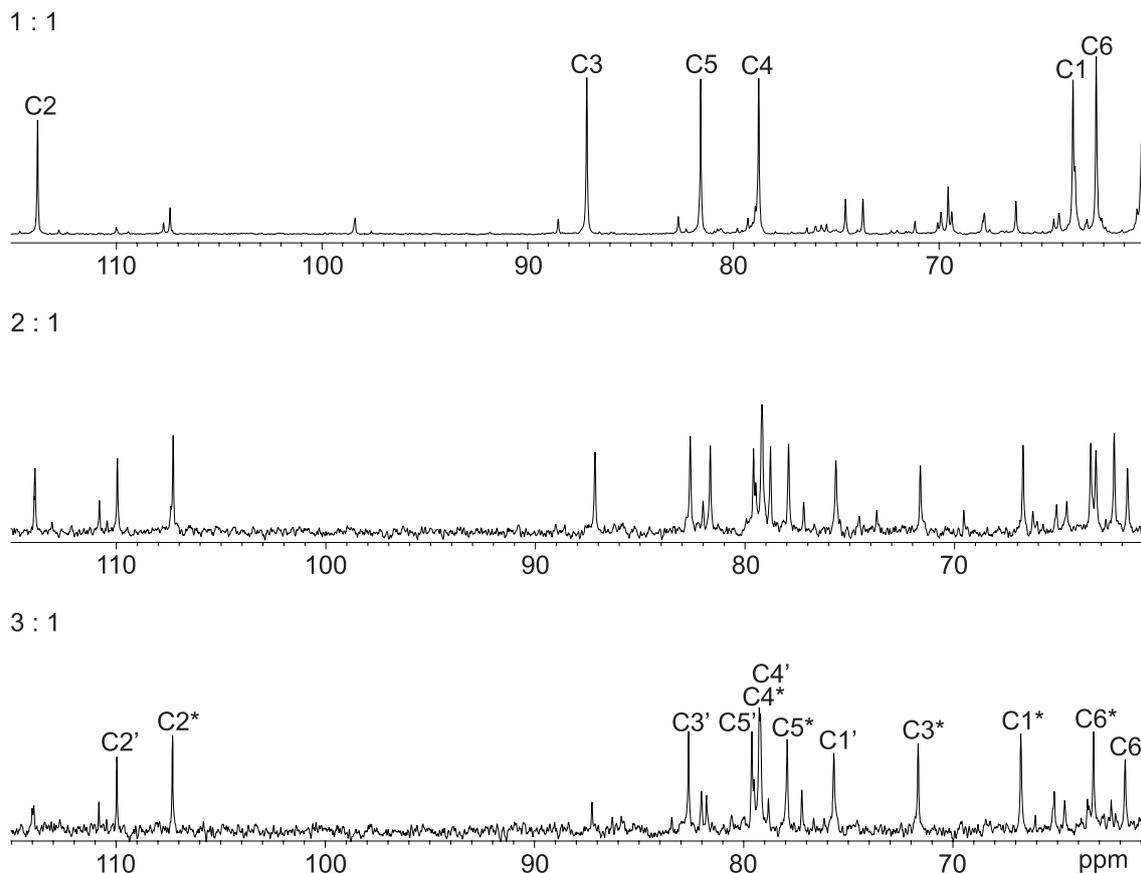


Abb. 2.4.9: ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Fructose bei verschiedenen Molverhältnissen. Oberes Spektrum zeigt die Zuordnung für Komplex **14a**. Im unteren bezeichnen die C*-Atome **14b** und die C'-Atome **14c**.

Aus den ^{13}C -NMR-Spektren allein lässt sich nicht ohne weiteres das vorliegende Isomer der Fructose ableiten. Einen Hinweis dazu geben aber die ^1H -NMR-Spektren. Wird angenommen, dass die Konformation der komplexierten Fructofuranose weitestgehend mit der Konformation wie sie in einer Vielzahl von Fructofuranosederivaten gefunden wird übereinstimmt, so lässt sich an Hand der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten und den daraus resultierenden Aufspaltungen von H4 und H5 Aussagen zum vorliegenden Anomer machen. Wie gezeigt werden konnte, bevorzugen β -D-Fructofuranose-Strukturen Nord-Konformationen in einem Bereich von $^2E \leftrightarrow ^2T_3 \leftrightarrow E_3$.^[78, 79] Die H-Atome H3/H4 und H4/H5 sind somit nahezu ekliptisch zu einander und es resultieren zwei große Kopplungskonstanten von ca. 7.5–8.5 Hz, die zu einem Tripletts zusammenfallen. Im Gegensatz dazu werden in α -D-Fructofuranose-Strukturen wesentlich kleinere $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4}$ und $^3J_{\text{H}_4,\text{H}_5}$ -Kopplungskonstanten von etwa jeweils 1–3 Hz und 4–6 Hz gefunden, aus denen sich Ost-Süd-Konformationen auf dem Pseudorotationskreises ergeben.^[78, 79]

In den Fructopyranoseformen mit 2C_5 -Konformation – in der die β -D-Fructopyranose ausschließlich vorliegt – sind H3/H4 axial und H5 äquatorial. Es wird somit für die $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4}$ -

Kopplungskonstante ein Wert von etwa 10–11 Hz und für die ${}^3J_{\text{H4,H5}}$ -Kopplungskonstante ein Wert zwischen 3.0–5.0 Hz erwartet und damit für H4 eindeutig ein Dublett von einem Dublett.^[78] Die α -D-Fructopyranose hingegen kann sowohl eine 2C_5 - als auch eine 5C_2 -Konformation annehmen. In letzterer werden zwei *gauche*-Kopplungen von ca. ${}^3J_{\text{H3,H4}} \approx {}^3J_{\text{H4,H5}} \approx 3\text{--}4$ Hz erhalten.^[78]

Mit diesen Überlegungen wäre eine Isomerenbestimmung unter Zuhilfenahme der ${}^3J_{\text{H,H}}$ möglich, dennoch sollte eine Unterscheidung von α -Fructofuranose und α -Fructopyranose (2C_5) schwierig sein.

Tab. 2.4.8: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von D-Fructose in $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Frup2,3H}_{-2})]$ **14a**, $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Frup2,3;4,5H}_{-4})]$ **14b**, $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Fruf1,3;2,4H}_{-4})]$ **14c**^{a)} und der freien D-Fructose.^[56, 80] Zum Vergleich zur jeweiligen isomeren Form der D-Fructose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{D-Fructose}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\beta\text{-D-Frup}$	δ	64.9	98.9	68.6	70.7	70.2	64.2
$\alpha\text{-D-Fruf}$	δ	63.9	105.2	83.0	77.0	82.2	62.1
$\beta\text{-D-Fruf}$	δ	63.7	102.3	76.4	75.4	81.5	63.3
14a	δ	63.5	113.8	87.1	78.8	81.6	62.4
Δ zu $\beta\text{-D-Frup}$	$\Delta\delta$	-0.2	11.5	10.7	3.4	0.1	-0.9
14b	δ	67.1	107.5	71.9	79.4	78.2	63.5
Δ zu $\beta\text{-D-Frup}$	$\Delta\delta$	2.2	8.6	3.3	8.7	8.0	-0.7
14c	δ	75.8	110.2	82.8	79.3	79.8	62.0
Δ zu $\alpha\text{-D-Fruf}$	$\Delta\delta$	11.9	5.0	-0.2	2.3	-2.4	-0.1

a) ${}^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebung in H_2O Referenz C_6D_6 (Kapillare), $\delta = 128.0$ ppm.

Wie die Tabelle 2.4.9 zeigt, stimmen im Falle von **14a** und **14b** die gemessenen H,H-Kopplungskonstanten mit den theoretischen Erwartungen überein. In **14b** erhält man für die ${}^3J_{\text{H3,H4}}$ - und ${}^3J_{\text{H4,H5}}$ -Kopplungskonstanten Werte von 9.2 Hz bzw. 4.2 Hz und kann somit eindeutig auf die β -Fructopyranoseform schließen. Die entsprechenden Kopplungskonstanten in **14a** nehmen Werte von ${}^3J_{\text{H3,H4}} = 6.8$ Hz und ${}^3J_{\text{H4,H5}} = 7.3$ Hz an und lassen damit nur eine β -Fructofuranoseform zu. Nach der Karplus-Beziehung (vgl. Punkt 1 Abschnitt 2.4.1) ergeben sich damit Torsionswinkel von 156° und 141.5° .

Im Komplex **14c**, werden für die ${}^3J_{\text{H3,H4}}$ - und ${}^3J_{\text{H4,H5}}$ -Kopplungskonstanten Werte von unter einem Hertz erhalten. Aus diesen Werten ergibt sich für die H-Atome H3/H4 und H4/H5 jeweils ein Torsionswinkel von nahezu 90° . Aufgrund der Flexibilität des Furanosering sind diese Torsionswinkel in der α -Fructofuranose mit einer Konformation

zwischen 3E und 3T_2 denkbar. Für das Vorliegen der α -Fructopyranose (2C_5 , Koordination an O1/O3 und O2/O4), sollte eine grössere ${}^3J_{H_4,H_5}$ -Kopplungskonstante erwartet werden.

Tab. 2.4.9: ${}^3J_{H,H}$ - und ${}^2J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen in [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Fru μ 2,3H $_{-2}$)] **14a**, [$\{Pd(R,R\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Fru}\mu 2,3;4,5H_{-4})$] **14b** und [$\{Pd(R,R\text{-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Fru}\mu 1,3;2,4H_{-4})$] **14c**.

	${}^2J_{1A,1B}$	${}^3J_{3,4}$	${}^3J_{4,5}$	${}^3J_{5,6A}$	${}^3J_{5,6B}$
14a	-11.9	6.8	7.3	–	2.6
14b	-11.2	9.2	4.2	–	2.2
14c	-10.1	<1	<1	–	–

DIS-Experiment

Die Isomerenbestimmung unter zu Hilfenahme der 1H -NMR-Daten ist schwierig bei stark überlagerten Peaks, wie man sie in **14c** erhält. Als zusätzlichen Beleg für die Richtigkeit der getroffenen Bestimmungen wurde ein weiteres NMR-Experiment durchgeführt, das auf der Deuterium-induzierten ${}^{13}C$ -Verschiebung (DIS „deuterium-induced ${}^{13}C$ differential isotope shift“) beruht.^[56, 76]

Die Deuterium-induzierte ${}^{13}C$ -Verschiebung wird hervorgerufen durch den schnellen Austausch von –OH gegen –OD und wird definiert als Differenz der gemessenen ${}^{13}C$ -NMR-chemischen Verschiebung in H_2O und in D_2O ($\delta^{13}C_{H_2O} - \delta^{13}C_{D_2O}$). Die Größe des DIS-Wertes ist abhängig von der am jeweiligen C-Atom direkt bindenden OH-Gruppe und der Stellung der indirekt bindenden OH-Gruppen. Für die Voraussage von DIS-Werten sind die in Tabelle 2.4.10 zusammengefassten Parameter berechnet worden.^[56, 76] Die aufgelisteten Werte verhalten sich additiv.

Tab. 2.4.10: Parameter für die Deuterium-induzierte ${}^{13}C$ -Verschiebung^[56, 76] in ppm.

Parameter	Definition
direkt bindende OH-Gruppen	
$\beta = 0.14$	Verschiebung eines C-Atoms durch eine direkt bindende OD-Gruppe
$\beta^a = 0.11$	Verschiebung eines anomeren C-Atoms durch eine direkt bindende OD-Gruppe
$\beta^b = 0.15$	Verschiebung eines primären C-Atoms (CH_2OH) durch eine direkte OD-Gruppe
benachbarte OH-Gruppen	
$\gamma = 0.03$	Verschiebung eines Ring-C-Atoms durch eine benachbarte OD-Gruppe
$\gamma_t = 0.06$	Verschiebung eines Ring-C-Atoms durch eine OD-Gruppe in <i>trans</i> -Stellung
$\gamma_c = 0.03$	Verschiebung eines Ring-C-Atoms durch eine OD-Gruppe in <i>cis</i> -Stellung

Zur Unterscheidung der Isomeren betrachtet man die DIS-Werte an C5 und C6. Beim Vorliegen einer Fructopyranose ergibt sich für C6 ein Wert von 0.6 ppm, da durch die fehlende direkt anbindende OH-Gruppe nur der geringe γ_t -Wert der benachbarten OD-Gruppe in *trans*-Stellung zur Geltung kommt. Für die Fructofuranose hingegen erwartet man einen Wert von 0.15 ppm (β^b). Die DIS-Werte des C-Atoms C5_{Fru} sind ebenfalls sehr unterschiedlich. So wird für C5_{Frup} ein Wert von 0.16 ppm und für C5_{Fruf} ein Wert von ca. 0.6 ppm erhalten.

Die gemessenen DIS-Werte für **14a** und **14b** im Vergleich zu den Literaturdaten der freien D-Fructose sind in Tabelle 2.4.11 zusammengestellt. Für **14c** konnten keine sicheren Werte erhalten werden. Die Ergebnisse bestätigen, dass aus den $^3J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten hergeleitete Isomer der komplexierten D-Fructose. Das Nichtauffinden von DIS-Werten an den C-Atomen C2/C3 in **14a** bzw. C2/C3/C4/C5 in **14b** bestätigen darüber hinaus die Koordination von Palladium(II) an den jeweils bindenden O-Atomen. Die Werte für C1 sind bedingt durch die Koordination an O2 und damit dem Wegfall der benachbarten OH-Gruppe etwas erniedrigt. Dies betrifft im gleichen Maße das C-Atom C6 in **14b**.

Tab. 2.4.11: DIS-Werte der freien D-Fructose^[56] im Vergleich zu den DIS-Werten von [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Fru_{2,3H-2})] **14a** und [$\{Pd(*R,R*-chxn)\}_2(\beta$ -D-Fru_{2,3;4,5H-4})] **14b**.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
β -Fructopyranose	$\Delta\delta$	0.18	0.12	0.18	0.19	0.16	0.06
α -Fructofuranose	$\Delta\delta$	–	0.10	0.22	0.18	0.07	0.13
β -Fructofuranose	$\Delta\delta$	0.18	0.11	0.17	0.15	0.06	0.14
14a	$\Delta\delta$	0.13	≈ 0	≈ 0	0.17	0.10	0.11
14b	$\Delta\delta$	0.12	≈ 0				

2.5 *Pd(R,R-chxn)-Komplexe mit ungeschützten Aldosen*

2.5.1 Allgemeines

Nicht derivatisierte Monosaccharide gehören zu den wichtigsten natürlich vorkommenden Kohlenhydraten. Aus komplexchemischer Sicht stellen sie durch ihre Isomeriefähigkeit (α - und β -Pyranose, α - und β -Furanose und offenkettige Formen) und reduzierenden Eigenschaften eine Herausforderung dar, da sie durch ihre Vielzahl an Koordinationsmöglichkeiten nicht nur zu komplizierten Komplexmischungen führen können, sondern die gebildeten Komplexe darüber hinaus auch relativ redoxunbeständig sind.

Wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen, ist die Komplexbildung mit Aldopentosen und -hexosen stark vom eingesetzten Reaktionsverhältnis abhängig. Die Koordinations-, Konfigurations- und Konformationsaufklärung der gebildeten Komplexe in Lösung erfolgte durch ^1H -, ^{13}C -, COSY-, TOCSY-, HMBC- und HMQC-NMR-Spektren, wobei die Untersuchungen durch die Komplexinstabilität begrenzt sind. Komplexe, die aus 1:1-Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ zu Aldose hervorgehen, sind im Allgemeinen redoxstabiler als die entsprechenden Komplexe aus 3:1-Umsetzungen.

2.5.2 D-Xylose und D-Idose

Wässrige Lösungen von D-Xylose enthalten vorwiegend die Pyranoseformen – mit einem Anteil von 61.5 % β -D-Xylopyranose und 36.8 % α -D-Xylopyranose^[81] – welche ausschließlich in der $^4\text{C}_1$ -Konformation vorliegen. Die Furanoseformen stellen dagegen nur einen Gesamtanteil von weniger als 2 % in Lösung dar.

Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Xylose in einem molaren Verhältnis von 3:1 ergibt ein kompliziertes Komplexmisch von vier verschiedenen Komplexen in Lösung. Zu 42.2 % beobachtet man die Bildung des Komplexes $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Xylp}1,2;3,4\text{H}_{-4})]$ **15a** mit Koordination des $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})$ -Fragments an O1/O2 und O3/O4 der α -D-Xylopyranose ($^4\text{C}_1$) erfolgt. Eine zweifache Koordination von Palladium an β -D-Xylopyranose ($^4\text{C}_1$) wird zu 26.2 % im Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Xylp}1,2;3,4\text{H}_{-4})]$ **15b** beobachtet. Diese Angaben stützen sich einerseits auf die deutlich auftretenden CIS-Werte von bis zu 12.0 ppm für die an den jeweiligen koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome (Tabelle 2.5.1) und andererseits auf die gefundenen typischen $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten beider

Xylopyranosen in der 4C_1 -Konformation (Tabelle 2.5.2). Abbildung 2.5.1 veranschaulicht die Koordination in **15a** und **15b**.

Tab. 2.5.1: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von D-Xylose in [$\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Xylyp-1,2;3,4H}_{-4})$] **15a**, [$\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Xylyp1,2;3,4H}_{-4})$] **15b**, [$\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Xylyp-1,3;2,4H}_{-4})$] **15c**, [$\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Xylyf1,2;3,5H}_{-4})$] **15d**, von freier α - und β -D-Xylopyranose^[82] und α - und β -D-Xylofuranose^[81, 83, a)] in D_2O . Zum Vergleich zur jeweiligen isomeren Form der D-Xylose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{D-Xylose}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$\alpha\text{-D-Xylyp}$	δ	93.7	73.0	74.3	70.9	62.4
$\beta\text{-D-Xylyp}$	δ	98.1	75.5	77.3	70.7	66.7
$\alpha\text{-D-Xylyf}^{(a)}$	δ	97.1	77.8	76.2	79.3	61.6
$\beta\text{-D-Xylyf}^{(a)}$	δ	103.2	81.0	76.0	83.6	62.2
15a	δ	102.2	83.3	86.3	78.7	63.7
	$\Delta\delta$	8.5	10.3	12.0	7.8	1.3
15b	δ	106.6	85.1	87.0	79.9	65.5
	$\Delta\delta$	8.5	9.6	9.7	9.2	-1.2
15c	δ	95.6	74.5, 70.4, 68.2 ^{b)}			59.1
15d	δ	111.5	91.8	78.9	81.6	61.1
	$\Delta\delta$	14.4	14.0	2.7	2.3	-0.5

^{a)} C2–C5 von Methyl- α - und β -D-Xylofuranosiden, ^{b)} keine genaue Zuordnung möglich.

Tab. 2.5.2: ${}^3J_{\text{H,H}}$ - und ${}^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen in [$\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Xylyp1,2;3,4H}_{-4})$] **15a**, [$\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Xylyp1,2;3,4H}_{-4})$] **15b**, [$\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Xylyp1,3;2,4H}_{-4})$] **15c** und [$\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Xylyf1,2;3,5H}_{-4})$] **15d**.

	${}^3J_{1,2}$	${}^3J_{2,3}$	${}^3J_{3,4}$	${}^3J_{4,5A}$	${}^3J_{4,5B}$	${}^2J_{5A,5B}$
15a	3.7	8.9	9.2	≈ 7.4	4.8	-10.3
15b	7.2	9.2	9.1	–	–	–
15c	≈ 1	–	–	1.4	≈ 1	-11.2
15d	3.1	2.2	5.9	2.4	8.0	-12.1

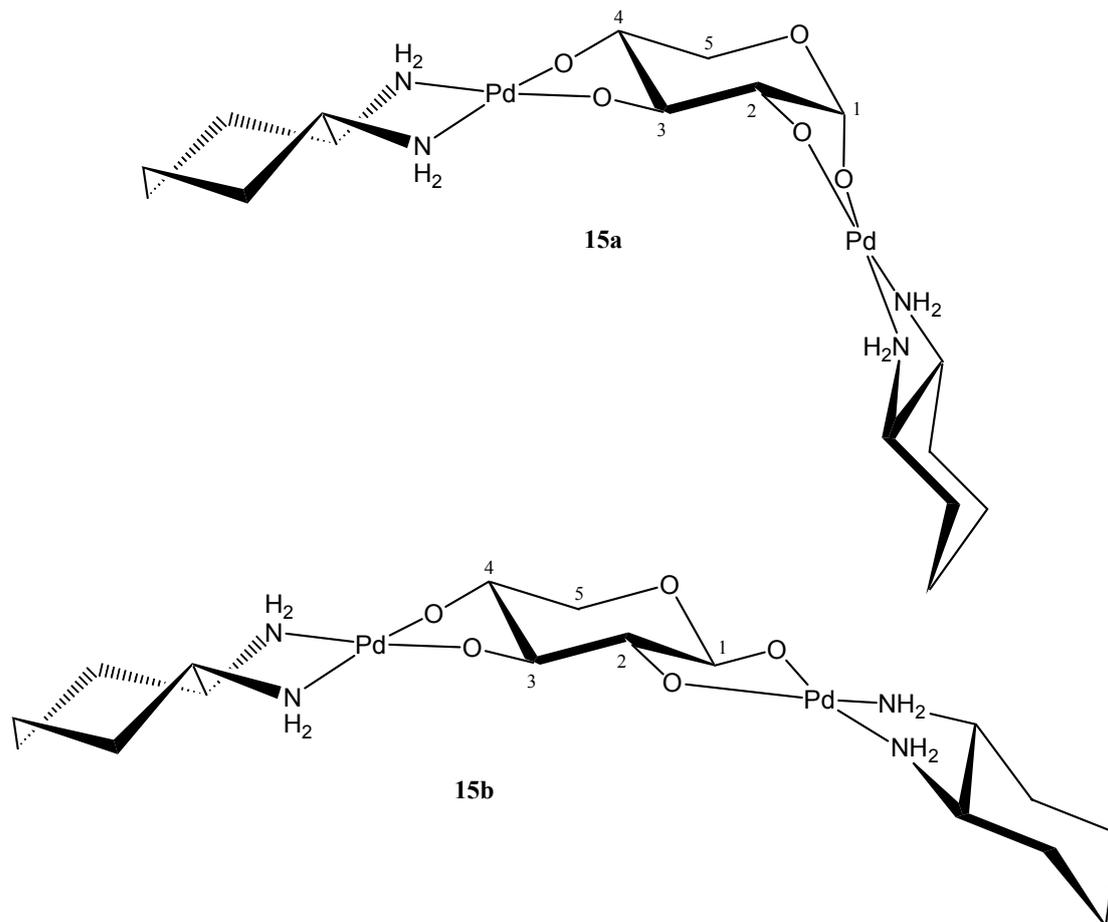


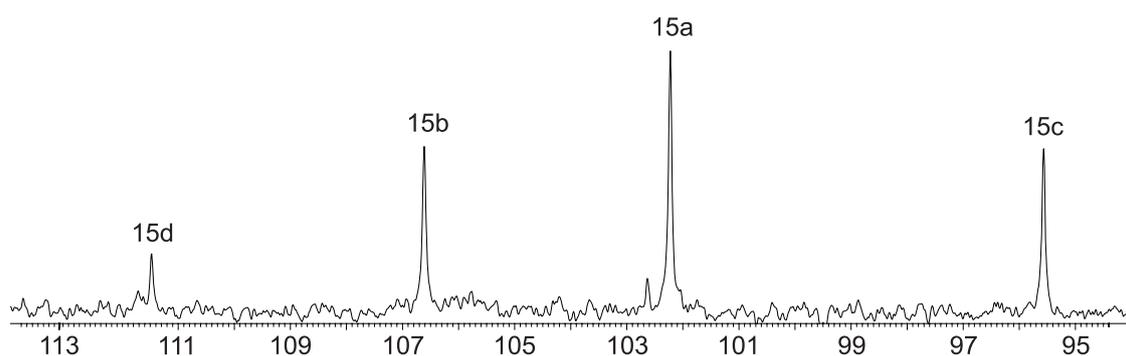
Abb. 2.5.1: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Xyl}p1,2;3,4H_4)]$ **15a** und $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Xyl}p1,2;3,4H_4)]$ **15b**.

Eine Aussage zur Konformation und zum Koordinationsmodus des Komplexes **15c**, welcher zu 23.8 % gebildet wird, wird durch starke Signalüberlagerungen von H2, H3 und H4 im Bereich von 2.41–2.24 ppm erschwert. Aufgrund dieser Protonenüberlagerungen lässt sich keine genaue Bestimmung der zugehörigen C-Atome durch HMQC- und HMBC-Spektren vornehmen. Man erkennt jedoch sowohl für die Protonen H2–H4, als auch für alle C-Atome (Tabelle 2.5.1) eine Hochfeldverschiebung. Die ungewöhnlich kleine $^3J_{H1,H2}$ -Kopplungskonstante von ca. einem Hertz lässt zunächst eine β -Furanosekonformation vermuten. Diese Konformation kann jedoch widerlegt werden, da aufgrund der Stellung der O-Atome in der β -D-Xylofuranose keine Komplexbildung des Typs $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Xyl}fH_4)]$ möglich ist. Folglich müsste es sich um einen monometallierten Komplex handeln, der, wenn er in einer 3:1-Umsetzung schon zu 28.8 % gebildet wird, in einer 1:1-Umsetzung ebenfalls mit einem großen Prozentsatz sichtbar sein muss. Wie aus dem Vergleich des C1-Bereichs der ^{13}C -NMR-Spektren beider Reaktionsverhältnisse jedoch sichtbar wird (Abbildung 2.5.2), ist kein nennenswerter Anteil von **15c** in der 1:1-Umsetzung vorhanden.

Höchstwahrscheinlich handelt es sich bei Komplex **15c** um eine β -D-Xylopyranose in 1C_4 -Konformation mit einer Koordination des $\text{Pd}(R,R\text{-chxn})$ -Fragments an O1/O3 und O2/O4.

Dafür spricht zum einen das Argument, mit dem die Furanosekonformation widerlegt werden konnte, zum anderen die gefundene, sehr kleine $^3J_{H_1,H_2}$ -Kopplungskonstante, die nur aufgrund der antiperiplanaren Stellung von O1/O2 zustande kommen kann (vgl. Punkt 3. in Abschnitt 2.3.1 und Abschnitt 2.5.6) und zum Dritten die gefundenen *gauche-gauche*-Kopplungen der Protonen H4/H5A und H4/H5B, die zwingend für eine 1C_4 -Xylopyranose sind (Tabelle 2.5.2). Das Nichtauffinden von merklichen CIS-Werten bzw. die beobachtbare Hochfeldverschiebung der an den koordinierenden O-Atome gebundenen C-Atome ist darüber hinaus ein weiteres Indiz für eine 1,3-Diolato-Koordination (siehe Abschnitt 2.3.5 und 2.4.3).

3 : 1



1 : 1

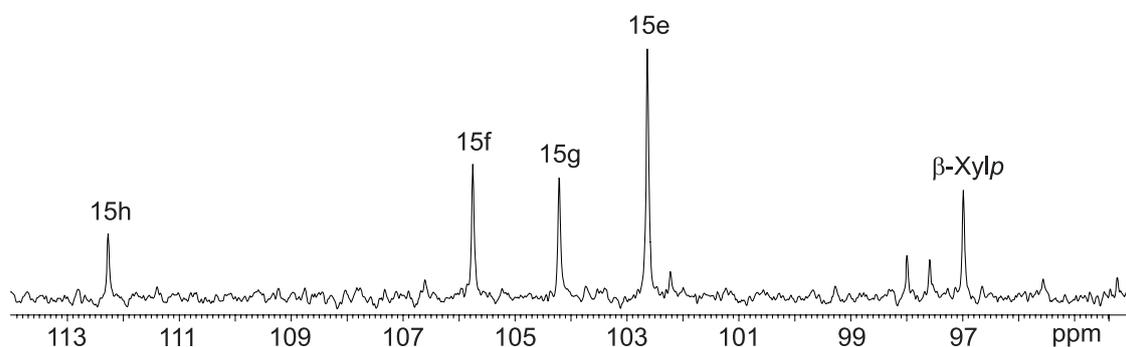


Abb. 2.5.2: Vergleich des C1-Bereichs der ^{13}C -NMR-Spektren für die Umsetzung $[Pd(R,R\text{-}chxn)(OD)_2]$ (0.5 M) mit D-Xylose in den Molverhältnissen 3:1 und 1:1.

Trotz der geringen Häufigkeit von Komplex **15d** von nur 7.8 % in der oben beschriebenen Reaktionslösung konnten sämtliche 1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen und H,H-Kopplungskonstanten des Zuckers ermittelt werden. Auffällig sind die gemessenen *gauche*-Kopplungskonstanten für alle Ringprotonen (Tabelle 2.5.2). Eine Erklärung für die gefundenen Kopplungskonstanten ist aller Wahrscheinlichkeit nach das Vorliegen der α -D-Xylofuranose. Die ebenfalls mögliche 1C_4 -Konformation der Xylopyranose kann aufgrund der gefundenen $^3J_{H_4,H_5A}$ - und $^3J_{H_4,H_5B}$ -Kopplungskonstanten von 2.4 Hz und 8.0 Hz ausgeschlossen werden.

Die Problematik beim Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von **15d** mit freier α -D-Xylofuranose besteht darin, dass aufgrund des prozentualen Anteils von unter einem Prozent der α -D-Xylofuranose in einer wässrigen Xyloselösung keine verlässlichen ^{13}C -NMR-Daten für die C-Atome C2–C5 zur Verfügung stehen. Als Näherung werden die chemischen Verschiebungen des Methyl- α -D-xylofuranosids herangezogen. Man erhält somit für die C-Atome C1 und C2 eine starke Tieffeldverschiebung von bis zu 14.4 ppm, welche ein eindeutiger Hinweis für eine Koordination an O1/O2 ist (Tabelle 2.5.1). Für die restlichen C-Atome wird nur eine sehr schwache Verschiebung gefunden, so dass man einen monometallierten Komplex vermutet. Der Vergleich des C1-Bereichs der ^{13}C -NMR-Spektren der 3:1- und 1:1-Umsetzung (Abbildung 2.5.2) zeigt jedoch ein völliges Verschwinden von **15d** und das Entstehen eines neuen Komplexes in der 1:1-Umsetzung. Somit handelt es sich bei **15d** höchstwahrscheinlich um den Komplex $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Xylf}1,2;3,5\text{H}_4)]$ mit einer Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments an O1/O2 und O3/O5 der α -D-Xylofuranose und einer Furanosekonformation zwischen E_2 und 3T_2 .^[73] Abbildung 2.5.3 verdeutlicht die Koordination in **15c** und **15d**.

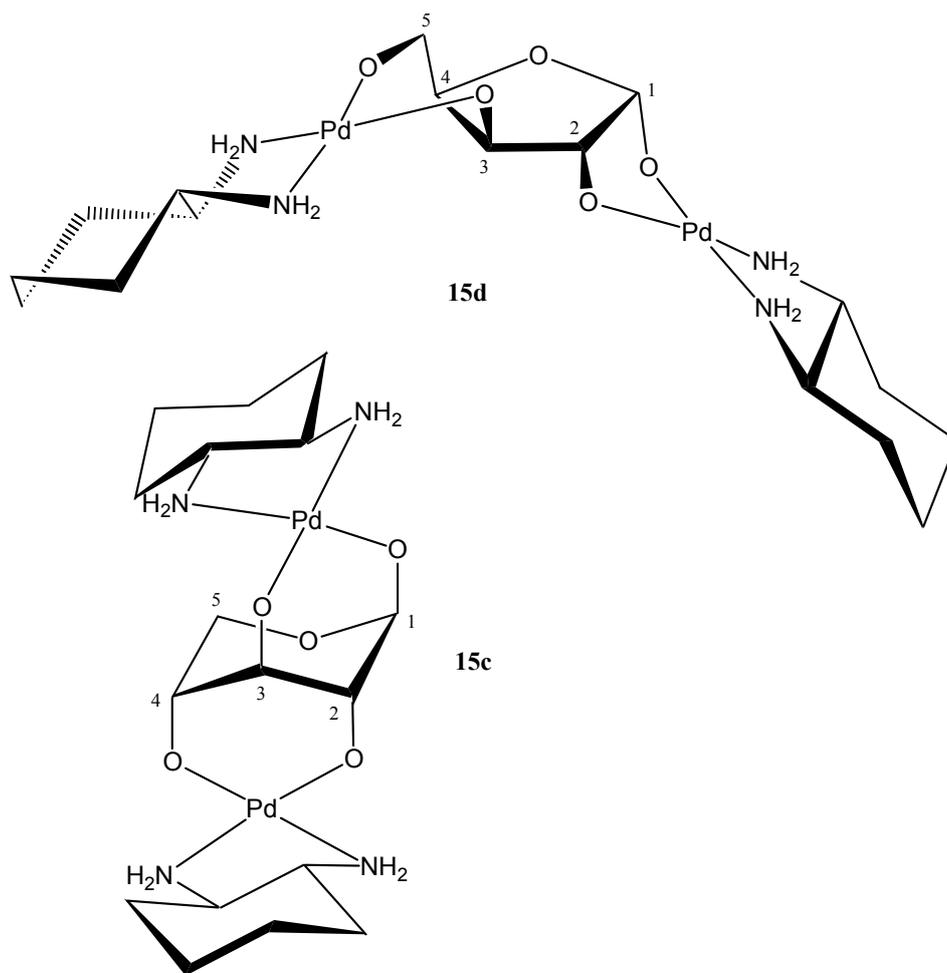


Abb. 2.5.3: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Xylp}1,3;2,4\text{H}_4)]$ **15c** und $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Xylf}1,2;3,5\text{H}_4)]$ **15d**.

Wie die Abbildung 2.5.2 zeigt, werden bei Veränderung des Molverhältnisses von $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ zu D-Xylose auf 1:1 völlig andere Komplexe gebildet. Während in der 3:1-Umsetzung die Bildung von dimetallierten Komplexen dominiert, beobachtet man nun neben noch nicht umgesetzter D-Xylose die Entstehung von vier monometallierten Hauptkomplexen. Im Einzelnen handelt es sich dabei um die beiden Pyranosekomplexe $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Xylp1,2H}_2)]$ **15e** (31.9 %) und $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\beta\text{-D-Xylp1,2H}_2)]$ **15f** (15.8 %) sowie die beiden Furanosekomplexe $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\beta\text{-D-Xylf1,3H}_2)]$ **15g** (13.8 %) und $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Xylf1,2H}_2)]$ **15h** (6.3 %) (Abbildung 2.5.4). Diese Angaben werden durch die in den Tabellen 2.5.3 und 2.5.4 zusammengefassten H,H-Kopplungskonstanten und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen gestützt. So erhält man für die beiden Pyranosekomplexe **15e** und **15f** Xylopyranose-typische $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten und jeweils charakteristische Tieffeldverschiebungen für die C-Atome C1 und C2 von bis zu 9.0 ppm.

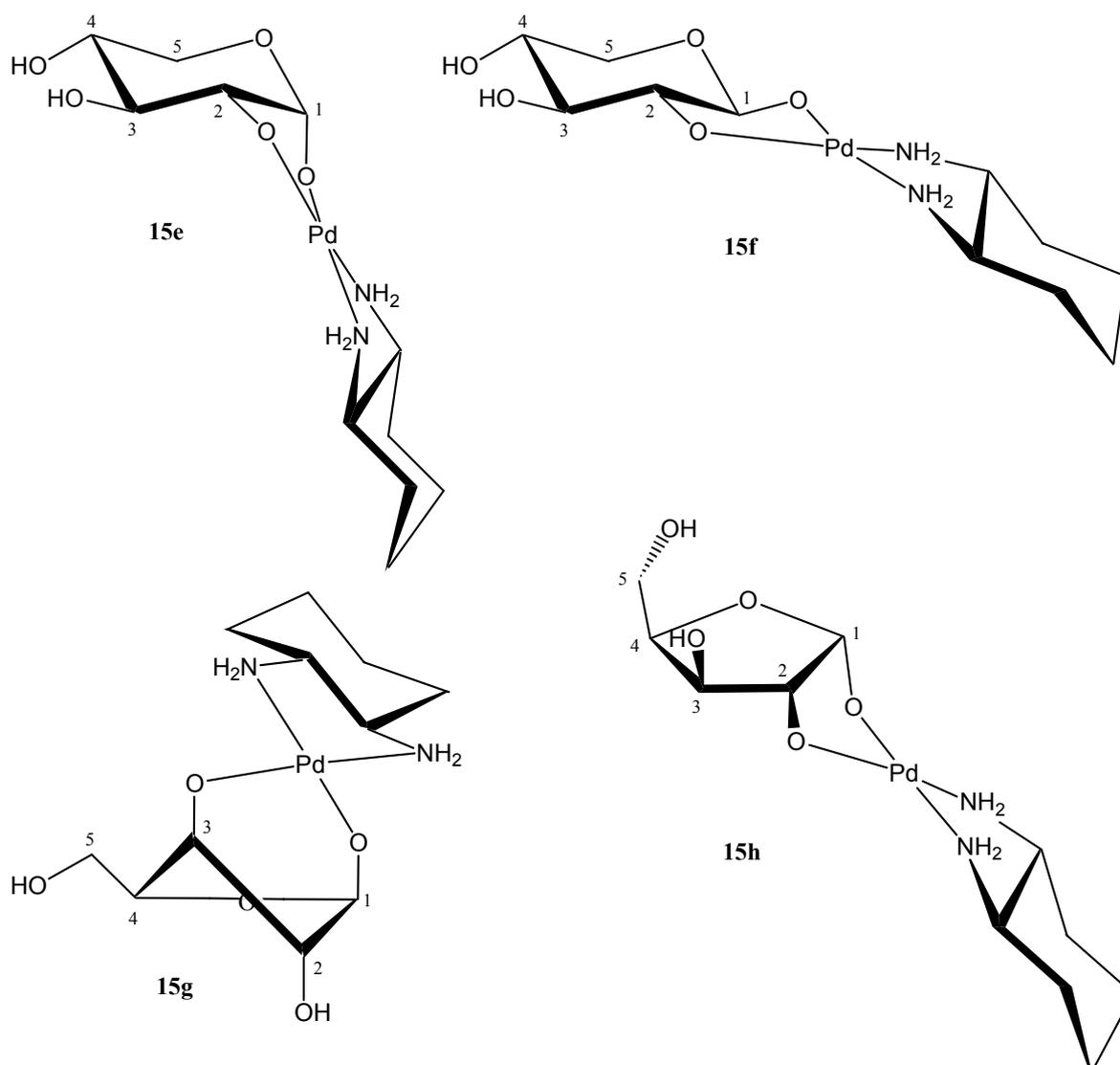


Abb. 2.5.4: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Xylp1,2H}_2)]$ **15e**, $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\beta\text{-D-Xylp1,2H}_2)]$ **15f**, $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\beta\text{-D-Xylf1,3H}_2)]$ **15g** und $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Xylf1,2H}_2)]$ **15h**.

Im Falle von **15g** handelt es sich eindeutig um einen β -D-Xylofuranosekomplex mit einer Furanosekonformation zwischen 3T_2 und E_2 . Dafür spricht nicht nur die gemessene sehr kleine ${}^3J_{H_1,H_2}$ -Kopplungskonstante sondern auch die gefundenen *trans-gauche*-Kopplungen für die Protonen H4/H5A und H4/H5B (Tabelle 2.5.3). Die *trans-gauche*-Kopplungen sind zwar für die β -D-Xylofuranose nicht zwingend, schließen aber die alternative isomere Form der β -D-Xylopyranose mit 1C_4 -Konformation aus. Das Fehlen von deutlichen CIS-Werten für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atomen ist darüber hinaus ein Hinweis auf eine 1,3-Diolato-Koordination (siehe Abschnitt 2.4.3), welche sich in der β -D-Xylofuranose leicht durch die Koordination an O1/O3 realisieren lässt.

Tab. 2.5.3: ${}^3J_{H,H'}$ - und ${}^2J_{H,H'}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen in [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Xylp-1,2H₂)] **15e**, [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Xylp1,2H₂)] **15f**, [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Xylf1,3H₂)] **15g** und [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Xylf1,2H₂)] **15h**.

	${}^3J_{1,2}$	${}^3J_{2,3}$	${}^3J_{3,4}$	${}^3J_{4,5A}$	${}^3J_{4,5B}$	${}^2J_{5A,5B}$
15e	2.9	6.9	7.1	≈ 10.7	≈ 3.5	–
15f	7.6	9.4	8.9	–	5.5	–11.5
15g	<1	1.1	3.4	8.0	4.8	–11.7
15h	3.0	1.8	3.7	–	–	–

Tab. 2.5.4: ${}^{13}C$ -NMR-chemische Verschiebungen (δ /ppm) von D-Xylose in [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Xylp1,2H₂)] **15e**, [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Xylp1,2H₂)] **15f**, [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Xylf1,3H₂)] **15g** und [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Xylf1,2H₂)] **15h** in D₂O. Zum Vergleich zur jeweiligen isomeren Form der D-Xylose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{D-Xylose}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
15e	δ	102.7	81.1	73.7	69.0	62.9
	$\Delta\delta$	9.0	8.1	–0.6	–1.9	0.5
15f	δ	105.8	83.6	76.9	70.0	66.3
	$\Delta\delta$	7.7	8.1	–0.4	–0.7	–0.4
15g	δ	104.2	83.3	75.3	82.7	62.6
	$\Delta\delta$	1.0	2.3	–0.7	–0.9	0.4
15h	δ	112.3	88.9	78.1	78.7	60.8
	$\Delta\delta$	15.2	11.1	1.9	–0.6	–0.8

Wie schon in **15d** findet man auch im monometalieren Komplex [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Xylf1,2H₂)] **15h** eine starke Tieffeldverschiebung der an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome C1 und C2 (Tabelle 2.5.4). Die große Ähnlichkeit der gemessenen H,H-

Kopplungskonstanten lässt auch in **15h** eine Konformation der α -D-Xylofuranose nah an 3T_2 und E_2 vermuten.

Aus einer 2:1-Umsetzung konnten durch Sättigung der Lösung mit Aceton und zusätzlicher Acetoneindiffusion nach fünf Tagen Kristalle des Komplexes **15e** erhalten werden. Abbildung 2.5.5 zeigt die ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Xylp1,2H}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**15e** · H₂O) mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln.

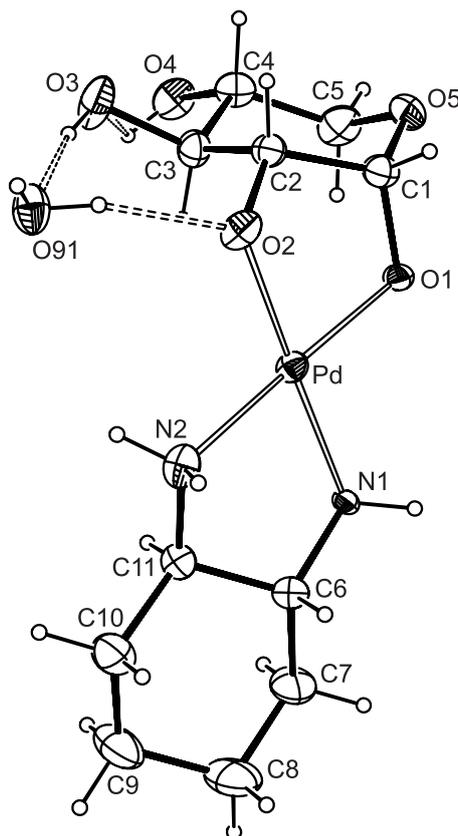


Abb. 2.5.5: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Xylp1,2H}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**15e** · H₂O). Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å): Pd-O1 2.014(4), Pd-O2 2.001(5), Pd-N1 2.048(5), Pd-N2 2.024(6); Bindungswinkel (°): O1-Pd-O2 84.42(18), N1-Pd-N2 82.4(2), O1-Pd-N1 94.92(18), O2-Pd-N2 98.2(2), O1-Pd-N2 177.1(2), O2-Pd-N1 178.53(19); Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2 44.3(5), N1-C6-C11-N2 -51.9(5), H1-C1-C2-H2 44.2, H2-C2-C3-H3 -164.7, H3-C3-C4-H4 172.8, H4-C4-C5-H5A 179.2, H4-C4-C5-H5B -62.1; Faltungswinkel^[45] für den Pyranosering C1-C2-C3-C4-C5-O5: $Q = 0.536(5)$ Å, $\theta = 10.5(5)^\circ$, $\varphi = 296(2)^\circ$.

Die quadratisch-planare Koordination von Palladium(II) ist durch die Ausbildung der Chelatwinkel O1-Pd-O2- und N1-Pd-N2 von $84.42(18)^\circ$ und $82.4(2)^\circ$ leicht verzerrt. Wie bei vergleichbaren Strukturen des Pd(en)-Fragments^[53, 54] bei 1,2-Diolato-Koordination an *cis*-ständige OH-Gruppen beobachtet man auch hier einen sehr kleinen O1-C1-C2-O2-

Torsionswinkel von $44.3(5)^\circ$. Auffallend ist die durch Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments verzerrte Sesselkonformation des α -D-Xylopyranoseringes. Berechnungen der $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten ausgehend aus den in $\mathbf{15e} \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhaltenen H,H-Torsionswinkel (siehe Abschnitt 2.3.1 Punkt 1), führen zu Werten von $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2} = 4.0$, $^3J_{\text{H}_2,\text{H}_3} = 7.1$, $^3J_{\text{H}_3,\text{H}_4} = 7.9$, $^3J_{\text{H}_4,\text{H}_{5\text{A}}} = 10.7$ und $^3J_{\text{H}_4,\text{H}_{5\text{B}}} = 4.7$ Hz welche in guter Übereinstimmung zu den in Lösung gemessenen sind (vgl. Tabelle 2.5.4).

$\mathbf{15e} \cdot \text{H}_2\text{O}$ verfügt über ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem, welches im Kristall zu einer schichtförmigen Struktur entlang [010] führt. Ein Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem in $\mathbf{15e} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist in Abbildung 2.5.6 gezeigt. Darüber hinaus gibt Tabelle 2.5.5 eine Aufstellung der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen.

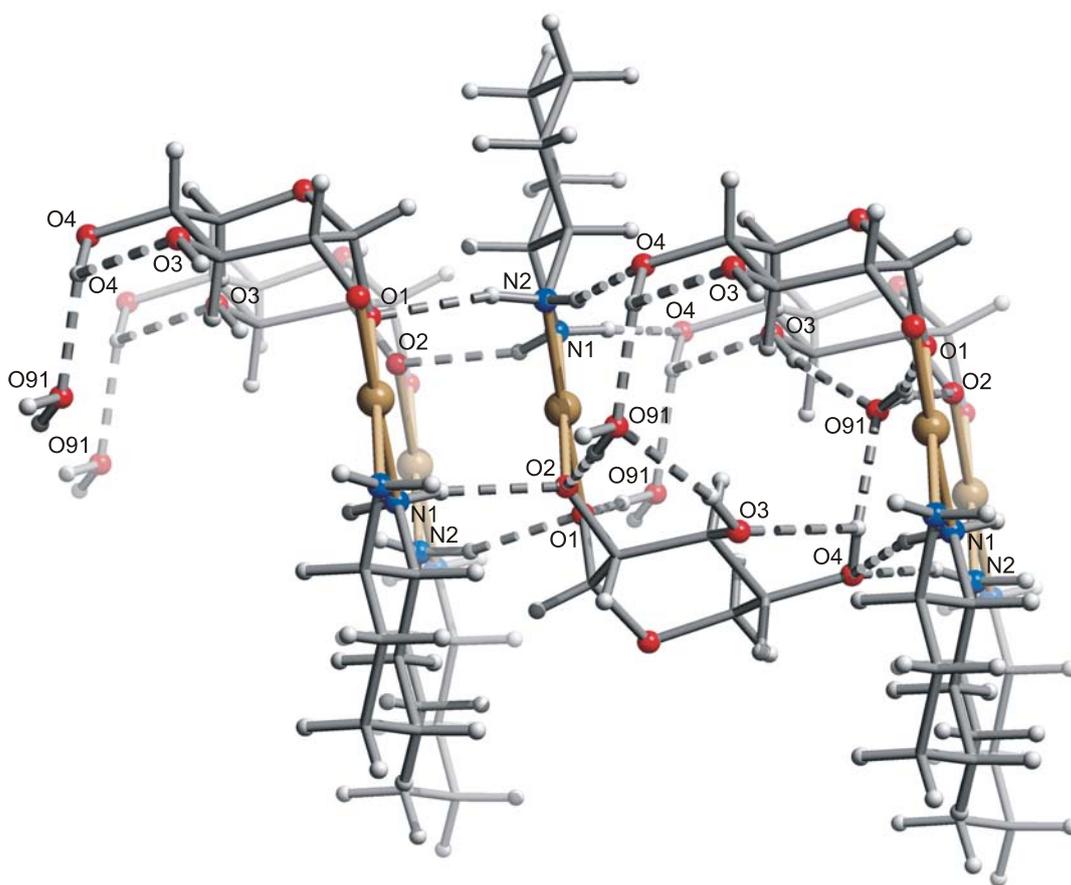


Abb. 2.5.6: Wasserstoffbrückenbindungssystem in der Kristallstruktur $\mathbf{15e} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tab. 2.5.5: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **15e** · H₂O. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an N1, N2, O3 und O4 gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O3	H83	O91	2.840(5)	0.82	2.04	166
O4	H84	O3	2.831(5)	0.82	2.55	101
O4	H84	O91 ⁱ	2.655(3)	0.82	1.98	139
N1	H711	O4 ⁱ	3.069(7)	0.90	2.27	148
N1	H712	O2 ⁱⁱ	2.808(8)	0.90	2.01	147
N2	H721	O1 ⁱⁱⁱ	2.978(8)	0.90	2.10	165
N2	H722	O4 ^{iv}	2.954(7)	0.90	2.08	165
O91	H911	O1 ^v	2.693(6)	0.82(6)	1.91(5)	158(6)
O91	H912	O2	2.661(7)	0.82(4)	1.87(4)	162(4)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, 0.5 + y, 1 - z$; ⁱⁱ $2 - x, 0.5 + y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $2 - x, -0.5 + y, 1 - z$; ^{iv} $1 - x, -0.5 + y, 1 - z$; ^v $x, -1 + y, z$.

D-Idose

Um insbesondere Komplex **15c** weiter abzusichern, wurden ergänzende Untersuchungen mit D-Idose durchgeführt. Die Überlegung war es, dass bei Umsetzungen mit D-Idose der zu **15c** analoge Komplex, durch eine Stabilisierung der exocyclischen Hydroxymethyl-Gruppe in äquatorialer Position, verstärkt gebildet werden muss. Wässrige D-Idoselösung haben zum einen die Besonderheit aus einem relativ hohen Anteil an Furanoseformen zu bestehen (13.5 % α -Furanose, 16.5 % β -Furanose), zum anderen zeigen die Pyranoseformen, die einen Anteil von 35.9 % α -Pyranose und 33.4 % β -Pyranose ausmachen, eine gewisse Flexibilität der Konformation. So wird insbesondere für α -Idopyranose nicht nur eine ¹C₄- und ⁴C₁-Konformation gefunden, sondern darüber hinaus die Existenz einer ²S₅-Konformation angenommen.^[84]

Bei Umsetzung von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] mit D-Idose in einem molaren Verhältnis von 3:1 werden als Hauptspezies stets die Komplexe [$\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Idof1,2;3,5H}_{-4})$], [$\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Idof1,3;5,6H}_{-4})$] und der zu **15c** analoge Komplex [$\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Idop1,3;2,4H}_{-4})$] (⁴C₁) erhalten. Eine genaue NMR-spektroskopische Charakterisierung erweist sich jedoch als schwierig, da D-Idose nur in verdünnter wässriger Lösung beständig ist, und konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

2.5.3 D-Glucose

Wässrige Lösungen von D-Glucose bestehen vorwiegend aus den Pyranoseformen. So liegt bei 30 °C β -D-Glucopyranose zu 61.96 % und α -D-Glucopyranose zu 37.63 % vor. Die beiden Furanoseformen sind mit einem Anteil von 0.28 % β -D-Glucofuranose und 0.11 % α -D-Glucofuranose fast vernachlässigbar.^[85]

Reaktion von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Glucose in einem molaren Verhältnis von 3:1 ergibt eine fast quantitative Bildung der beiden Pyranosekomplexen $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Glcp-1,2;3,4H-4})]$ **16a** (65.1 %) und $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Glcp1,2;3,4H-4})]$ **16b** (34.9 %). Wie Abbildung 2.5.7 verdeutlicht, handelt es sich dabei um zweifach metallierte Komplexe mit Koordination des Pd(R,R-chxn)-Fragments an O1/O2 und O3/O4 der α - bzw. β -D-Glucopyranose. Damit wird wie im Falle der Umsetzung mit D-Xylose die Koordination an der *cis*-ständigen 1,2-Diolato-Gruppe (α -Form) begünstigt. Die in den Tabellen 2.5.6 und 2.5.7 zusammengefassten ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen mit den angegebenen CIS-Werten für die an den koordinierenden O-Atome bindenden C-Atome und die gemessenen H,H-Kopplungskonstanten der Zuckerprotonen in **16a** und **16b** bestätigen die oben gemachten Angaben.

Tab. 2.5.6: ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen (δ /ppm) von D-Glucose in $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Glcp-1,2;3,4H-4})]$ **16a**, $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Glcp1,2;3,4H-4})]$ **16b** und von freier α - und β -D-Glucopyranose^[82] in D₂O. Zum Vergleich zu unkoordinierter α - und β -D-Glucopyranose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{D-Glucose}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
α -D-Glcp	δ	93.6	73.0	74.2	71.1	72.9	62.1
β -D-Glcp	δ	97.4	75.6	77.2	71.1	77.4	62.3
16a	δ	102.5	83.4	86.3	79.0	74.7	61.1
	$\Delta\delta$	8.9	10.4	12.1	7.9	1.8	-1.0
16b	δ	106.0	85.2	87.0	80.3	76.7	61.5
	$\Delta\delta$	8.6	9.6	9.8	9.2	-0.7	-0.8

Veränderung des eingesetzten Molverhältnisses von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ zu D-Glucose auf 1:1 führt zu einem komplizierten Gemisch aus freier D-Glucose und mindestens fünf verschiedenen Komplexen. Aufgrund von starken Signalüberlagerungen ist eine vollständige Zuordnung der NMR-Signale nicht möglich.

Als Hauptspezies werden die beiden monometallierten Komplexe $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Glcp1,2,H-2})]$ **16c** (23.6 %) und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Glcp1,2H-2})]$ **16d** (21.1 %) gebildet. Wie

die Abbildung 2.5.8 verdeutlicht, erfolgt die Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments jeweils an O1/O2 der D-Glucopyranosen. Die Tabelle 2.5.8 zeigt die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen in beiden Komplexen. Die dimetallierten Komplexe **16a** und **16b** besitzen nur noch einen Anteil von 7.8 % und 2.4 % in Lösung. Desweiteren entstehen vermutlich zu jeweils 2.5 % die zu den D-Xylofuranosekomplexen **15g** und **15h** analogen D-Glucufuranosekomplexe. Aufgrund des zu geringen Lösungsanteils kann dafür jedoch kein Beleg geliefert werden.

Tab. 2.5.7: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen in $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Glcp-1,2;3,4H}_4)]$ **16a** und $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Glcp1,2;3,4H}_4)]$ **16b**.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6A}$	$^3J_{5,6B}$	$^2J_{6A,6B}$
16a	3.7	8.8	9.5	9.5	2.2	6.2	-12.1
16b	7.0	9.0	9.1	9.1	–	7.3	-12.1

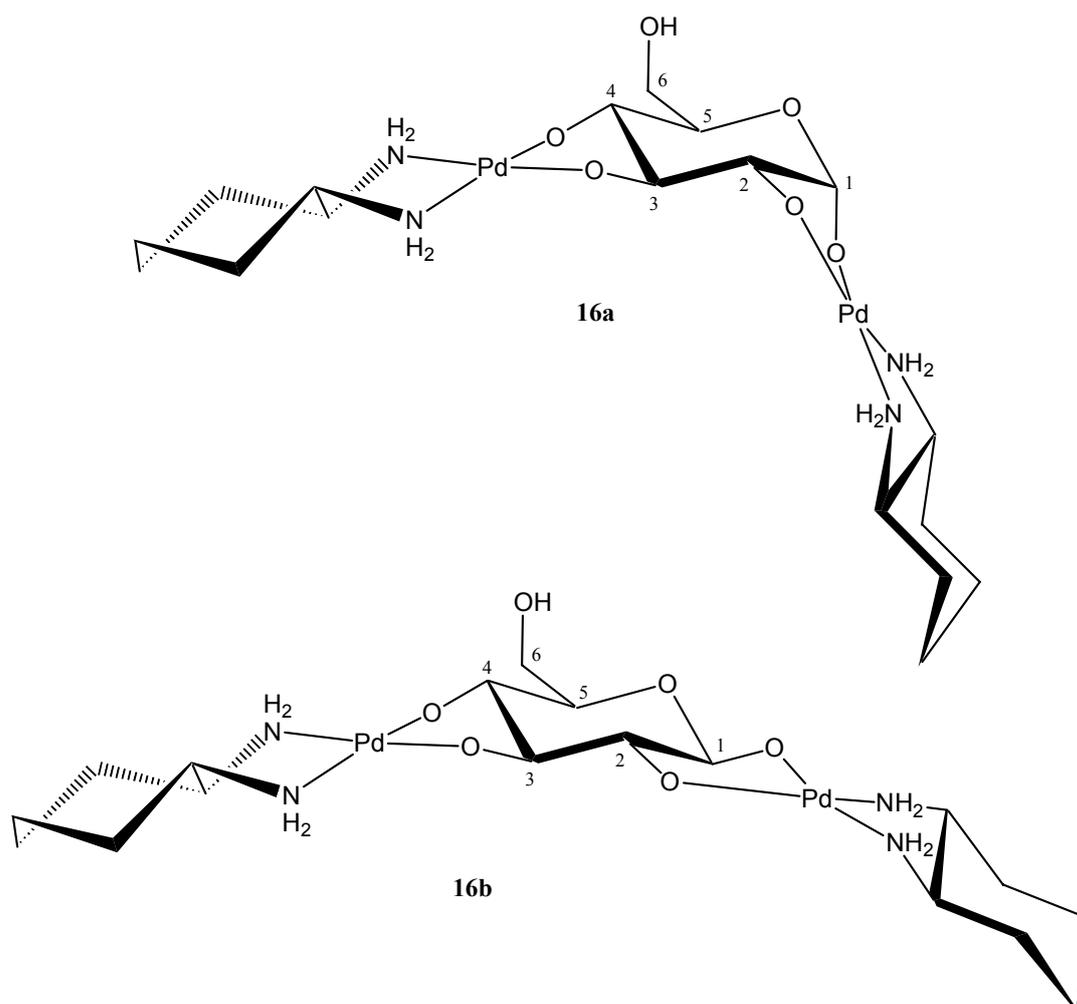


Abb. 2.5.7: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Glcp1,2;3,4H}_4)]$ **16a** und $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Glcp1,2;3,4H}_4)]$ **16b**.

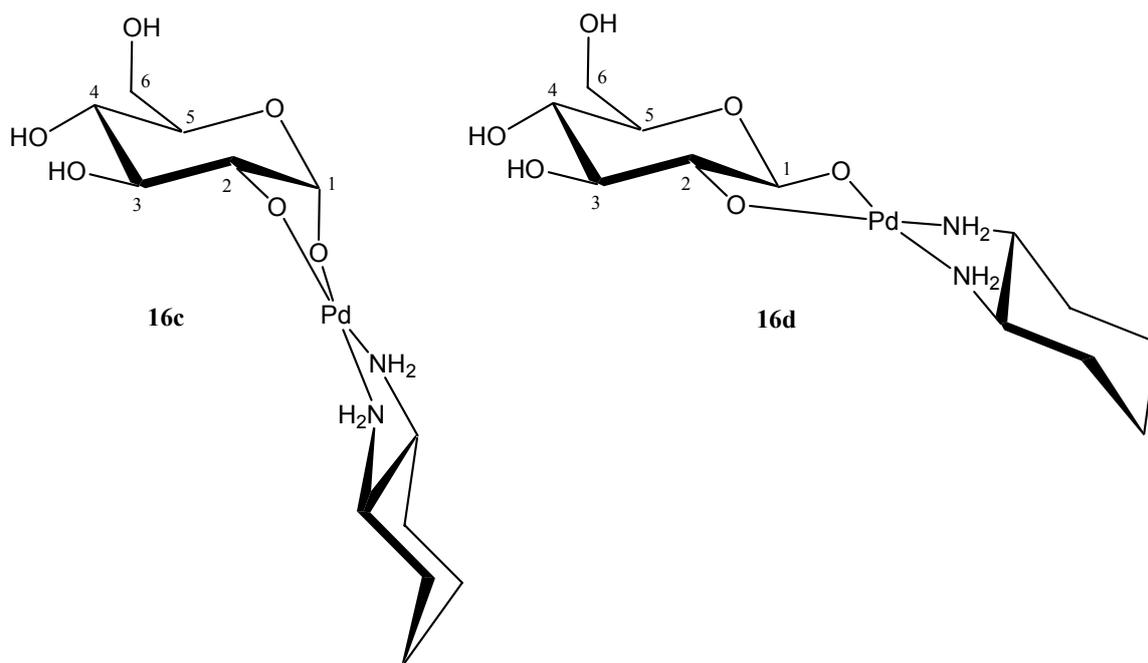


Abb. 2.5.8: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Glcp1,2,H}_2)]$ **16c** und $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\beta\text{-D-Glcp1,2H}_2)]$ **16d**.

Tab. 2.5.8: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von D-Glucose in $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Glcp1,2,H}_2)]$ **16c**, $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\beta\text{-D-Glcp1,2H}_2)]$ **16d** in D_2O . Zum Vergleich zu unkoordinierter α - und β -D-Glucopyranose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{D-Glucose}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
16c	δ	102.2	80.3	76.8	69.5	71.9	61.2
	$\Delta\delta$	8.6	7.3	2.6	-1.6	-1.0	-0.9
16d	δ	104.8	83.5	76.8	69.9	77.0	61.2
	$\Delta\delta$	7.4	7.9	-0.4	-1.2	-0.4	-1.1

2.5.4 D-Arabinose

Im Gegensatz zu den anderen Aldopyranosen ist bei der D-Arabinose die ${}^1\text{C}_4$ -Konformation so stabilisiert, dass sie ausschließlich in dieser Konformation vorliegt.^[56] Mit einem Anteil von 58.6 % α -D-Arabinopyranose und 32.3 % β -D-Arabinopyranose stellen die Pyranoseformen zudem den Hauptbestandteil in Lösung dar. Die Furanoseformen besitzen dagegen nur einen Anteil von 5.6 % α -D-Arabinofuranose und 3.5 % β -D-Arabinofuranose.^[81]

Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Arabinose in einem molaren Verhältnis von 3:1 führen zu zwei definierten Komplexen – ohne weiterer Nebenprodukte –. Dabei wird zu 90.2 % der Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Arap1,2;3,4H-4})]$ **17a** (${}^4\text{C}_1$) und zu 9.8 % der Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Arap1,2;3,4H-4})]$ **17b** (${}^1\text{C}_4$) gebildet, mit einer jeweiligen Koordination an O1/O2 und O3/O4 des Zuckers. Deutlich wird dies durch die in Tabelle 2.5.9 angegebenen relativen Verschiebungen der ${}^{13}\text{C}$ -Signale. Abweichend von den für die Koordination charakteristischen CIS-Werten ist lediglich die relative chemische Verschiebung des C4-Atoms in **17a** von nur 3.0 ppm. Abbildung 2.5.9 veranschaulicht die Koordination in **17a** und **17b**.

Tab. 2.5.9: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von D-Arabinose in $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Arap1,2;3,4H-4})]$ **17a**, $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Arap1,2;3,4H-4})]$ **17b** und von freier α - und β -D-Arabinopyranose^[82] in D_2O . Zum Vergleich zu unkoordinierter α - und β -D-Arabinopyranose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{D-Arabinose}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$\alpha\text{-D-Arap}$	δ	98.2	73.4	74.0	70.0	67.9
$\beta\text{-D-Arap}$	δ	94.1	70.0	70.1	70.2	64.0
17a	δ	104.2	83.9	82.2	73.2	64.8
	$\Delta\delta$	10.1	13.9	12.1	3.0	0.8
17b	δ	105.3	84.7	84.3	78.9	67.2
	$\Delta\delta$	7.1	11.3	10.3	8.9	-0.7

Aus den ${}^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten der Zuckerprotonen in **17a** und **17b** (Tabelle 2.5.10) kann eindeutig auf die vorliegende Konfiguration und Konformation der D-Arabinopyranose geschlossen werden. So lässt in **17a** die Kombination aus den beiden beobachteten *gauche*-Kopplungen von H2/H3 und H4/H5B und der *trans*-Kopplung von H4/H5A nur eine ${}^4\text{C}_1$ -Konformation der D-Arabinopyranose zu. Im Komplex **17b** wiederum beobachtet man eine für die ${}^1\text{C}_4$ -Konformation typische *trans*-Kopplung von H2/H3 und zwei *gauche*-Kopplungen für H4/H5A und H4/H5B.

Auf der Grundlage des Koordinationsmusters und der gefundenen Konformation ist damit eine eindeutige Anomerenbestimmung mit Hilfe der ${}^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ -Kopplungskonstante möglich. Es ergibt sich für den Komplex **17a** mit einer ${}^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ -Kopplungskonstante von 1.6 Hz das β -Anomere, während in **17b** mit ${}^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2} = 7.6$ Hz die α -D-Arabinopyranose vorliegt.

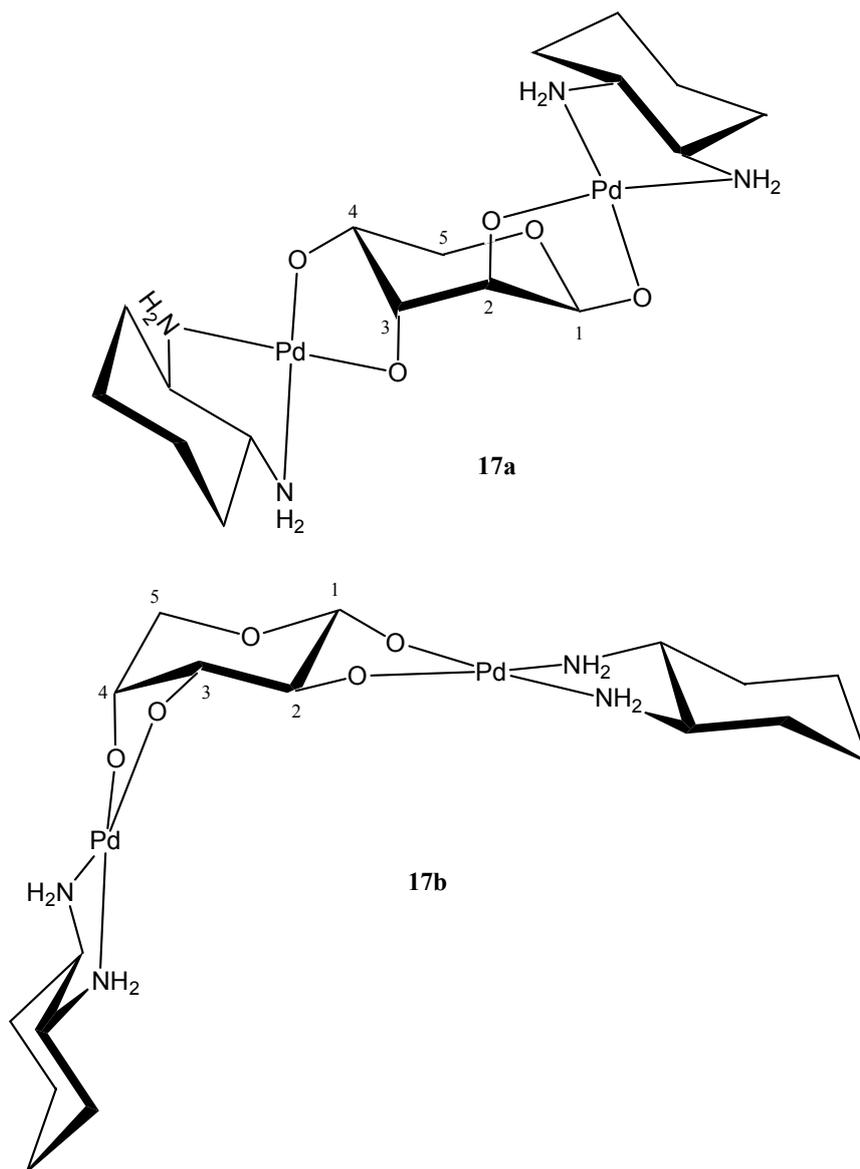


Abb. 2.5.9: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Arap1,2;3,4H}_{-4})]$ **17a** und $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Arap1,2;3,4H}_{-4})]$ **17b**.

Tab. 2.5.10: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen in $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Arap1,2;3,4H}_{-4})]$ **17a** und $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Arap1,2;3,4H}_{-4})]$ **17b**.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5A}$	$^3J_{4,5B}$	$^2J_{5A,5B}$
17a	1.6	3.2	4.5	10.2	5.3	-10.9
17b	7.6	9.1	4.1	3.4	3.4	-

Diffusion von Aceton in eine zuvor mit Aceton gesättigte Lösung der oben beschriebenen 3:1-Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Arabinose führt innerhalb von zwei Tagen zur Bildung von Kristallen des Komplexes **17a**. Abbildung 2.5.10 zeigt die ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Arap1,2;3,4H}_{-4})] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (**17a** · 10 -

H₂O) mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln. **17a** · 10 H₂O kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe *P*6₁ mit zehn Molekülen Kristallwasser pro asymmetrischer Einheit.

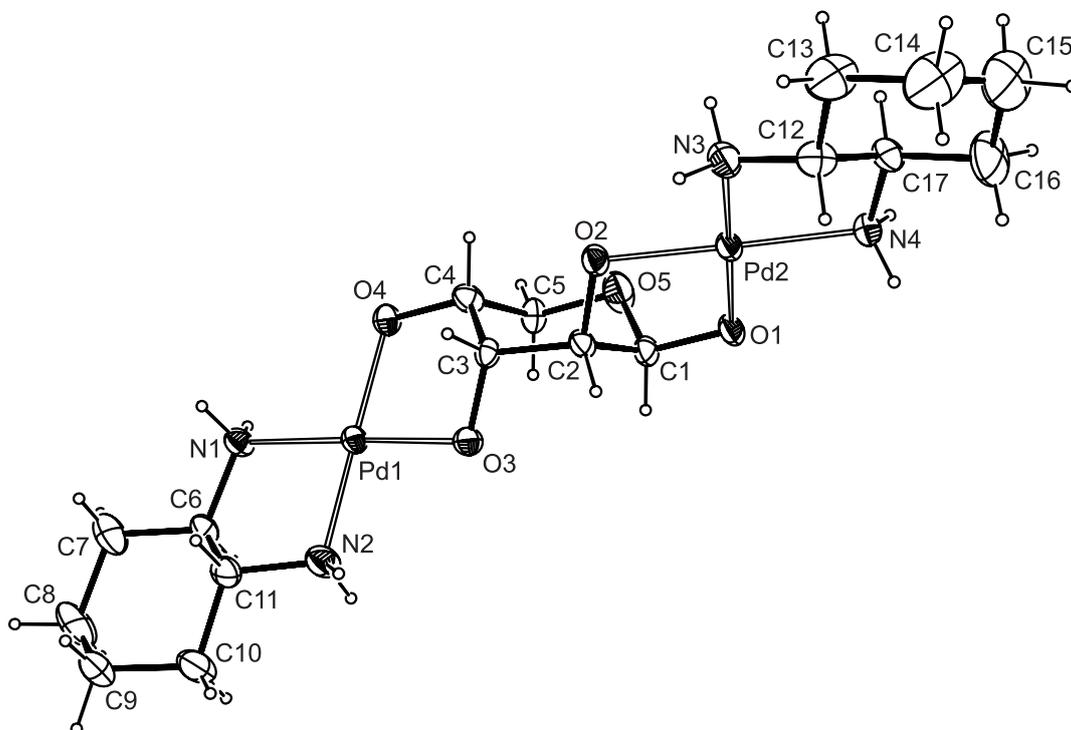


Abb. 2.5.10: ORTEP-Darstellung von **17a** in der Kristallstruktur [$\{\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Arap1,2;3,4H-4})\} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (**17a** · 10 H₂O). Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å): Pd1-O3 1.995(4), Pd1-O4 2.009(5), Pd1-N1 2.056(5), Pd1-N2 2.014(6), Pd2-O1 2.010(4), Pd2-O2 1.996(4), Pd2-N3 2.031(5), Pd2-N4 2.057(5); Bindungswinkel (°): O3-Pd1-O4 84.36(18), O3-Pd1-N1 177.5(2), O3-Pd1-N2 93.7(2), O4-Pd1-N1 97.9(2), O4-Pd1-N2 177.5(2), N1-Pd1-N2 84.0(2), O1-Pd2-O2 84.70(16), O1-Pd2-N3 178.1(2), O1-Pd2-N4 97.37(18), O2-Pd2-N3 94.37(18), O2-Pd2-N4 177.84(19), N3-Pd2-N4 83.5(2); Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2 49.2(6), O3-C3-C4-O4 48.7(5), N1-C6-C11-N2 -51.9(6), N3-C12-C17-N4 -52.9(7); Faltungparameter^[45] für den Pyranosering C1-C2-C3-C4-C5-O5: $Q = 0.575(6)$ Å, $\theta = 10.5(6)^\circ$, $\varphi = 335(3)^\circ$.

Die Pd-O- und Pd-N-Bindungslängen nehmen mit $\bar{d}_{\text{PdO}} = 2.003$ Å und $\bar{d}_{\text{PdN}} = 2.040$ Å typische Werte an. Palladium(II) ist annähernd quadratisch-planar koordiniert, wobei auch in dieser Struktur um ca. 6° vom idealen 90°-Winkel gestauchtere O-Pd-O- und N-Pd-N-Winkel gefunden werden. Auffällig sind die für eine 1,2-Diolato-Koordination an *cis*-ständigen OH-Gruppen leicht erhöhten Werte für die O1-C1-C2-O2- und O3-C3-C4-O4-Torsionswinkel in Höhe von 49.2(6)° und 48.7(5)°. Bei der vergleichbaren Struktur [$\text{Pd}_2(\text{en})_2(\beta\text{-D-Arap-1,2;3,4H-4})$] von *T. Kunte*,^[54] beobachtet man um ca. 4° kleinere Torsionswinkel.

Die Qualität der röntgenographischen Daten für **17a** · 10 H₂O ist zu gering, um die Wasserstoffatomlagen der Kristallwassermoleküle zuzuordnen. Aus diesem Grund kann kein

vollständiges Wasserstoffbrückenbindungssystem angegeben. Eine Aufstellung der bestimm-
baren Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.5.11 gegeben.

Tab. 2.5.11: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **17a** · 10 H₂O. In Klammern:
Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an Stickstoff gebundenen Wasser-
stoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donor-
atom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N1	H711	O922 ⁱ	3.089(12)	0.90	2.22	161
N1	H712	O1 ⁱⁱ	2.894(8)	0.90	2.05	156
N2	H721	O94	2.908(7)	0.90	2.04	163
N2	H722	O98	3.176(8)	0.90	2.39	145
N3	H731	O97 ⁱ	2.935(10)	0.90	2.06	163
N3	H732	O931 ⁱⁱⁱ	3.24(2)	0.90	2.43	149
N3	H732	O98 ⁱ	3.308(7)	0.90	2.54	143
N4	H741	O99 ^{iv}	3.059(14)	0.90	2.20	161
N4	H742	O4 ^v	2.880(8)	0.90	2.04	156
O91	H912	O95 ⁱ	2.850(15)	0.89(4)	2.20(6)	129(5)
O94	H941	O4 ^{iv}	2.704(8)	0.88(6)	1.89(7)	153(6)
O94	H942	N2	2.908(7)	0.88(6)	2.33(6)	123(6)
O96	H961	O3	2.770(6)	0.87(6)	1.95(6)	157(7)
O96	H962	O95	2.725(8)	0.88(7)	1.93(7)	150(7)
O98	H981	O3	2.671(7)	0.89(6)	1.81(6)	162(7)
O98	H982	O2 ^{iv}	2.685(6)	0.88(5)	1.82(5)	166(7)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $y, -x + y, -1/6 + z$; ⁱⁱ $1 - y, x - y, 1/3 + z$; ⁱⁱⁱ $x - y, -1 + x, 1/6 + z$; ^{iv} $x - y, x, 1/6 + z$; ^v $1 - x + y, 1 - x, -1/3 + z$.

Änderung des molaren Reaktionsverhältnisses auf 1:1 von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] zu D-Arabinose führt zu komplizierten Komplexmischungen in Lösung. Neben einem hohen Anteil von freier D-Arabinose beobachtet man mindestens fünf verschiedene Komplexe, von denen drei sicher zugeordnet werden konnten. Dabei handelt es sich zum einen um den Komplex [Pd(*R,R*-chxn)(β-D-Arap1,2H₂)] **17c** (⁴C₁, 19.9 %), mit Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments an O1/O2 der β-Pyranoseform und zum anderen um die beiden Furanosekomplexe [Pd(*R,R*-chxn)(α-D-Araf1,3H₂)] **17d** (16.3 %) und [Pd(*R,R*-chxn)(β-D-Araf1,2H₂)] **17e** (9.2 %). Abbildung 2.5.11 verdeutlicht die Koordination in **17c–17e**. Die Angaben stützen sich dabei auf die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen, berechneten relativen Verschiebungen und auf die ermittelten H,H-Kopplungskonstanten (Tabelle 2.5.12 und 2.5.13).

Man beobachtet somit auch im Falle der Arabinose die Bildung eines Furanose-komplexes mit 1,3-Diolato-Koordination (**17d**), der keinerlei signifikante CIS-Werte für die C-Atome C1/C3 zeigt. Stattdessen wird eine relative $^1\text{H-NMR}$ -chemische Verschiebung der Zuckerprotonen um bis zu 0.82 ppm zu hohem Feld gefunden. Aus den ermittelten $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten der α -D-Arabinofuranose in **17d** resultiert eine Konformation nah an 2E .

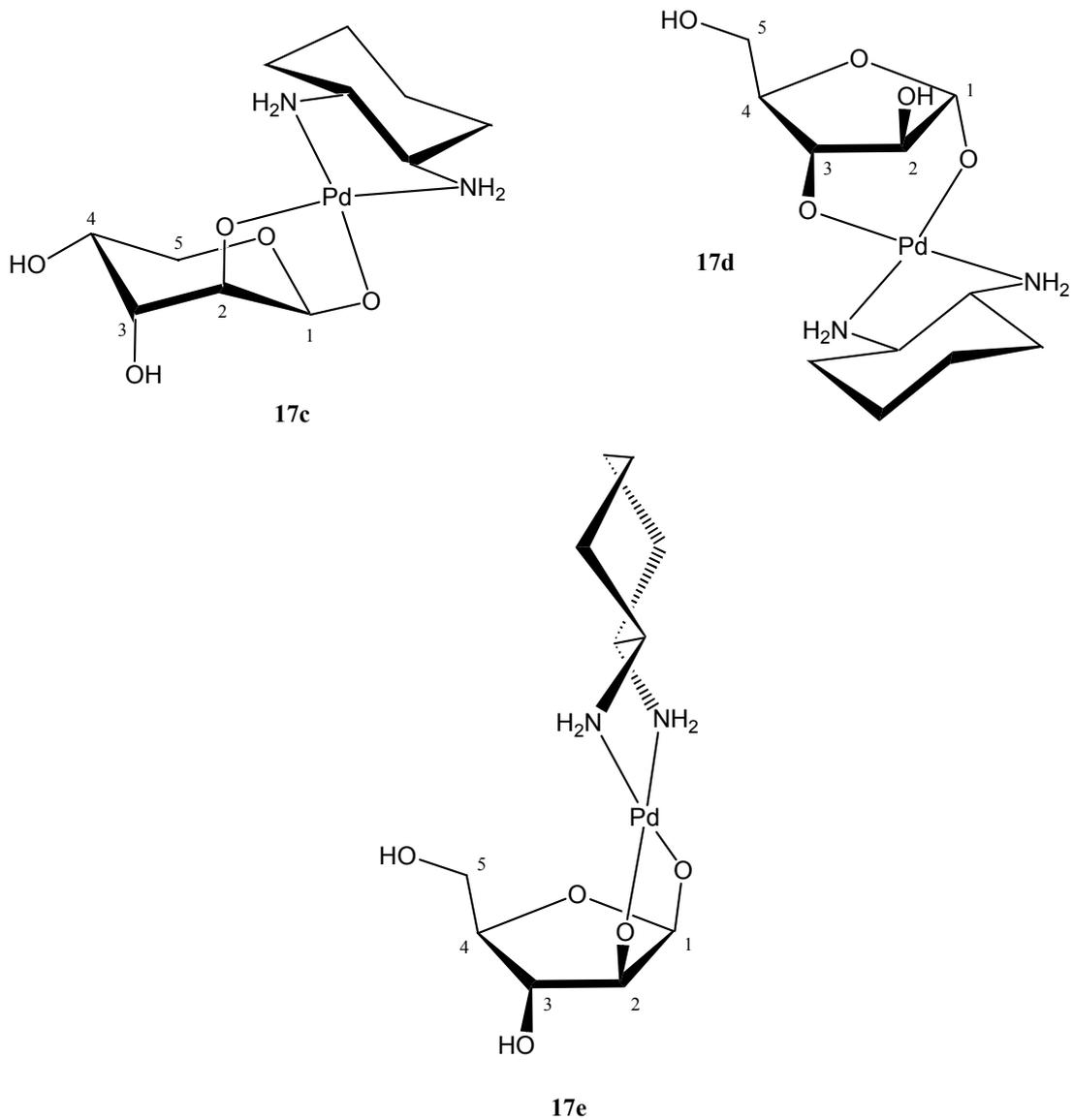


Abb. 2.5.11: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Araf1,2H}_2)]$ **17c**, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Araf1,3H}_2)]$ **17d**, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Araf1,2H}_2)]$ **17e**.

Tab. 2.5.12: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von D-Arabinose in $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\beta\text{-D-Araf-1,2H}_{-2})]$ **17c**, $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Araf1,3H}_{-2})]$ **17d**, $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\beta\text{-D-Araf1,2H}_{-2})]$ **17e** und von freier α - und β -D-Arabinofuranose^[44] in D_2O . Zum Vergleich zum jeweiligen unkoordinierten Isomer der D-Arabinose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{D-Arabinose}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$\alpha\text{-D-Araf}$	δ	101.9	82.3	76.5	83.8	62.0
$\beta\text{-D-Araf}$	δ	96.0	77.1	75.1	82.2	62.0
17c	δ	103.3	80.5	71.5	68.8	62.5
^{a)}	$\Delta\delta$	9.2	10.5	1.4	-1.4	-1.5
17d	δ	104.5	82.4	77.1	89.0	62.5
	$\Delta\delta$	2.6	0.1	0.6	5.2	0.5
17e	δ	110.2	88.9	78.4	82.4	62.9
	$\Delta\delta$	14.2	11.8	3.3	0.2	0.9

^{a)} ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der freien β -D-Arabinopyranose siehe Tabelle 2.5.9.

Tab. 2.5.13: Bestimmbare $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen in $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\beta\text{-D-Araf-1,2H}_{-2})]$ **17c**, $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Araf1,3H}_{-2})]$ **17d** und $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\beta\text{-D-Araf1,2H}_{-2})]$ **17e**.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5A}$	$^3J_{4,5B}$	$^2J_{5A,5B}$
17c	2.7	5.5	–	–	–	–
17d	<1.0	<1.0	<1.0	–	–	–
17e	3.4	–	–	–	–	–

2.5.5 D-Ribose

Auch wässrige Lösungen von D-Ribose bestehen mit 58.9 % β - und 20.3 % α -D-Ribopyranose hauptsächlich aus den Pyranoseformen, jedoch ist der Anteil von 13.3 % β - und 7.4 % α -D-Ribofuranose schon beträchtlich.^[81] Aufgrund von jeweils zwei axial- und zwei äquatorialständigen OH-Gruppen der α -D-Ribopyranose sowohl in der 4C_1 - als auch in der 1C_4 -Konformation ist diese im Gegensatz zur β -D-Ribopyranose in beiden Konformationen stabilisiert.^[74]

Reaktion von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Ribose in einem molaren Verhältnis von 3:1 führt zu einem komplizierten Gemisch aus fünf verschiedenen Komplexen. Dabei entstehen zum Unterschied zu den bisher betrachteten Aldosen auch bei einem molaren Verhältnis von 3:1 vermehrt monometallierte Komplexe. Deutlich wird dies in Abbildung 2.5.12, in der die C1-Bereiche der ^{13}C -NMR-Spektren einer 3:1- und einer 1:1-Umsetzung gegenüber gestellt sind. Nur im Falle des dimetallierten Komplexes **18a** kommt es zu einem fast völligen Verschwinden in der 1:1-Umsetzung. Alle weiteren, ausschließlich monometallierten Komplexe, werden bei einer 1:1-Umsetzung verstärkt gebildet.

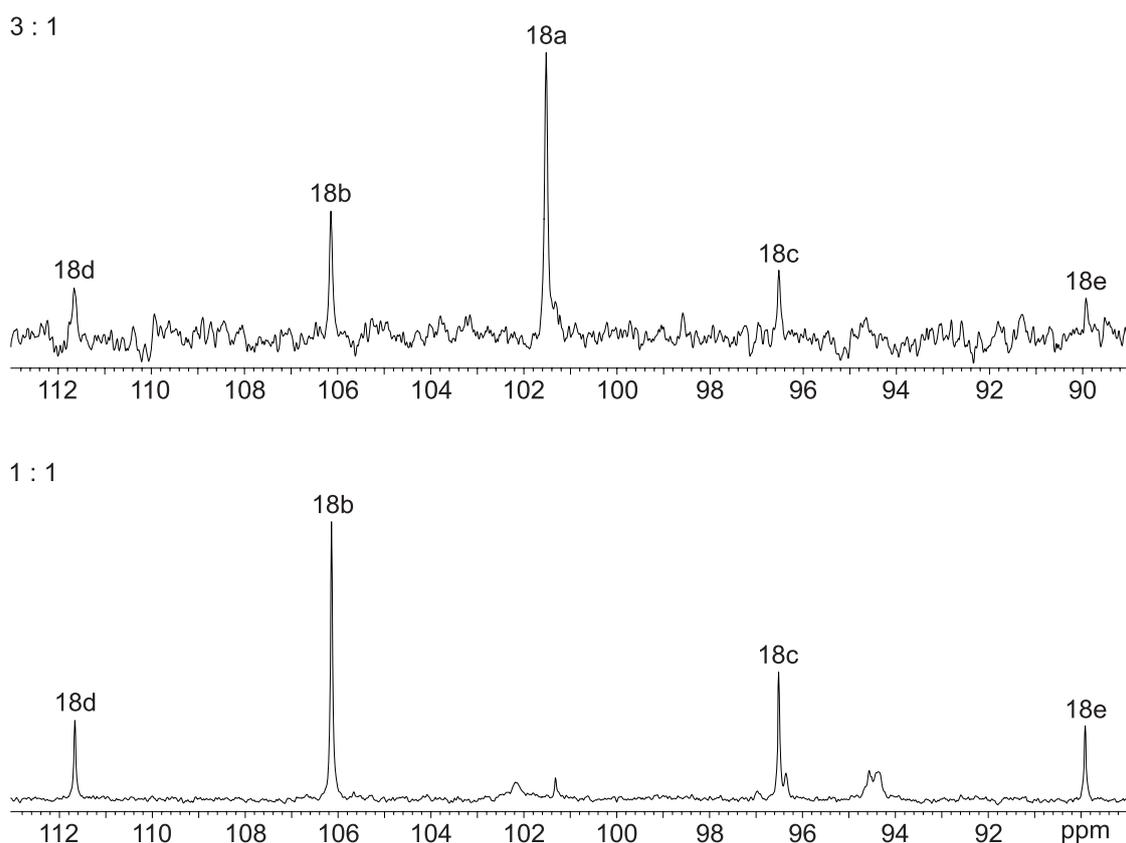


Abb. 2.5.12: Vergleich des C1-Bereichs der ^{13}C -NMR-Spektren für die Umsetzung $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OD})_2]$ (0.5 M) mit D-Ribose in den Molverhältnissen 3:1 und 1:1. Dabei ist **18a** $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Ribp1,2;3,4H}_4)]$, **18b** $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Ribp1,2H}_2)]$, **18c** $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Ribf1,3H}_2)]$, **18d** $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Ribf1,2H}_2)]$ und **18e** $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Ribp1,3H}_2)]$.

Betrachtet man zunächst die 3:1-Umsetzung, so wird zu 69.8 % der Hauptkomplex $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Ribp1,2;3,4H}_4)]$ **18a** ($^4\text{C}_1$) mit einer Koordination des $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})$ -Fragments an O1/O2 und O3/O4 der $\beta\text{-D-Ribopyranose}$ gebildet. Als Nebenprodukte entstehen der $\alpha\text{-D-Ribopyranose}$ -Komplex $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Ribp1,2H}_2)]$ **18b** ($^1\text{C}_4$, 14.8 %) mit Koordination an O1/O2, die beiden D-Ribofuranosekomplexe $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Ribf1,3H}_2)]$ **18c** (8.8 %) und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Ribf1,2H}_2)]$ **18d** (4.9 %) sowie zu einem

sehr geringen Anteil von 1.7 % wahrscheinlich der 1,3-Diolatokomplex $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribp1,3H}_{-2})]$ **18e**.

Veränderung des molaren Reaktionsverhältnisses von $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ zu D-Ribose auf 1:1 führt, wie schon erwähnt, zu einem fast völligen Verschwinden von **18a**. Während nun **18b** mit 36.3 % bevorzugt entsteht, ist die Komplexbildung von **18a** mit 4.5 % so gut wie vernachlässigbar. Neben einem Anteil von 26.4 % unkomplexierter D-Ribose beobachtet man die beiden Furanosekomplexe **18c** und **18d** zu 14.7 % und 9.2 % und den Komplex **18e** zu 8.9 % in Lösung. Abbildung 2.5.13 veranschaulicht die Koordination in **18a–18e**.

Einen Beleg für die jeweilige Koordination liefern zum einen die in Tabelle 2.5.14 zusammengefassten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen, die im Falle der Komplexe **18a**, **18b** und **18d** deutlich charakteristische Tieffeldverschiebungen von bis zu 13.9 ppm für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome zeigen, und zum anderen die gemessenen H,H-Kopplungskonstanten (Tabelle 2.5.15), mit deren Hilfe eine Anomeren- und Konformationsbestimmung der Ribose möglich ist.

Tab. 2.5.14: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von D-Ribose in $[\{\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Ribp-1,2;3,4H}_{-4})]$ **18a**, $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribp1,2H}_{-2})]$ **18b**, $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribf1,3H}_{-2})]$ **18c**, $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribf1,2H}_{-2})]$ **18d** und von freier α - und β -D-Ribopyranose und α -D-Ribofuranose^[82] in D_2O . Als Vergleich zur jeweiligen isomeren Form der D-Ribose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{D-Ribose}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$\alpha\text{-D-Ribf}$	δ	97.8	72.4	71.5	84.5	62.9
$\alpha\text{-D-Ribp}$	δ	95.0	71.5	70.7	68.8	64.5
$\beta\text{-D-Ribp}$	δ	94.9	72.8	72.7	68.3	64.5
18a	δ	101.5	81.8	83.8	77.3	66.2
	$\Delta\delta$	6.6	9.0	11.1	9.0	1.7
18b	δ	106.1	83.4	70.0	66.9	66.3
	$\Delta\delta$	11.1	11.9	-0.7	-1.9	1.8
18c	δ	96.5	72.8	70.4	87.0	62.5
	$\Delta\delta$	-1.3	0.4	-1.1	2.5	-0.4
18d	δ	111.7	82.6	67.5	80.7	61.9
	$\Delta\delta$	13.9	10.2	-4.0	-3.8	-1.0

Wie aus den ermittelten $^3J_{\text{H}_4,\text{H}_5}$ Kopplungskonstanten hervorgeht (Tabelle 2.5.15), besitzt die $\alpha\text{-D-Ribopyranose}$ in **18b** eine $^1\text{C}_4$ -Konformation. Nur in dieser Konformation ist eine *gauche-gauche*-Kopplung von H4/H5A und H4/H5B möglich. Eine $^4\text{C}_1$ -Konformation

erfordert eine *trans-gauche*-Kopplung, wie sie in **18a** gefunden wird. Abbildung 2.5.14 zeigt dazu vergleichend die Newman-Projektionen entlang der C4-C5-Achse in der 4C_1 - und 1C_4 -Konformation.

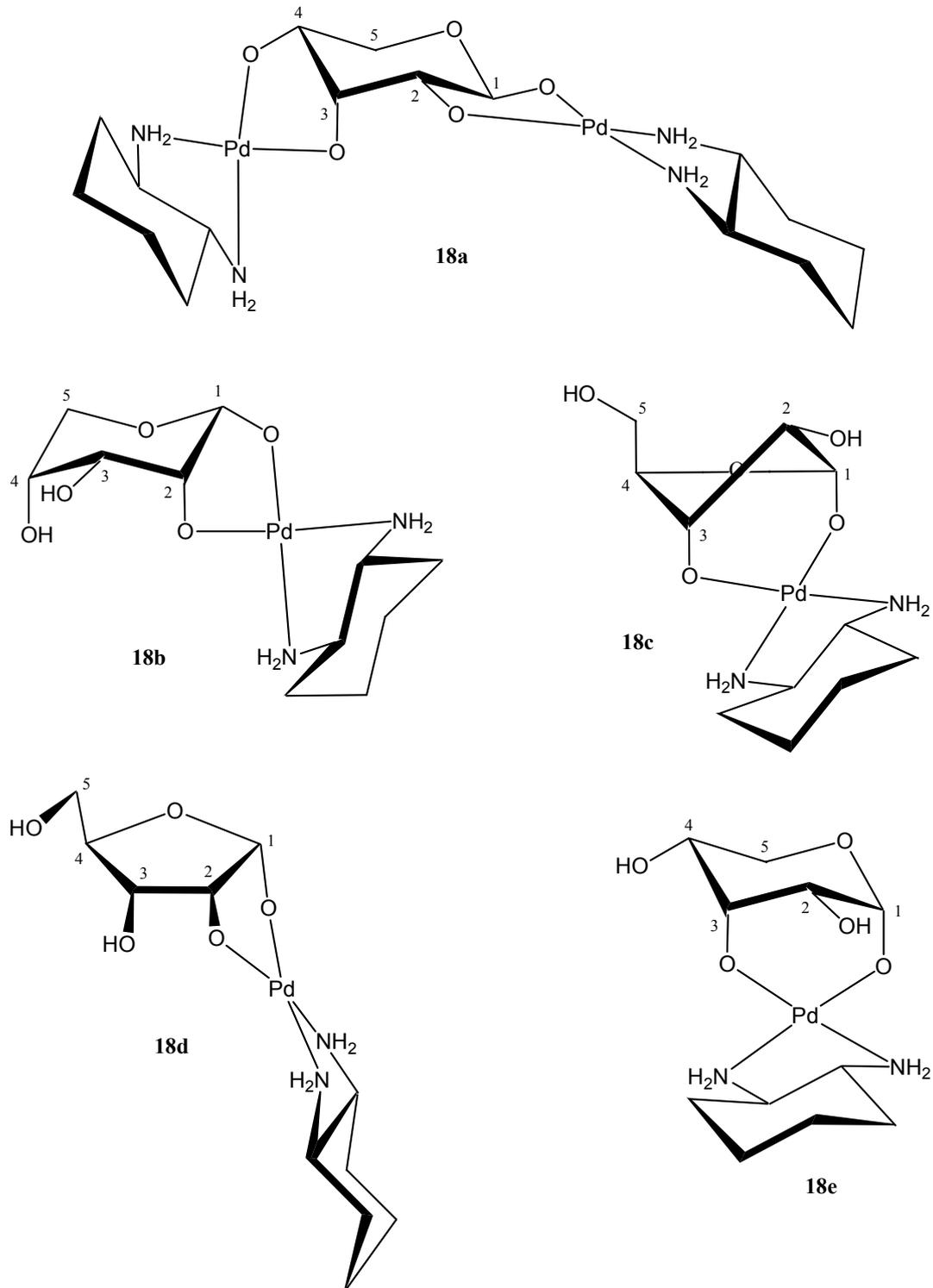


Abb. 2.5.13: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\{Pd(R,R\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Ribp}1,2;3,4\text{H}_4)]$ **18a**, $[Pd(R,R\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribp}1,2\text{H}_2)]$ **18b**, $[Pd(R,R\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribf}1,3\text{H}_2)]$ **18c**, $[Pd(R,R\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribf}1,2\text{H}_2)]$ **18d** und $[Pd(R,R\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribp}1,3\text{H}_2)]$ **18e**.

Tab. 2.5.15: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen in [$\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Ribp-1,2;3,4H}_{-4})$] **18a**, [$\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribp1,2H}_{-2})$] **18b**, [$\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribf1,3H}_{-2})$] **18c** und [$\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribf1,2H}_{-2})$] **18d**.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5A}$	$^3J_{4,5B}$	$^2J_{5A,5B}$
18a	7.9	2.9	3.1	10.8	5.6	-11.1
18b	1.3	2.4	–	2.6	0.7	-12.5
18c	4.4	5.3	<1.0	4.8	4.6	–
18d	3.0	2.8	3.0	8.0	5.3	–

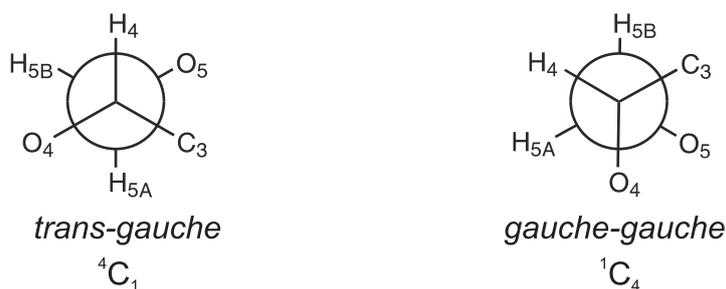


Abb. 2.5.14: Stellung von H4/H5A und H4/H5B in der 4C_1 -Konformation links und 1C_4 -Konformation rechts.

Im Falle des Komplexes **18c** wird aufgrund der 1,3-Diolatokoordination ein Fehlen von signifikanten koordinationsinduzierte ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen beobachtet. Die gemessenen $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten ergeben jedoch eine $\alpha\text{-D-Ribofuranose}$ -konformation zwischen 2T_3 und 2E , die Voraussetzung für eine Koordination an O1/O3 ist.

Aus den gemessenen H,H-Kopplungskonstanten von $\alpha\text{-D-Ribofuranose}$ in **18d** resultiert eine Furanosekonformation zwischen 3T_2 und E_2 . Aufgrund der *trans-gauche*-Stellung der Protonen H4/H5A und H4/H5B kommt es wahrscheinlich zur Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen den O-Atomen O5 und O3.

Für **18e** ist kein ausreichender Beweis einer 1,3-Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments an die α -Ribopyranose möglich, da aufgrund von Signalüberlagerungen die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten nur unvollständig sind. Die ungewöhnliche Hochfeldverschiebung der C-Atome C1 (89.9 ppm) und C5 (54.7 ppm), die gemessene $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ -Kopplungskonstante von 3.9 Hz (α -Anomer) und die Tieffeldverschiebung von einem H5 (5.49 ppm) zeigen jedoch Parallelen zum Komplex **15c** (Abschnitt 2.5.2) und lassen damit eine entsprechende 1,3-Koordination vermuten.

Durch Sättigung einer 1:1-Umsetzung mit Aceton und anschließender Überschichtung mit Ethanol konnten nach fünf Tagen Kristalle des Komplexes **18b** erhalten werden. In der Kristallstruktur [$\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribp1,2H}_{-2})$] · 2.25 H₂O (**18b** · 2.25 H₂O) kommt es zu einer Fehlordnung von **18b**, so dass die Ausbildung einer möglichen C₂-Achse verhindert

wird. Aus diesem Grund kristallisiert **18b** · 2.25 H₂O in der triklinen Raumgruppe *P*1 mit vier Formeleinheiten von **18b** pro asymmetrischer Einheit. Abbildung 2.5.15 zeigt die ORTEP-Darstellung eines in der asymmetrischen Einheit von **18b** · 2.25 H₂O enthaltenen Komplexes **18b** mit den zugehörigen wichtigsten Bindungslängen und -winkeln.

Die Kristallstruktur bestätigt die in Lösung gefundene ¹C₄-Konformation der α-D-Ribopyranose, die, wie aus der ORTEP-Darstellung ersichtlich, durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den O-Atomen O2 und O4 stabilisiert ist. Für alle vier in der asymmetrischen Einheit befindlichen Formeleinheiten von **18b** erhält man typische Pd-N- und Pd-O-Abstände von $\bar{d}_{\text{PdN}} = 2.034 \text{ \AA}$ bzw. $\bar{d}_{\text{PdO}} = 2.005 \text{ \AA}$ und eine annähernd quadratisch-planare Koordination von Pd^{II}, wobei die O-Pd-O und N-Pd-N-Winkel leicht gestaucht sind. Die O1-C1-C2-O2-Torsionswinkel der vier voneinander unabhängigen Komplexe **18b** nehmen Werte von $-50(2)^\circ$, $-49(2)^\circ$, $-44(2)^\circ$ und $-47(2)^\circ$ an.

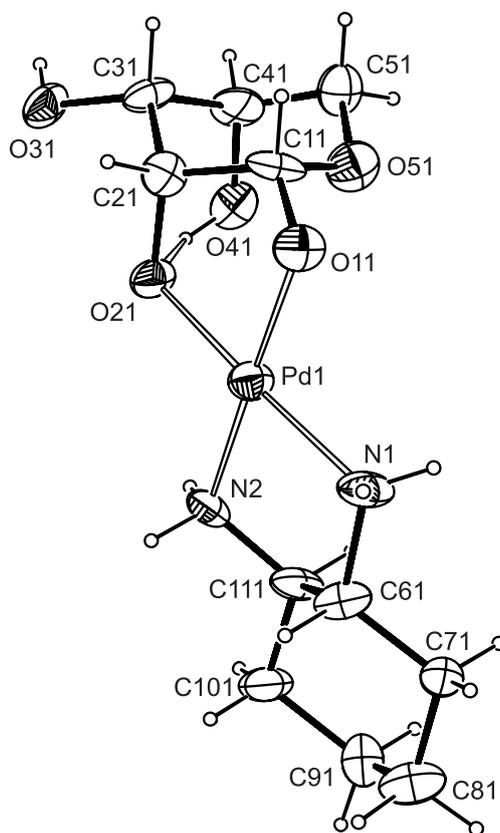


Abb. 2.5.15: ORTEP-Darstellung von **18b** in der Kristallstruktur $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribp1,2H}_2)] \cdot 2.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**18b** · 2.25 H₂O). Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å): Pd1-N1 2.068(18), Pd1-N2 2.014(14), Pd1-O11 2.023(11), Pd1-O21 2.025(14); Bindungswinkel (°): O11-Pd1-O21 84.6(5), N1-Pd1-N2 82.7(6), O11-Pd1-N1 96.5(6), O21-Pd1-N2 96.2(6); Torsionswinkel (°): O11-C11-C21-O21 $-50(2)$, N1-C61-C111-N2 $-53.0(19)$; Faltungparameter^[45] für den Pyranosering C11-C21-C31-C41-C51-O51: $Q = 0.55(2) \text{ \AA}$, $\theta = 177(2)^\circ$, $\varphi = 64(26)^\circ$.

Die Qualität der kristallographischen Daten für **18b** · 2.25 H₂O ist zu gering, um die Wasserstoffatomlagen der Kristallwassermolekülen zuzuordnen. Aus diesem Grund kann kein vollständiges Wasserstoffbrückenbindungssystem angegeben. Eine Aufstellung der bestimmbaren Wasserstoffbrückenbindungen von einem in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Komplex **18b** ist in Tabelle 2.5.16 gegeben.

Tab. 2.5.16: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen von einem in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Komplex **18b** in **18b** · 2.25 H₂O. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. Die Lagen der an Stickstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N1	H71	O96 ⁱ	2.98(3)	0.90	2.08	173
N1	H72	O12	2.94(2)	0.90	2.09	158
N2	H73	O33	3.331(17)	0.90	2.46	163
N2	H74	O44 ⁱⁱ	2.93(2)	0.90	2.11	151
N3	H76	O11	2.983(18)	0.90	2.13	158
N6	H713	O31 ⁱⁱⁱ	3.19(2)	0.90	2.33	161
N8	H718	O41 ⁱⁱⁱ	2.90(2)	0.90	2.03	161
O31	H831	O21	2.889(19)	0.82	2.51	109
O31	H831	O24 ⁱⁱ	2.690(17)	0.82	2.15	124
O34	H834	O21 ⁱⁱⁱ	2.716(17)	0.82	1.96	152
O41	H841	O21	2.63(2)	0.82	1.93	143

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, y, 1 + z$; ⁱⁱ $x, -1 + y, 1 + z$; ⁱⁱⁱ $x, 1 + y, -1 + z$.

2.5.6 D-Mannose und D-Lyxose

Freie D-Mannose liegt in einer wässrigen Lösung zu 66.23 % als α -D-Mannopyranose und zu 32.85 % als β -D-Mannopyranose vor. Die Furanoseformen sind mit einem prozentualen Anteil von insgesamt 0.88 % fast vernachlässigbar.^[85]

Setzt man [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] in einem molaren Verhältnis von 3:1 mit D-Mannose um, so wird zu über 90 % der Komplex [$\{Pd(R,R\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Manp1,2;3,4H-4})$] **19a** mit einer zweifachen Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments an O1/O2 und O3/O4 der β -D-Mannopyranose erhalten. Die Komplexierung der β -D-Mannopyranose ist somit begünstigt, da

eine Koordination von Palladium an O1/O2 und O3/O4 der α -Form, aufgrund der axialen Stellung von O1 und O2 nicht möglich ist.

Veränderung des molaren Reaktionsverhältnisses auf 2:1 führt zu einem Absinken der Komplexbildung von **19a** (66.7 %) zu Gunsten von monometallierten Produkten. Man beobachtet nun zu 20.8 % den Komplex $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Manp1,2H}_2)]$ **19b** und zu 12.5 % Komplex $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Manp2,3H}_2)]$ **19c**. Auch hier ist das Auftreten der sehr ungewöhnlichen Koordination an O2/O3 in **19c** in der axialen Stellung von O1 und O2 begründet.

1:1-Umsetzungen führen fast ausschließlich zur Bildung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Manp1,2H}_2)]$ **19b** (50 %) und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Manp2,3H}_2)]$ **19c** (35.4 %). Der restliche Anteil von 14.6 % stellt eine Mischung aus freier D-Mannose und Komplex **19a** dar. Abbildung 2.5.16 zeigt die Komplexbildungen bei den drei verschiedenen molaren Reaktionsverhältnissen anhand der jeweiligen ^{13}C -NMR-Spektren. Eine Veranschaulichung der Koordination in **19a–19c** ist darüber hinaus in Abbildung 2.5.17 gegeben.

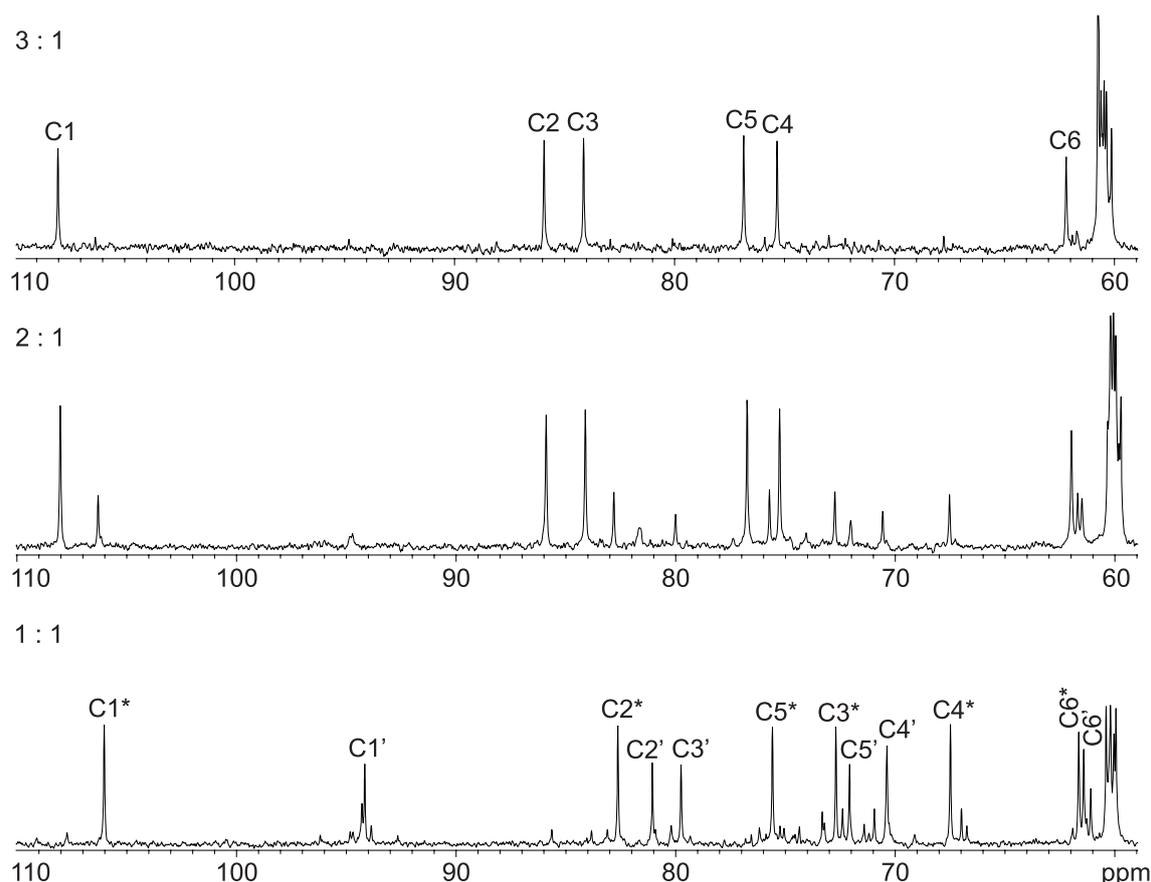


Abb. 2.5.16: ^{13}C -NMR-Spektren der Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit D-Mannose bei verschiedenen Molverhältnissen. Oberes Spektrum zeigt die Zuordnung für Komplex **19a**. Im Unteren Spektrum bezeichnen die C*-Atome Komplex **19b** und die C'-Atome Komplex **19c**.

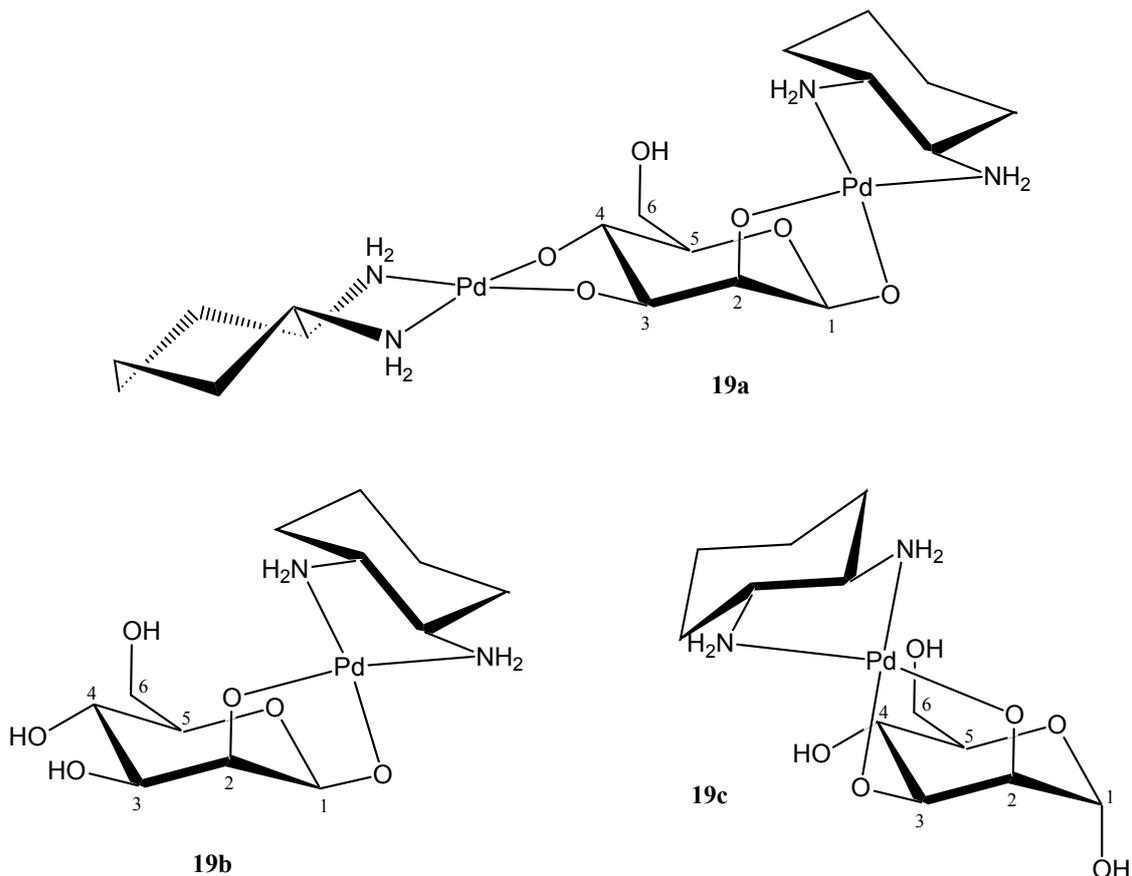


Abb. 2.5.17: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\{Pd(R,R\text{-}chxn)\}_2(\beta\text{-D-Manp}1,2,3,4H_4)]$ **19a**, $[Pd(R,R\text{-}chxn)(\beta\text{-D-Manp}1,2H_2)]$ **19b** und $[Pd(R,R\text{-}chxn)(\alpha\text{-D-Manp}2,3H_2)]$ **19c**.

Als Beleg der korrekten Zuordnung der 1H - und ^{13}C -NMR-Signale von α -D-Mannopyranose in **19c** ist jeweils ein Ausschnitt aus den gemessenen COSY- und HMQC-Spektren in den Abbildungen 2.5.18 und 2.5.19 gezeigt. Eine alternative Koordination des $Pd(R,R\text{-}chxn)$ -Fragments an O1/O3 der β -D-Mannofuranose kann damit durch die eindeutige Zuordnung von C2 mit $\delta = 81.3$ ppm und C4 von $\delta = 70.5$ ppm ausgeschlossen werden. Für eine β -D-Mannofuranose ist eine chemische Verschiebung des C4 von ca. 80 ppm zwingend^[44] (Wert aus Methyl-mannofuranosid). Des Weiteren zeigt das HMBC-Spektrum einer 1:1-Umsetzung von $[Pd(R,R\text{-}chxn)(OH)_2]$ mit D-(^{13}C)-Mannose eindeutig eine Kopplung des ^{13}C -markierten C-Atoms C1' mit dem H-Atom H5' (Abbildung 2.5.20), welche nur in einem Pyranosering möglich ist.

Eine Zusammenfassung der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von D-Mannose in den Komplexen **19a–19c** mit den berechneten relativen Verschiebungen zum jeweiligen unkomplexierten Isomer ist in Tabelle 2.5.17 geben. Man erhält deutliche Tieffeldverschiebungen von bis zu 13.2 ppm für die an den jeweiligen koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome.

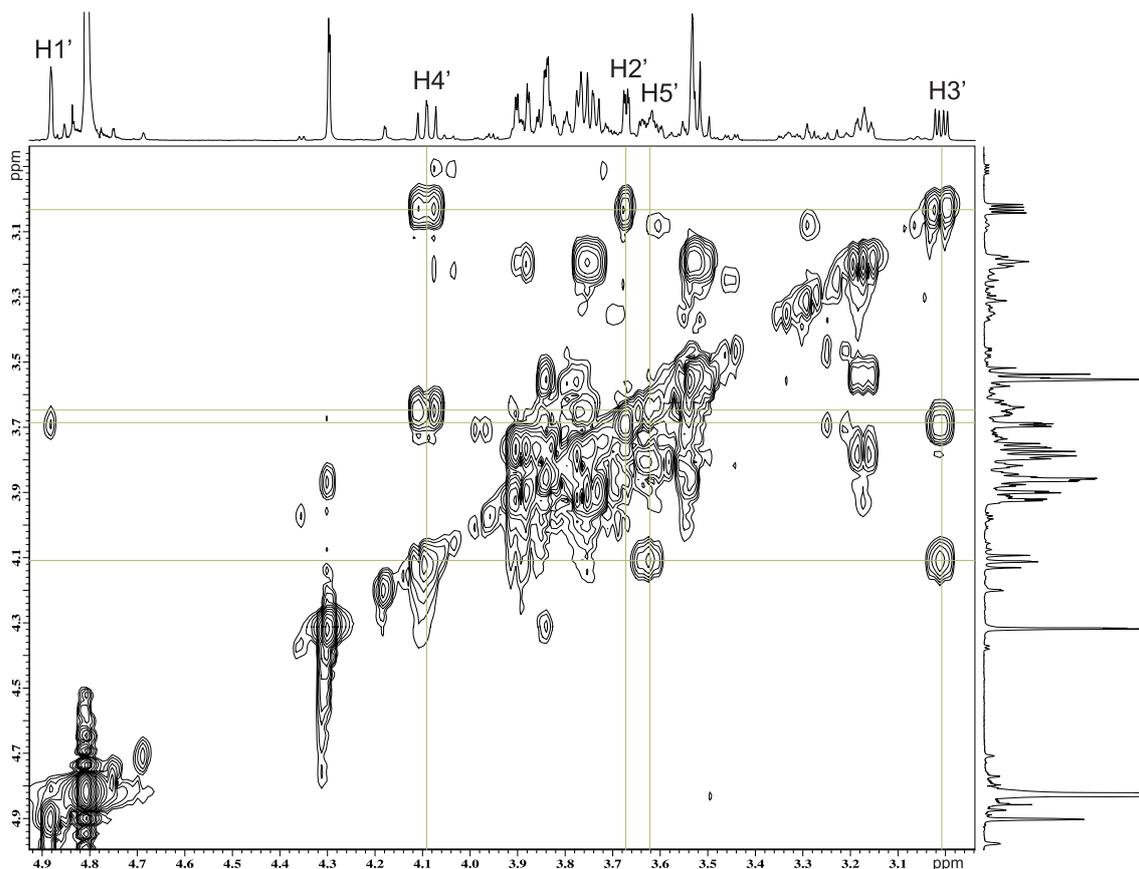


Abb. 2.5.18: Ausschnitt aus dem COSY-45-Spektrum einer 0.5 M Reaktionslösung der 1:1-Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OD})_2]$ mit D-Mannose. Verdeutlicht ist die Zuordnung der H-Atome in **19c**.

Tab. 2.5.17: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von D-Mannose in $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Manp-1,2;3,4H-4})]$ **19a**, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Manp1,2H-2})]$ **19b**, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Manp2,3H-2})]$ **19c** und von freier α - und β -D-Mannopyranose^[82] in D_2O . Zum Vergleich zu unkoordinierter D-Mannopyranose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{D-Manp}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\alpha\text{-D-Manp}$	δ	95.5	72.2	71.7	68.4	73.9	62.5
$\beta\text{-D-Manp}$	δ	95.2	72.7	74.5	68.1	77.6	62.5
19a	δ	108.0	85.9	84.1	75.3	76.8	62.0
	$\Delta\delta$	12.8	13.2	9.6	7.2	-0.8	-0.6
19b	δ	106.3	82.9	72.8	67.6	75.8	61.7
	$\Delta\delta$	11.1	10.2	-1.7	-0.5	-1.8	-0.8
19c	δ	94.3	81.3	80.0	70.5	72.8	61.5
	$\Delta\delta$	-1.2	9.1	8.3	2.1	-1.1	-1.0

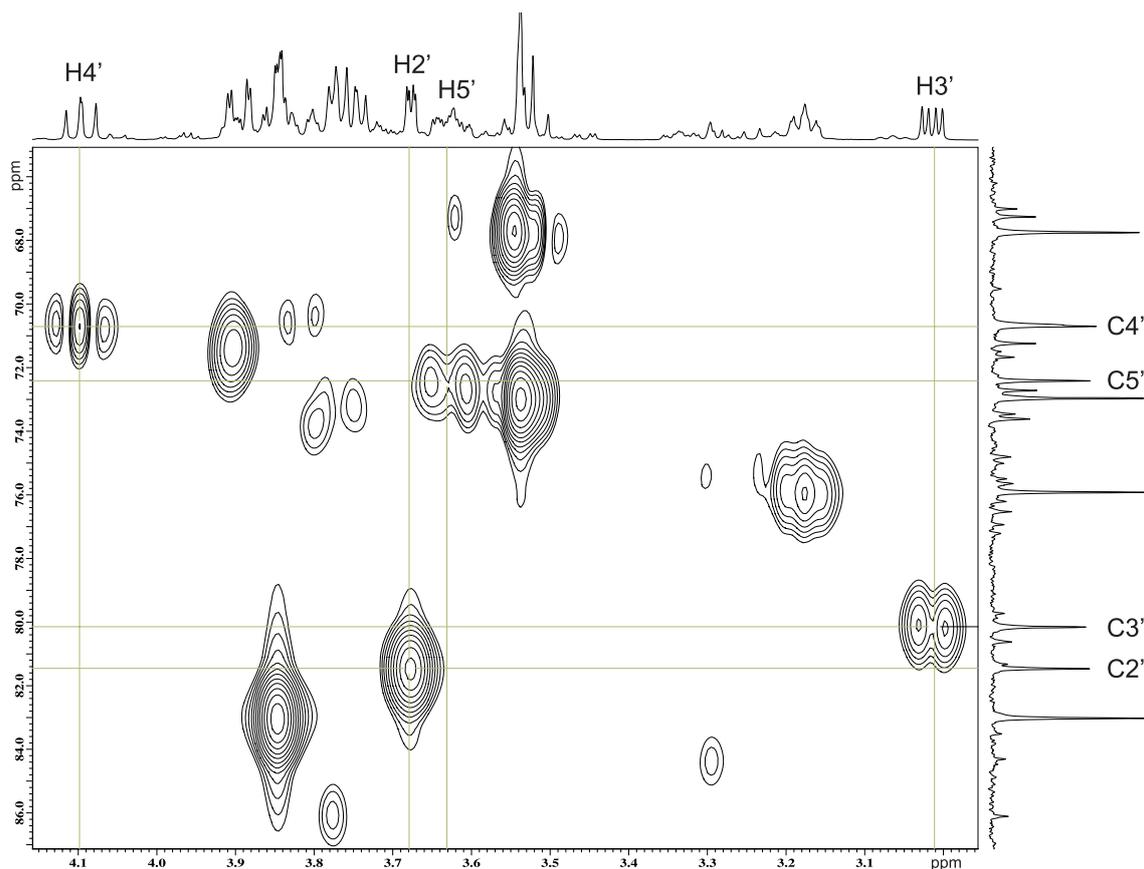


Abb. 2.5.19: Ausschnitt aus dem HMQC-Spektrum einer 0.5 M Reaktionslösung der 1:1-Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OD})_2]$ mit D-Mannose. Verdeutlicht ist die Zuordnung der C-Atome in **19c**.

Wie die Tabelle 2.5.18 zeigt, werden in allen drei Komplexen $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ -Kopplungskonstanten von rund 1.4 Hz erhalten und lassen damit keine Aussage zum vorliegenden Anomer zu. Eine Unterscheidungsmöglichkeit von α - und β -Pyranoseform stellen jedoch die gemessenen $^1J_{\text{C}_1,\text{H}_1}$ -Kopplungskonstanten dar (Tabelle 2.5.18). Dabei gilt die allgemeine Regel, dass die $^1J_{\text{C}_1,\text{H}_1}$ -Kopplungskonstante der β -Pyranose um etwa 10 Hz kleiner ist als die entsprechende $^1J_{\text{C}_1,\text{H}_1}$ -Kopplungskonstante der α -Pyranoseform (vgl. Punkt 4 Kapitel 2.3.1). Die gemessenen Werte von 158.2 Hz und 158.4 Hz in **19a** und **19b** sind erwartungsgemäß kleiner als der entsprechende Wert von 168.4 Hz in **19c** und belegen die oben getroffene Zuordnung.

Die sehr kleine $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ -Kopplungskonstante in **19c** stellt zudem einen weiteren Beleg für das Vorliegen eines Pyranosekomplexes dar. Im alternativen β -D-Mannofuranosekomplex mit Koordination an O1/O3 ist es aufgrund der zueinander *cis*-ständigen H-Atome H1 und H2 nicht möglich, einen größeren Torsionswinkel als ca. 40° einzunehmen, der erforderlich für eine $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ -Kopplungskonstante von 1.4 Hz wäre.

Aus den $^3J_{\text{H}_5,\text{H}_6\text{A}}$ - und $^3J_{\text{H}_5,\text{H}_6\text{B}}$ -Kopplungskonstanten in **19a** und **19b** lässt sich eine Aussage zur Stellung der exocyclischen CH_2OH -Gruppe ableiten. Man erkennt in beiden

Komplexen eine *gauche-trans*-Stellung von H6A und H6B zu H5, die die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen O5 und O6 ermöglichen könnte.

Tab. 2.5.18: $^3J_{\text{H,H}^-}$, $^2J_{\text{H,H}^-}$ und $^1J_{\text{C,H}^-}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen in [$\{\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Manp1,2;3,4H}_4)$] **19a**, [$\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\beta\text{-D-Manp1,2H}_2)$] **19b**, und [$\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Manp-2,3H}_2)$] **19c**.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6A}$	$^3J_{5,6B}$	$^2J_{6A,6B}$	$^1J_{\text{C1,H1}}$
19a	1.3	–	–	≈ 9.4	2.2	8.3	-12.1	158.2
19b	1.4	3.2	–	8.9	2.3	6.9	-12.1	158.4
19c	1.4	4.1	8.7	≈ 9.9	–	–	–	168.4

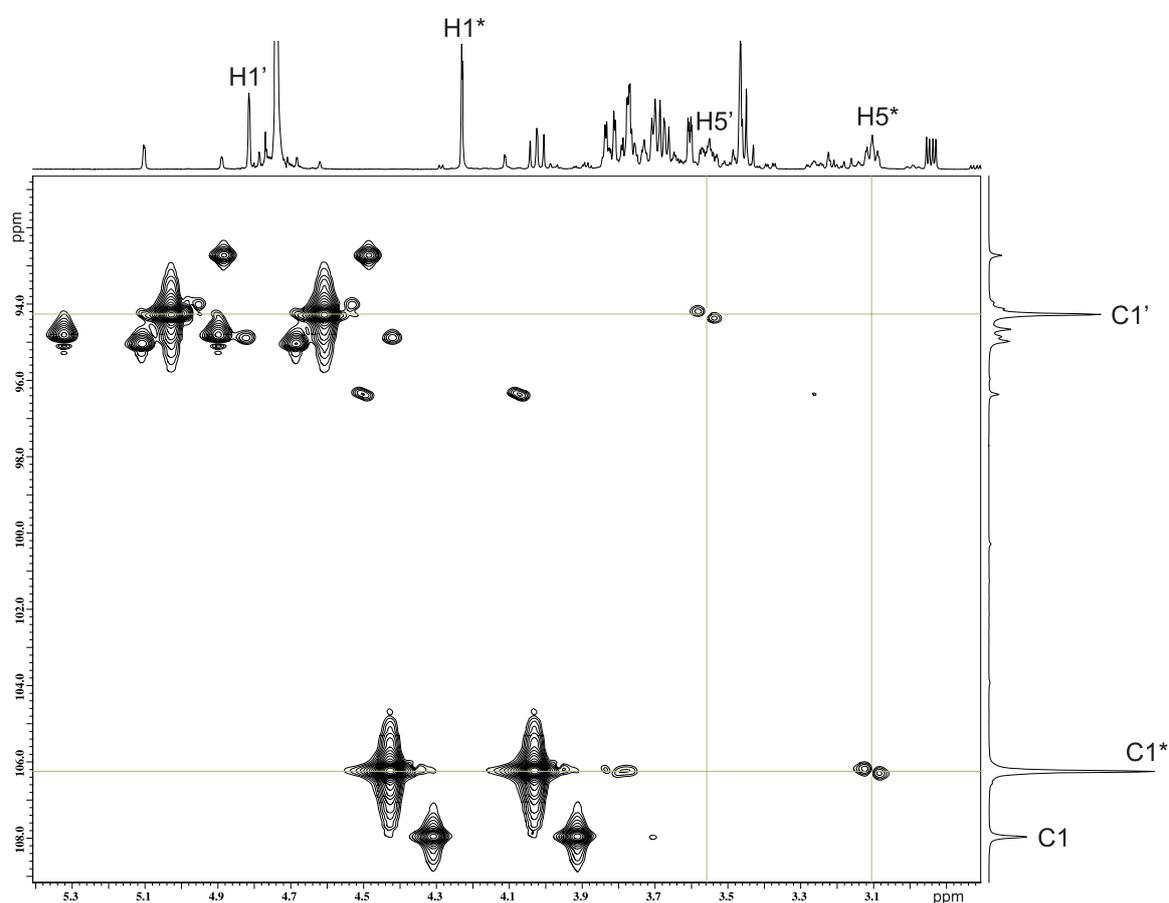


Abb. 2.5.20: Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum einer 0.5 M Reaktionslösung der 1:1-Umsetzung von [$\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OD})_2$] mit D-(1- ^{13}C)-Mannose. Dabei bezeichnen H'- und C'-Atome Komplex **19c**, H*- und C*-Atome Komplex **19b** und H- und C-Atome Komplex **19a**.

D-Lyxose

Reaktionen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit *D*-Lyxose – die zu Mannose homologe Pentose – führt zu den zu **19a–19c** analogen $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})/\text{D-Lyxose}$ -Komplexen $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Lyxp1,2;3,4H-4})]$, $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Lyxp1,2H-2})]$ und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Lyxp2,3H-2})]$. Darüber hinaus wird bei stöchiometrischen Umsetzungen eine weitere Komplexspezies beobachtet, bei der es sich höchstwahrscheinlich um den monometallierten Komplex $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Lyxp1,3H-2})]$ (${}^1\text{C}_4$) handelt. NMR-spektroskopische Untersuchungen von $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})/\text{D-Lyxose}$ -Komplexen zeigen jedoch insbesondere im ${}^1\text{H}$ -NMR stark verbreiterte Signale, welche die Spektrenauswertung stark beeinträchtigt und eine Bestimmung der ${}^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten teilweise unmöglich macht. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine nähere Charakterisierung der $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})/\text{D-Lyxose}$ -Komplexe verzichtet und nur auf die Analogie zu den $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})/\text{D-Mannose}$ -Komplexen hingewiesen.

2.5.7 D-Galactose

Bei 30 °C besteht eine wässrige *D*-Galactoselösung aus 31.2 % $\alpha\text{-D-Galactopyranose}$ und 62.7 % $\beta\text{-D-Galactopyranose}$. Der prozentuale Anteil der beiden Furanoseformen ist mit 2.3 % α - und 3.7 % $\beta\text{-D-Galactofuranose}$ leicht höher als bei anderen Aldosen.^[85]

Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit *D*-Galactose in einem molaren Verhältnis von 3:1 führt quantitativ zur Bildung von drei verschiedenen dimetallierten Komplexen. Als Hauptprodukt beobachtet man den Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Galp1,2;3,4H-4})]$ **20a** (45.4 %) mit einer zweifachen Koordination des $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})$ -Fragments an O1/O2 und O3/O4 der $\beta\text{-D-Galactopyranose}$. Der dazu analoge Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Galp1,2;3,4H-4})]$ **20c** der $\alpha\text{-D-Galactopyranose}$ wird zu 17.9 % gebildet. Zum Unterschied zu den bisher betrachteten Aldohexosen entsteht bei der Umsetzung mit *D*-Galactose auch bevorzugt der Furanosekomplex $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Galf1,3;5,6H-4})]$ **20b** (36.7 %) mit einer Koordination von Palladium an O1/O3 und O5/O6 der $\beta\text{-D-Galactofuranose}$. Wie in der Kristallstruktur $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Galf1,3;5,6H-4})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ gezeigt werden konnte,^[54] ist dies auf die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungsbindung zwischen O2 und O5 zurückzuführen.

Abbildung 2.5.21 verdeutlicht die Koordination in **20a–20c**. Darüber hinaus werden die ${}^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen und relativen Verschiebungen der drei Komplexe in Tabelle 2.5.19 zusammenfassend. Man beobachtet auch im Falle der *D*-Galactosekomplexe signifikante CIS-Werte von 7.4–13.4 ppm für die an den koordinierenden O-Atomen

bindenden C-Atome bei 1,2-Diolato-Koordination und dessen Fehlen bei 1,3-Diolato-Koordination.

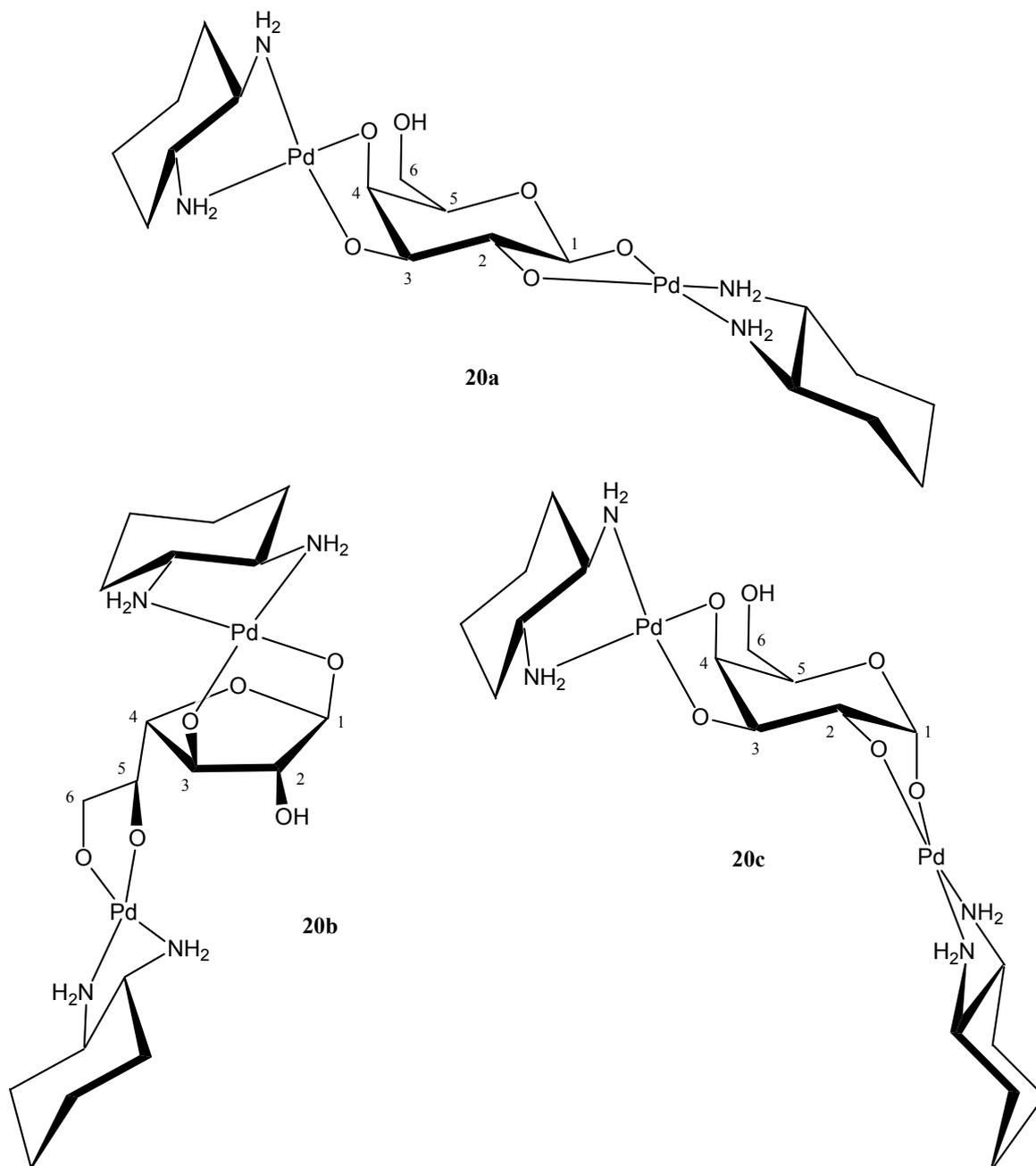


Abb. 2.5.21: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Galp1,2;3,4H}_4)]$ **20a**, $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Galp1,3;5,6H}_4)]$ **20b** und $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Galp1,2;3,4H}_4)]$ **20c**.

Für **20a** und **20b** sind in Tabelle 2.5.20 die bestimmbareren $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten der Zuckerprotonen zusammengestellt. Für Komplex **20c** konnte aufgrund von starken Signalüberlagerungen nur die $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ -Kopplungskonstante mit einem Wert von 3.1 Hz

bestimmt werden. Es handelt sich hierbei jedoch um einen typischen Wert der beiden *gauche*-ständigen H-Atome H1/H2 in der α -D-Galactopyranose.

Aus den extrem kleinen $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten im Furanosering des Komplexes **20b** von unter einem Hertz resultieren Torsionswinkel nah an 90° . Damit ergibt sich eine Furanosekonformation zwischen E_2 und 3T_2 , welche im Einklang mit der analogen Kristallstruktur von [$\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Galp1,3;5,6H-4})$] ist,^[54] in der man eine leicht verzerrte E_2 -Konformation des Galactofuranoseringes findet.

Tab. 2.5.19: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von D-Galactose in [$\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Galp-1,2;3,4H-4})$] **20a**, [$\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Galp1,3;5,6H-4})$] **20b**, [$\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\alpha\text{-D-Galp-1,2;3,4H-4})$] **20c** und von freier α - und β -D-Galactopyranose^[82] bzw. β -D-Galactofuranose^[44] in D_2O . Als Vergleich zur jeweiligen isomeren Form der D-Galactose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{D-Galactose}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\beta\text{-D-Galp}$	δ	101.8	82.2	76.6	82.8	71.5	63.6
$\alpha\text{-D-Galp}$	δ	93.6	69.8	70.7	70.8	72.0	62.7
$\beta\text{-D-Galp}$	δ	97.9	73.4	74.3	70.2	76.6	62.5
20a	δ	105.3	85.0	84.9	79.6	76.3	62.3
	$\Delta\delta$	7.4	11.6	10.6	9.4	-0.3	-0.2
20b	δ	105.3	81.1	78.8	87.9	80.5	72.9
	$\Delta\delta$	3.5	-1.1	2.2	5.1	9.0	9.3
20c	δ	102.0	83.2	79.1	81.4	71.1	62.3
	$\Delta\delta$	8.4	13.4	8.4	10.6	-0.9	-0.4

Tab. 2.5.20: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen in [$\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Galp1,2;3,4H-4})$] **20a** und [$\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Galp1,3;5,6H-4})$] **20b**.

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6A}$	$^3J_{5,6B}$	$^2J_{6A,6B}$
20a	7.7	9.2	3.9	<1	–	–	–
20b	<1	<1	<1	2.6	3.7	<1	-10.1

Veränderung des molaren Reaktionsverhältnisses zu 1:1 von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ zu D-Galactose führt zu einem komplizierten Komplexgemisch in Lösung. Neben den freien D-Galactose beobachtet man die Bildung von mindestens vier verschiedenen Komplexen, die aufgrund der Komplexität der NMR-Spektren nur teilweise charakterisiert werden konnten.

Auffällig ist eine bevorzugte Bildung von Furanosekomplexen. So werden die beiden Galactofuranosekomplexe $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Galp1,3H-2})]$ **20d** und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Galp-}$

1,2H₋₂)] **20e** zu je 29.7 % und 13.4 % gebildet. Die monometallierten Pyranosekomplexe [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Galp1,2H₋₂)] **20f** und [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Galp1,2H₋₂)] **20g** hingegen entstehen nur zu 13.4 % und 8.4 %. Tabelle 2.5.21 zeigt die bestimmbareren ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Komplexe **20d–20e** und die für die Anomerenbestimmung wichtige ³J_{H1,H2}-Kopplungskonstante. Darüber hinaus wird in Abbildung 2.5.22 die Koordination in **20d–20g** verdeutlicht.

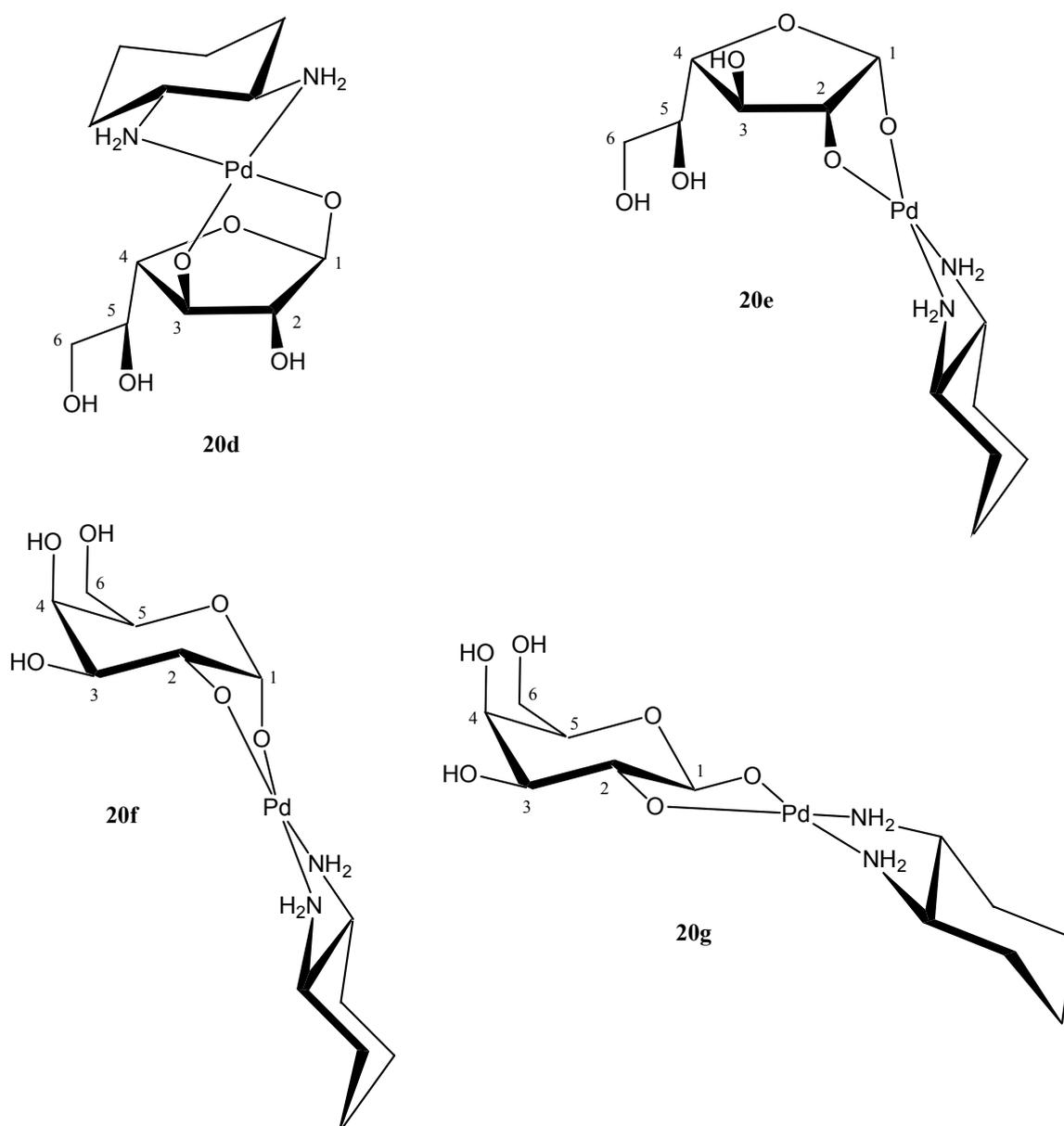


Abb. 2.5.22: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Galp1,3H₋₂)] **20d**, [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Galp1,2H₋₂)] **20e**, [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Galp1,2H₋₂)] **20f** und [Pd(*R,R*-chxn)(β -D-Galp1,2H₋₂)] **20g**.

Tab. 2.5.21: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) und $^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$ -Kopplungskonstante (Hz) von D-Galactose [$\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\beta\text{-D-Galf1},3\text{H}_2)$] **20d**, [$\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Galf1},2\text{H}_2)$] **20e**, [$\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Galp1},2\text{H}_2)$] **20f** und [$\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\beta\text{-D-Galp1},2\text{H}_2)$] **20g** und von freier $\alpha\text{-D-Galactofuranose}^{[44]}$ in D_2O . Als Vergleich zur jeweiligen isomeren Form der D-Galactose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{D-Galactose}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	$^3J_{\text{H}_1,\text{H}_2}$
$\alpha\text{-D-Galf}$	δ	95.8	77.1	75.1	81.6	–	63.3	–
20d	δ	104.7	82.2	78.1	88.5	71.9	63.3	<1
a)	$\Delta\delta$	2.9	0.0	1.5	5.7	0.4	–0.3	–
20e	δ	110.2	88.6	78.8	82.7	–	–	2.98
	$\Delta\delta$	14.4	11.5	3.7	1.1	–	–	–
20f	δ	102.4	76.8	73.2	70.8	–	–	3.89
a)	$\Delta\delta$	8.8	7.0	2.5	0.0	–	–	–
20g	δ	105.3	80.9	–	–	–	–	7.56
a)	$\Delta\delta$	7.4	7.5	–	–	–	–	–

a) ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der freien $\beta\text{-D-Galactofuranose}$ und $\alpha\text{-}$ und $\beta\text{-D-Galactopyranose}$ siehe Tabelle 2.5.19.

2.6 *Pd(R,R-chxn)*-Komplexe mit Disaccharidliganden

2.6.1 Disaccharidliganden

Für die Konformation von Disacchariden muss zusätzlich zu der Monosaccharidkonformation die Konformation der *O*-glykosidischen Bindung beschrieben werden. Rotationen um die *O*-glykosidische Bindung werden durch die beiden Torsionswinkel φ (H1-C1-O1-C_x) und ψ (C1-O1-C_x-H_x) definiert. Damit ergeben sich für ein Disaccharid insgesamt fünf konformationsbestimmende Domänen (Abbildung 2.6.1).^[49]

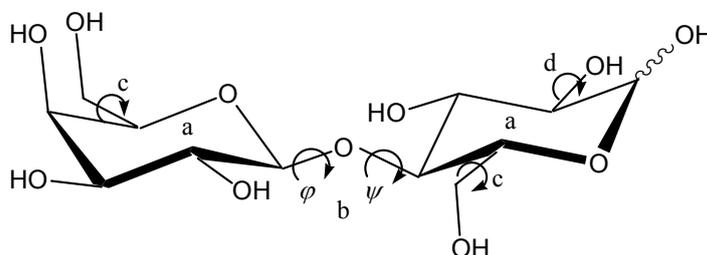


Abb. 2.6.1: Konformationsbestimmende Domänen eines Disaccharids am Beispiel von Laktose (β -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucose). Die Kleinbuchstaben bezeichnen: a) Ringkonformation, b) Konformation der *O*-glykosidischen Bindung, c) Konformation der Hydroxymethyl-Gruppe d) Konformation der exocyclischen C-O-Bindung.

Die Charakterisierung der *O*-glykosidischen Bindung kann nicht auf der Grundlage von $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten erfolgen. Eine Bestimmung mit Hilfe von NOE-Messungen ist ebenfalls schwierig, da die Anzahl der für die Beschreibung der *O*-glykosidischen Bindung brauchbaren NOEs gering und ihre Auswertung durch die Flexibilität des Disaccharids schwierig ist. Als Alternative dazu besteht die Möglichkeit der Messung von $^3J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten, deren Torsionswinkelabhängigkeit^[86, 87] eingehend in der Literatur beschrieben ist und aus denen sich φ und ψ bis auf eine Genauigkeit von $\pm 10^\circ$ angeben lassen. Die Bestimmung von $^3J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten ist jedoch ohne den Einsatz von ^{13}C markierten Disacchariden nicht trivial. Aus diesem Grund beziehen sich die folgenden Konformationsbeschreibungen lediglich auf die Monosaccharidteilstrukturen.

Untersuchungen und Charakterisierung von *Pd(R,R-chxn)*-Komplexen mit reduzierenden Disacchariden werden durch ihre Instabilität begrenzt. So beobachtet man oft eine Reduktion des Pd^{2+} zu Pd^0 bei 4 °C schon innerhalb weniger Stunden. Aus diesem Grund beschränken sich die nachfolgenden Ausführungen, mit Ausnahme der Lactulose und Palatinose, auf nicht

reduzierende Disaccharide. Die Zuordnung der ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren erfolgte über COSY-, TOCSY-, HMQC- und HMBC-Messungen.

2.6.2 α,α -Trehalose

Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit α,α -Trehalose (α -D-Glucopyranosyl- α -D-glucopyranosid) führen innerhalb von kürzester Zeit (1.5–2h) zur Bildung eines Feststoffes, welcher sich wieder in Wasser auflösen lässt. Abhängig von der Konzentration des in Wasser gelösten Feststoffes erhält man im NMR-Spektrum ein Komplexgleichgewicht mit variierenden prozentualen Verhältnissen der Komplexe zueinander.

In verdünnten Lösungen werden hauptsächlich zwei Komplexe beobachtet. Es entsteht der Hauptkomplex $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp3,4H}_2\text{-(1}\leftrightarrow\text{1)-}\alpha\text{-D-Glcp3',4'H}_2\}]$ **21a**, in dem zwei $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})$ -Fragmente an O3/O4 beider Glucoseringe der Trehalose koordinieren und somit die ursprüngliche C_2 -Symmetrie der Trehalose erhalten bleibt. Als Nebenprodukt wird der Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp2,3H}_2\text{-(1}\leftrightarrow\text{1)-}\alpha\text{-D-Glcp3',4'H}_2\}]$ **21b** gebildet, mit Koordination des $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})$ -Fragments an O2/O3 der einen Glucoseeinheit und an O3/O4 der anderen Glucoseeinheit. In den ^{13}C -NMR-Daten wird dies durch charakteristische koordinationsinduzierte chemische Verschiebungen von bis zu 9.2 ppm ersichtlich (Tabelle 2.6.1). Eine Veranschaulichung der Koordination in **21a** und **21b** ist in Abbildung 2.6.2 gegeben.

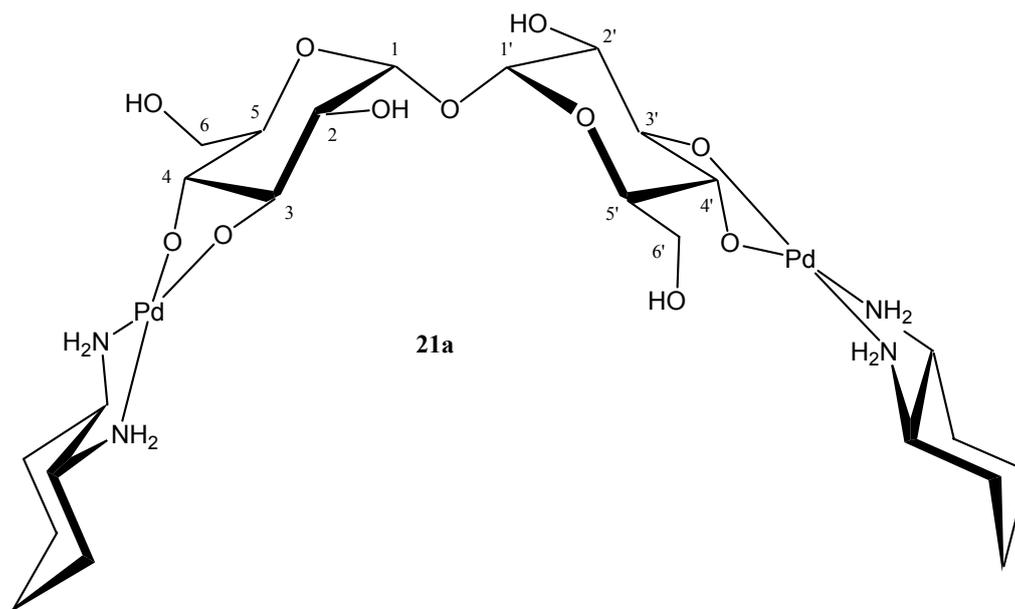
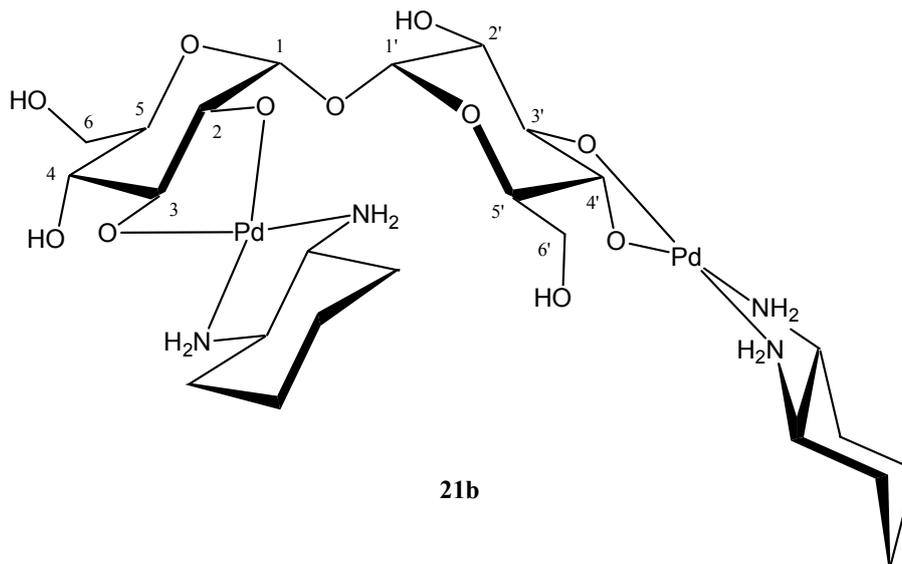


Abb. 2.6.2 wird fortgesetzt.



21b

Abb. 2.6.2: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp}3,4\text{H}_2\text{-}(1\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}3',4'\text{H}_2\}]$ **21a** und $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp}2,3\text{H}_2\text{-}(1\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}3',4'\text{H}_2\}]$ **21b**.

Tab. 2.6.1: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von α,α -Trehalose in $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp}3,4\text{H}_2\text{-}(1\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}3',4'\text{H}_2\}]$ **21a**, $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp}2,3\text{H}_2\text{-}(1\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}3',4'\text{H}_2\}]$ **21b** und von freier α,α -Trehalose^[56] in H_2O .^{a)} Zum Vergleich zu unkoordinierter α,α -Trehalose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\alpha,\alpha\text{-Trehalose}}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
α,α -Trehalose	δ	94.0	72.0	73.5	70.6	73.0	61.5
21a	δ	93.5	74.0	82.0	79.7	74.7	61.4
	$\Delta\delta$	-0.5	2.0	8.5	9.1	1.7	-0.1
21b	δ	93.7	80.7	81.7	72.1	72.9	61.5
	$\Delta\delta$	-0.3	8.7	8.2	1.5	-0.1	0.0
α -D-Glucopyranosyl	δ	93.1	74.0	81.9	79.8	74.6	61.4
	$\Delta\delta$	-0.9	2.0	8.4	9.2	1.6	-0.1

^{a)} Referenz: C_6D_6 (Kapillare), $\delta = 128.0$ ppm.

Konformation in Lösung

Aufgrund der zu geringen Bildung von **21b** und zusätzlicher Peaküberlagerungen konnte eine genaue Auswertung der ¹H-NMR-Spektren nur für den Hauptkomplex **21a** erfolgen.

Wie aus den gemessenen ³J_{H,H}- und ²J_{H,H}-Kopplungskonstanten in Tabelle 2.6.2 ersichtlich wird, ändert sich die Konformation der Glucoseringe nach Komplexierung des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments nicht wesentlich. Auch die *gauche-gauche*-Orientierung der exocyclischen CH₂OH-Gruppe bleibt weiterhin erhalten.

Tab. 2.6.2: ³J_{H,H}- und ²J_{H,H}-Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen im Komplex [{Pd(*R,R*-chxn)}₂{α-D-Glcp3,4H₂-(1↔1)-α-D-Glcp3',4'H₂}] **21a** und in der freien α,α-Trehalose.^[88]

	³ J _{1,2}	³ J _{2,3}	³ J _{3,4}	³ J _{4,5}	³ J _{5,6A}	³ J _{5,6B}	² J _{6A,6B}
α,α-Trehalose	3.6	9.7	9.6	9.6	2.2	5.2	-11.8
21a	3.9	9.9	9.2	9.4	2.1	–	-12.3

2.6.3 Methyl-β-lactopyranosid

Methyl-β-lactopyranosid (β-D-Galactopyranosyl-(1→4)-methyl-β-D-glucopyranosid) wird durch seine Ähnlichkeit zu *N*-acetyl-lactosamin, einem wichtigen Bestandteil des AB0-Blutgruppensystems, als Modellverbindung in Konformationsuntersuchungen verwendet.^[57, 89]

Reaktion von [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] mit Methyl-β-lactopyranosid in einem molaren Verhältnis von 3:1 führt zu 83.3 % zur Bildung des Hauptkomplexes [{Pd(*R,R*-chxn)}₂{β-D-Galp3,4H₂-(1→4)-Me-β-D-Glcp2',3'H₂}] **22a**, in dem das Pd(*R,R*-chxn)-Fragment jeweils an O3/O4 der Galactose- und an O2/O3 der Glucoseeinheit koordiniert. Als Nebenprodukt entsteht zu 16.7 % der Komplex [{Pd(*R,R*-chxn)}₂{β-D-Galp2,3H₂-(1→4)-Me-β-D-Glcp2',3'H₂}] **22b** mit einer im Vergleich zu **22a** veränderten Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments an O2/O3 des Galactoserings. Einen Beleg dafür liefern die in Tabelle 2.6.3 zusammengefaßten ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Zuckerkohlenstoffatome in **22a** und **22b**. Man erhält in beiden Komplexen charakteristische CIS-Werte von bis zu 10.4 ppm für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome. Für das Methyl-β-D-glucopyranosid werden in **22a** und **22b** identische ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen gefunden. Abbildung 2.6.3 veranschaulicht die Koordination beider Komplexe.

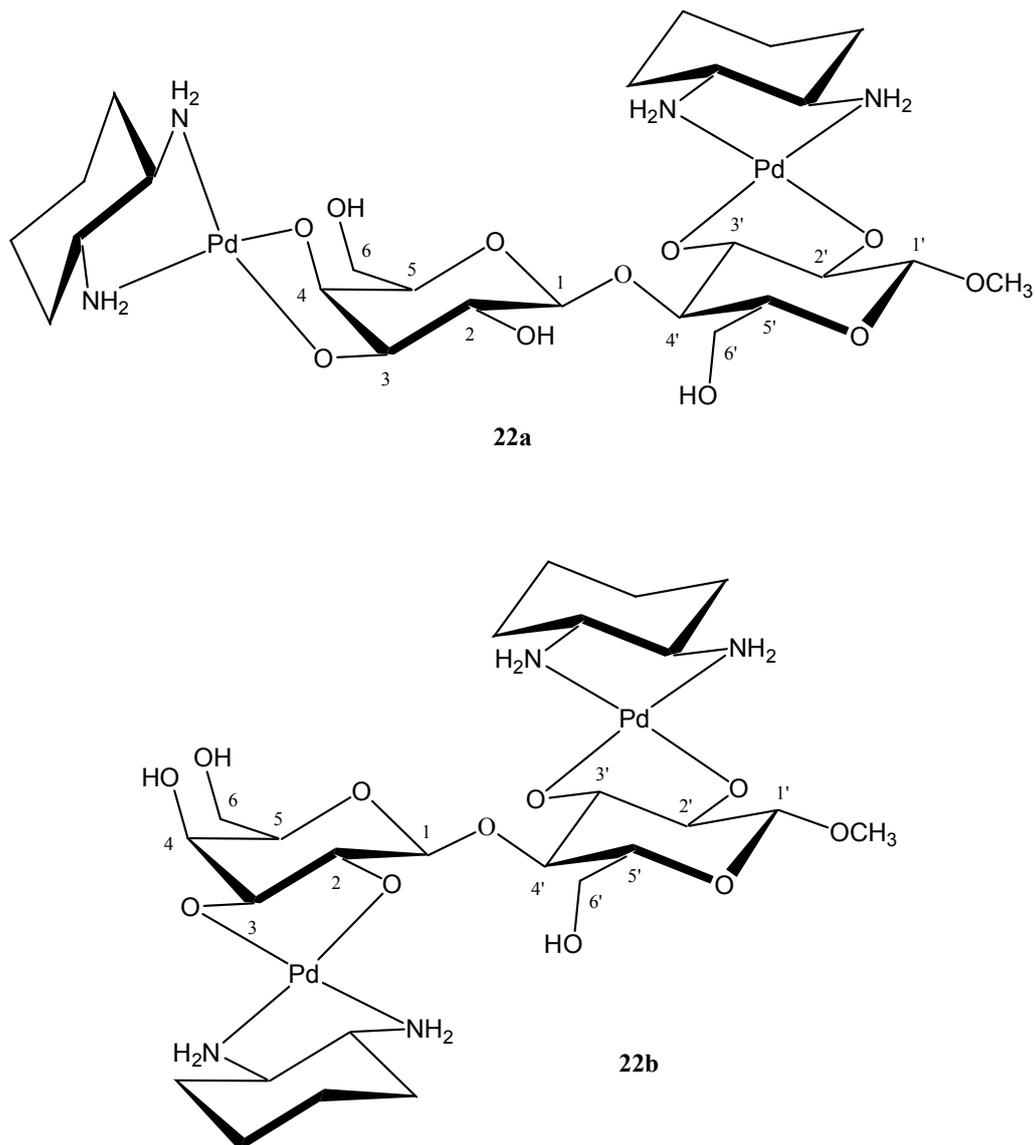


Abb. 2.6.3: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})]_2\{\beta\text{-D-Galp}3,4\text{H}_2\text{-}(1\rightarrow4)\text{-Me-}\beta\text{-D-Glcp}2',3'\text{H}_2\}$ **22a** und $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})]_2\{\beta\text{-D-Galp}2,3\text{H}_2\text{-}(1\rightarrow4)\text{-Me-}\beta\text{-D-Glcp}2',3'\text{H}_2\}$ **22b**.

Konformation in Lösung

Aufgrund des zu geringen prozentualen Anteils von Komplex **22b** und starken Peaküberlagerungen kann eine Betrachtung der Konformation in Lösung nur für **22a** erfolgen. Für die H-Atome des Galactoseringes in **22a** kommt es jedoch auch zu starken Überlagerungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, so dass die H,H-Kopplungskonstanten nur teilweise bestimmt werden können. Die ermittelten $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Tabelle 2.6.4) deuten darauf hin, dass nach der Komplexbildung die $^4\text{C}_1$ -Konformation beider Pyranoseringe, ohne signifikante Verzerrung weitgehend erhalten bleibt.

Tab. 2.6.3: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung (δ/ppm) von Methyl- β -lactopyranosid in $[\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Galp3,4H}_2\text{-(1}\rightarrow\text{4)-Me-}\beta\text{-D-Glcp2',3'H}_2\}]$ **22a** und $[\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Galp2,3H}_2\text{-(1}\rightarrow\text{4)-Me-}\beta\text{-D-Glcp2',3'H}_2\}]$ **22b** und von freiem Methyl- β -lactopyranosid^[56] in D_2O . Zum Vergleich zu unkoordiniertem Methyl- β -D-lactopyranosid sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe
Methyl-β-lactopyranosid								
Me- β -D-Glcp	δ	103.8	73.6	75.2	79.3	75.6	61.0	–
β -D-Galp	δ	103.8	71.8	73.3	69.4	76.1	61.9	
22a/22b								
Me- β -D-Glcp	δ	104.5	82.1	84.3	76.8	76.5	59.8	57.2
	$\Delta\delta$	0.7	8.5	9.1	–2.5	0.9	–1.2	
22a / β -D-Galp	δ	102.4	74.4	83.0	79.8	74.6	62.5	
	$\Delta\delta$	–1.4	2.6	9.7	10.4	–1.5	0.6	
22b / β -D-Galp	δ	103.2	79.9	82.3	71.0	77.5	61.7	
	$\Delta\delta$	–0.6	8.1	9.0	1.6	1.4	–0.2	

Tab. 2.6.4: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen im Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Galp3,4H}_2\text{-(1}\rightarrow\text{4)-Me-}\beta\text{-D-Glcp2',3'H}_2\}]$ **22a** und in der freien Methyl- β -D-lactose.^[57]

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6A}$	$^3J_{5,6B}$	$^2J_{6A,6B}$
Methyl-β-D-lactose							
β -D-Galp	7.8	10.0	3.5	1.0	8.2	3.8	–11.8
Me- β -D-Glcp	8.0	9.5	–	9.9	2.2	5.1	–12.3
22a							
β -D-Galp	8.1	9.0	3.9	–	–	–	–
Me- β -D-Glcp	7.9	9.5	9.2	9.45	2.2	5.3	–12.1

2.6.4 Saccharose

Die Komplexbildung bei Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Saccharose (β -D-Fructofuranosyl- α -D-glucopyranosid) ist stark vom eingesetzten Verhältnis abhängig. Bei einem molaren Reaktionsverhältnis von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ zu Saccharose von 3:1 wird zu 81.5 % der Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Fruf1,3H}_2\text{-(2}\leftrightarrow\text{1)-}\alpha\text{-D-Glcp3',4'H}_2\}]$ **23** mit einer Koordination des $\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})$ -Fragments an O3'/O4' des Glucopyranosid- und an

O1/O3 des Fructofuranosylrings erhalten (Abbildung 2.6.4). Die C-Atome C3'/C4' in der 1,2-Diolato-Koordination am Glucopyranosidring zeigen deutliche koordinationsinduzierte ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von bis zu 8.1 ppm, wohingegen für die 1,3-Diolato-Koordination am Fructofuranosylring geringere CIS-Werte von bis zu 4.2 ppm erhalten werden (Tabelle 2.6.5). Dies steht im Einklang mit dem in der Literatur beschriebenen vergleichbaren Komplex $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2\{\beta\text{-D-Fruf}1,3\text{H}_{-2}-(2\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}3',4'\text{H}_{-2}\}]$.^[90]

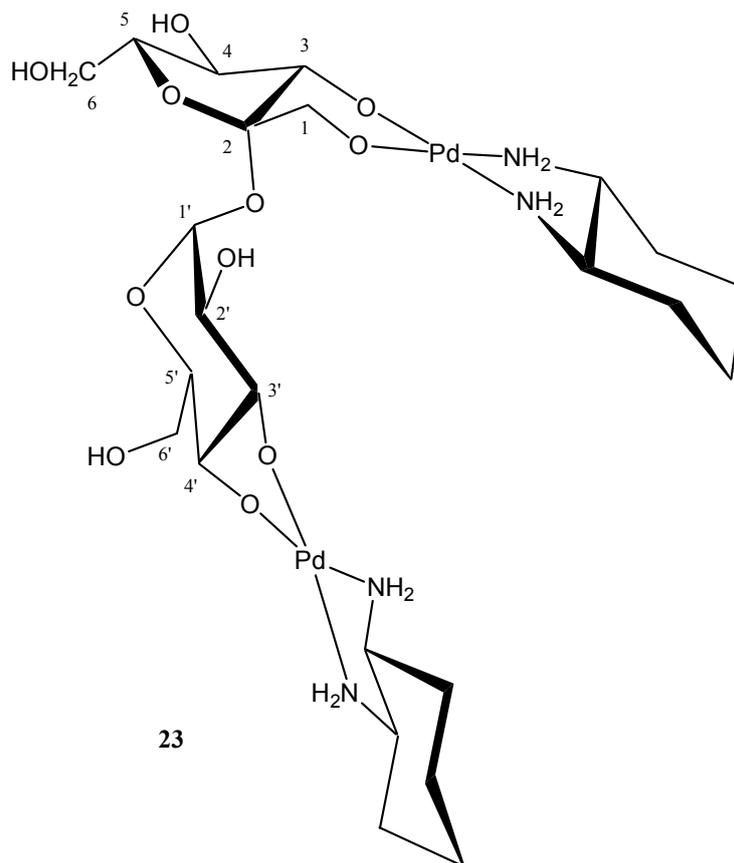


Abb. 2.6.4: Veranschaulichung der Koordination im Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Fruf}1,3\text{H}_{-2}-(2\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}3',4'\text{H}_{-2}\}]$ **23**.

Eine Verschiebung des Eduktverhältnisses auf 2:1 führt zu einer starken Nebenproduktbildung, die bei einem molaren Verhältnis von 1:1 so weit zunimmt, dass der Komplex **23** schließlich mit ca. 10 % das Nebenprodukt darstellt. Neben 11.8 % noch nicht umgesetztter Saccharose werden drei verschiedene monometallierte Saccharosekomplexe mit ähnlichen prozentualen Anteilen in Lösung gebildet. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um die Komplexe $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\{\beta\text{-D-Fruf}-(2\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}3',4'\text{H}_{-2}\}]$ (27.6 %), $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\{\beta\text{-D-Fruf}1,3\text{H}_{-2}-(2\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}\}]$ (25.7 %) und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\{\beta\text{-D-Fruf}-(2\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp-}2',3'\text{H}_{-2}\}]$ (25.4 %). Diese Angabe ist jedoch nicht zufriedenstellend abgesichert, da die Zuordnung der NMR-chemischen Verschiebungen aufgrund von starken Signalüberlagerungen nur unvollständig ist.

Tab. 2.6.5: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von Saccharose im Komplex $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Fru}\}1,3\text{H}_2\text{-}(2\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}3',4'\text{H}_2\}$ **23** und von freier Saccharose^[78] in D_2O . Zum Vergleich zur unkoordinierten Saccharose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Saccharose							
$\alpha\text{-D-Glcp}$	δ	94.5	73.4	74.9	71.5	74.7	62.4
$\beta\text{-D-Fru}\text{f}$	δ	63.6	106.0	78.7	76.3	83.7	64.7
23							
$\alpha\text{-D-Glcp}$	δ	92.4	74.8	83.0	79.5	75.1	60.6
	$\Delta\delta$	-2.1	1.4	8.1	8.0	0.4	-1.8
$\beta\text{-D-Fru}\text{f}$	δ	64.9	107.8	82.9	73.9	82.6	63.1
	$\Delta\delta$	1.3	1.8	4.2	-2.4	-1.1	-1.6

Konformation in Lösung

Die für **23** ermittelbaren H,H-Kopplungskonstanten der Zuckerprotonen sind in Tabelle 2.6.6 zusammengestellt. Wie der Vergleich zur freien Saccharose zeigt, gibt es keine Verzerrung der $^4\text{C}_1$ -Konformation des $\alpha\text{-D-Glucopyranosid}$ rings. Für den $\beta\text{-D-Fructofuranosyl}$ ring ist aufgrund von starken Signalüberlagerungen nur eine der für die Konformationsabschätzung wichtigen $^3J_{3,4}$ - und $^3J_{4,5}$ -Kopplungskonstanten bestimmbar. Die ermittelte $^3J_{3,4}$ -Kopplungskonstante von 8.6 Hz zeigt jedoch eindeutig eine *trans*-Stellung der Protonen H3/H4, welche am Besten in der $^4\text{T}_3$ - und E_3 -Fructofuranosylring-Konformation realisierbar ist. Dies steht in Übereinstimmung mit der Röntgenstruktur $[\{\text{Pd}(\text{en})\}_2\{\beta\text{-D-Fru}\}1,3\text{H}_2\text{-}(2\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp-}3',4'\text{H}_2\}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$,^[90] in der eine Konformation des Fructofuranosylrings von E_3 beobachtet wurde.

Tab. 2.6.6: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen im Komplex $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Fru}\}1,3\text{H}_2\text{-}(2\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}3,4\text{H}_2\}$ **23** und in der freien Saccharose.^[78]

	$^2J_{1\text{A},1\text{B}}$	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6\text{A}}$	$^3J_{5,6\text{B}}$
Saccharose							
$\alpha\text{-D-Glcp}$		3.9	10.0	≈ 9.5	≈ 9.5	–	–
$\beta\text{-D-Fru}\text{f}$	-12.7			8.8	≈ 8.5	≈ 3.7	≈ 6.4
23							
$\alpha\text{-D-Glcp}$		3.3	9.7	9.5	9.7	–	≈ 5.4
$\beta\text{-D-Fru}\text{f}$	-11.0			8.6	–	–	–

2.6.5 Lactulose

Lactulose gehört wie Saccharose zu den Ketodisacchariden. Im Vergleich zu dieser stellt sie jedoch ein reduzierendes Disaccharid dar. Lactulose (β -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-fructose) besteht aus einem β -D-Galactopyranosylring und D-Fructose, die über eine O-glykosidische Bindung an C1_{Gal} und C4_{Fru} miteinander verbunden sind. Durch diese Verknüpfung kann der Fructoseteil, wie in der freien Fructose, in fünf isomeren Formen in Lösung vorliegen (siehe Abschnitt 2.4.4). Eine wässrige Lactulose-Lösung hat bei 25 °C einen Anteil von 61.5 % β -D-Fructopyranose, 29.3 % β -D-Fructofuranose, 7.6 % α -D-Fructofuranose und 1.6 % offenkettiger *keto*-Form der D-Fructose.^[76]

Umsetzungen von $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Lactulose führen wie bei D-Fructose (Abschnitt 2.4.4) zu einer Verschiebung des Tautomeriegleichgewichts zu Gunsten der Lactulose mit β -D-Fructofuranoseform. So bildet sich bei einer 1:1-Umsetzung bevorzugt der Komplex $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\{\beta\text{-D-Galp-(1}\rightarrow\text{4)-}\beta\text{-D-Fruf}2',3'\text{H}_{-2}\}]$ **24a**, mit einer Koordination des $\text{Pd}(R,R\text{-chxn})$ -Fragments an O2'/O3' des β -D-Fructofuranoseringes. Darüber hinaus enthält die Reaktionslösung neben noch nicht umgesetzter Lactulose (in β -D-Fructopyranoseform) ein Nebenprodukt, in dem eine Koordination wahrscheinlich an O2'/O3' des β -D-Fructopyranoseringes der Lactulose erfolgt.

Bei Veränderung des molaren Reaktionsverhältnisses von $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ zu Lactulose auf 2:1 und höher, beobachtet man eine Koordination am β -D-Galactopyranosylring. Es wird nun bevorzugt das Hauptprodukt $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Galp}3,4\text{H}_{-2}\text{-(1}\rightarrow\text{4)-}\beta\text{-D-Fruf}2',3'\text{H}_{-2}\}]$ **24b** gebildet, in dem das $\text{Pd}(R,R\text{-chxn})$ -Fragment nicht nur an O2'/O3' der β -D-Fructofuranose koordiniert, sondern auch an O3/O4 des β -D-Galactopyranosylrings. Neben **24b** liegen noch zwei Nebenprodukte in Lösung vor, die jedoch durch ihren zu geringen Anteil in Lösung nicht genau zugeordnet werden konnten. Man kann lediglich die Aussage machen, dass es sich zum einen um einen weiteren Lactulosekomplex mit Fructofuranose handelt und zum anderen um einen Komplex mit β -D-Fructopyranoseform der Lactulose.

Tabelle 2.6.7 gibt eine Zusammenstellung der ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von Lactulose in **24a** und **24b**. Man erkennt deutliche Tieffeldverschiebungen von bis zu 10.3 ppm für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome. Abbildung 2.6.6 zeigt dazu vergleichend die ¹³C-NMR-Spektren der Umsetzungen von $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Lactulose in den molaren Verhältnissen 1:1 und 3:1. Eine Veranschaulichung der Koordination in **24a** und **24b** ist in den Abbildungen 2.6.5 und 2.6.7 gegeben.

Tab. 2.6.7: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von Lactulose in $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\{\beta\text{-D-Galp-(1}\rightarrow\text{4)-}\beta\text{-D-Fruf/2',3'H}_2\}]$ **24a**,^{a)} $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Galp3,4H}_2\text{-(1}\rightarrow\text{4)-}\beta\text{-D-Fruf/2',3'H}_2\}]$ **24b**^{a)} und von freier Lactulose mit β -Fructofuranoseform^[76] in H_2O . Zum Vergleich zur unkoordinierten Lactulose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Lactulose							
$\beta\text{-D-Galp}$	δ	103.4	71.7	73.7	69.7	76.3	62.1
$\beta\text{-D-Fruf}$	δ	65.1	103.1	76.1	84.9	80.8	63.6
24a							
$\beta\text{-D-Galp}$	δ	102.2	70.9	73.0	69.2	75.9	61.7
	$\Delta\delta$	-1.2	-0.8	-0.7	-0.5	-0.4	-0.4
$\beta\text{-D-Fruf}$	δ	63.4	114.3	86.1	85.6	81.3	63.1
	$\Delta\delta$	-1.7	11.2	10.0	0.7	0.5	-0.5
24b							
$\beta\text{-D-Galp}$	δ	102.5	74.7	83.2	79.9	74.9	62.7
	$\Delta\delta$	-0.9	3.0	9.5	10.2	-1.4	0.6
$\beta\text{-D-Fruf}$	δ	63.4	114.3	86.2	86.2	81.7	63.4
	$\Delta\delta$	-1.7	11.2	10.1	1.3	0.9	-0.2

^{a)} Referenz: C_6D_6 (Kapillare), $\delta = 128.0$ ppm.

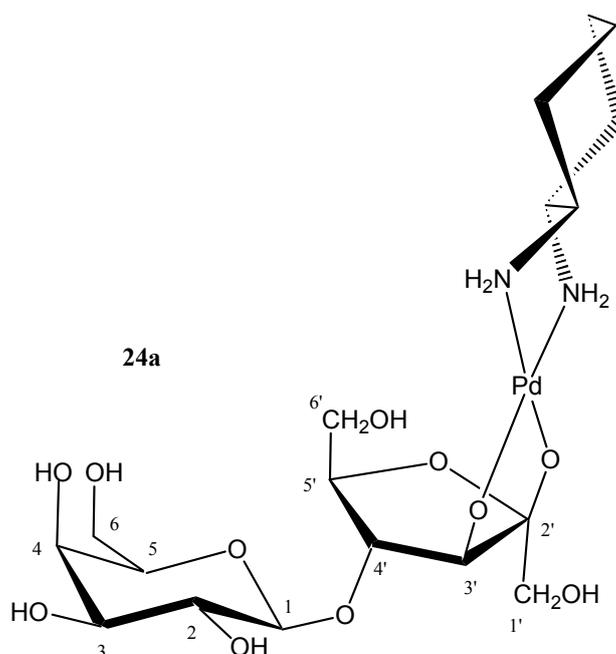
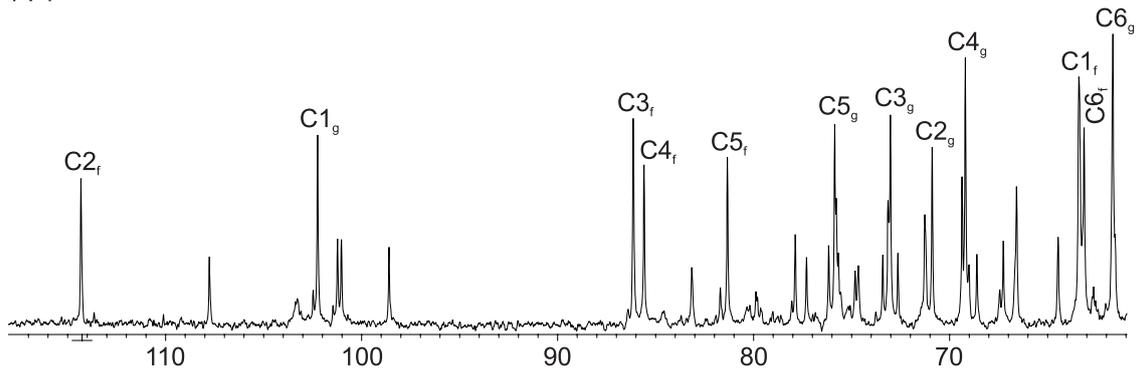


Abb. 2.6.5: Veranschaulichung der Koordination im Komplex $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\{\beta\text{-D-Galp-(1}\rightarrow\text{4)-}\beta\text{-D-Fruf-2',3'H}_2\}]$ **24a**.

1 : 1



3 : 1

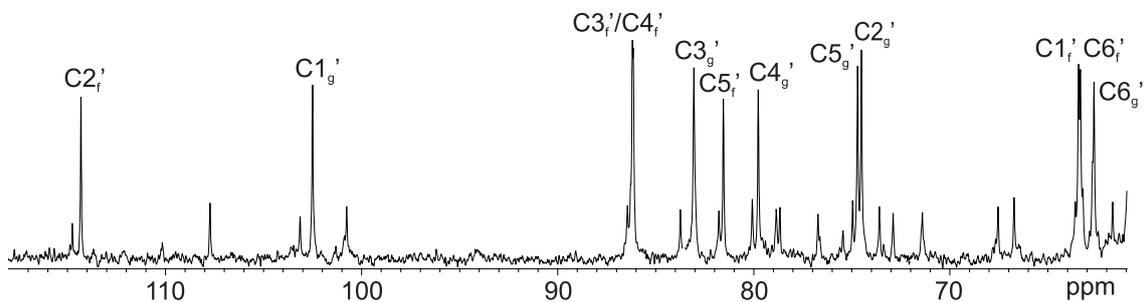


Abb. 2.6.6: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren für die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OD})_2]$ mit Lactulose in den Molverhältnissen 1:1 und 3:1. Oberes Spektrum zeigt die Lactulose-Zuordnung in $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\{\beta\text{-D-Galp-(1}\rightarrow\text{4)}\text{-}\beta\text{-D-Fruf'2',3'H-}_2\}]$ **24a**. Im unteren bezeichnen die C'-Atome den Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Galp3,4H-}_2\text{-(1}\rightarrow\text{4)}\text{-}\beta\text{-D-Fruf'2',3'H-}_2\}]$ **24b**. Die tiefgestellten Buchstaben g und f zeigen die Zugehörigkeit des jeweiligen C-Atoms zum Galactopyranosyl- oder Fructosering.

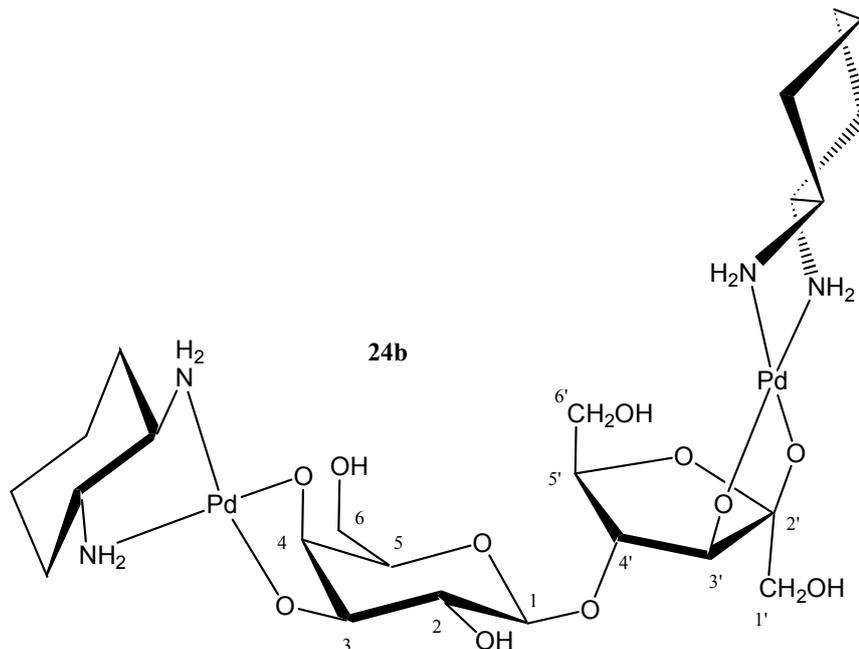


Abb. 2.6.7: Veranschaulichung der Koordination im Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Galp3,4H-}_2\text{-(1}\rightarrow\text{4)}\text{-}\beta\text{-D-Fruf'2',3'H-}_2\}]$ **24b**.

DIS-Messung

Für den Nachweis, dass es sich in den Komplexen **24a** und **24b** um Lactulose mit β -Fructofuranoseform handelt, wurden DIS-Messungen durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.4.4).^[56, 76]

In Tabelle 2.6.8 sind die DIS-Werte des Fructoseteils der freien Lactulose den gemessenen Werten von **24a** und **24b** gegenüber gestellt. Die Werte zeigen deutlich, dass es sich in beiden Komplexen um Lactulose mit Fructofuranose handelt. Durch die Komplexbildung an O2'/O3' und die *O*-glycosidische Bindung über O4' ergeben sich für C2', C3' und C4' DIS-Wert von ≈ 0 ppm. Die Werte für C1' sind bedingt durch die Koordination an O2' und damit dem Wegfall der benachbarten OH-Gruppe etwas erniedrigt.

Tab. 2.6.8: DIS-Werte des Fructoseteils der freien Lactulose^[76] im Vergleich zu den DIS-Werten aus den Komplexen **24a** und **24b**.

		C1 _{Fru}	C2 _{Fru}	C3 _{Fru}	C4 _{Fru}	C5 _{Fru}	C6 _{Fru}
β -Fructopyranose	$\Delta\delta$	0.20	0.13	0.16	0.07	0.14	≈ 0
β -Fructofuranose	$\Delta\delta$	0.20	0.12	0.15	≈ 0	≈ 0	0.17
α -Fructofuranose	$\Delta\delta$	–	0.14	0.19	≈ 0	≈ 0	–
24a	$\Delta\delta$	0.17	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	0.20
24b	$\Delta\delta$	0.16	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	0.22

Konformation in Lösung

Tabelle 2.6.9 gibt eine Zusammenstellung der für den Komplex **24b** ermittelten H,H-Kopplungskonstanten der Zuckerprotonen. Ein Vergleich der $^3J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten des β -D-Galactopyranosylrings mit den entsprechenden Werten des Methyl- β -D-galactopyranosids zeigt, wie im Falle von **11a** (vgl. Abschnitt 2.3.7), eine koordinationsbedingte Änderung der H2/H3-Kopplungskonstante um 1.1 Hz. Die durch die Koordination direkt beeinflusste H3/H4-Kopplungskonstante erfährt dagegen nur eine Änderung um 0.2 Hz.

Betrachtet man die H3'/H4'- und H4'/H5'-Kopplungskonstanten im β -D-Fructofuranosering, so werden mit 5.5 Hz und 5.6 Hz sehr kleine Werte beobachtet. Anders als im β -D-Fructofuranosylring der Saccharose (vgl. Abschnitt 2.6.4) und des Methyl- β -D-fructofuranosids (vgl. Abschnitt 2.4.4) sind die Protonen H3'/H4' und H4'/H5' nicht ausschließlich *trans* zueinander, sondern besitzen auch *gauche*-Charakter. Grund dafür ist wahrscheinlich die Möglichkeit zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen O1'-H...O1, die eine Konformation des β -D-Fructofuranosering von 05E denkbar macht.

Tab. 2.6.9: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen im Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Galp3,4H}_2\text{-(1}\rightarrow\text{4)-}\beta\text{-D-Fru2',3'H}_2\}]$ **24b**.

	$^2J_{1\text{A},1\text{B}}$	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6\text{A}}$	$^3J_{5,6\text{B}}$
24b							
$\beta\text{-D-Galp}$		7.9	8.8	3.7	<1.0	–	–
$\beta\text{-D-Fru}$	-11.9			5.5	5.6	≈ 2.3	–

2.6.6 Palatinose

Palatinose ($\alpha\text{-D-Glucopyranosyl-(1}\rightarrow\text{6)-D-fructose}$) – ein weiterer Vertreter eines reduzierenden Ketodisaccharids – nimmt im Vergleich zu Lactulose eine Sonderstellung ein. Aufgrund der *O*-glycosidischen Bindung über C1_{Glc} des $\alpha\text{-D-Glucopyranosyl-}$ und C6_{Fru} des D-Fructoserings kann letzterer nur in den D-Fructofuranoseformen vorliegen. Eine wässrige Palatinoselösung enthält bei 20 °C zu 80.3 % Palatinose mit $\beta\text{-D-Fructofuranose}$ und zu 19.7 % Palatinose mit $\alpha\text{-D-Fructofuranose}$.^[91]

Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Palatinose in einem molaren Reaktionsverhältnis von 1:1 zeigen wie bei Lactulose eine bevorzugte Koordination des $\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})$ -Fragments am Fructoseteil des Disaccharids. So entsteht zu etwa 83.0 % der Komplex $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\{\alpha\text{-D-Glcp-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Fru2',3'H}_2\}]$ **25a**, mit einer Koordination an O2'/O3' des $\beta\text{-D-Fructofuranoserings}$ der Palatinose. Für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome C2' und C3' werden deutliche Tieffeldverschiebungen der ^{13}C -Signale von bis zu 9.7 ppm gegenüber freier Palatinose^[92] erhalten (Tabelle 2.6.10).

Verändert man das molare Reaktionsverhältnis von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ zu Palatinose auf 3:1, so wird auch eine Metallierung des $\alpha\text{-D-Glucopyranosylrings}$ beobachtet. Es werden nun hauptsächlich die beiden dimetallierten Komplexe $[\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp3,4H}_2\text{-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Fru2',3'H}_2\}]$ **25b** und $[\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp2,3H}_2\text{-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Fru2',3'H}_2\}]$ **25c** in einem Verhältnis von ca. 2.3:1 gebildet, die sich lediglich in ihrer Koordination am $\alpha\text{-D-Glucopyranosylring}$ unterscheiden. In Übereinstimmung zur Koordination des $\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})$ -Fragments an Methyl- $\alpha\text{-D-Glucopyranosid}$ (vgl. Abschnitt 2.3.3) wird auch bei Palatinose eine bevorzugte Koordination an den O-Atomen O3/O4 erhalten. Die Differenzen der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von Palatinose in **25b** und **25c** zur freien Palatinose (Tabelle 2.6.10) ergeben charakteristische CIS-Werte für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome von bis zu 9.9 ppm, welche eindeutig die jeweilige Koordination belegen.

Abbildung 2.6.9 zeigt eine Gegenüberstellung der ^{13}C -NMR-Spektren in den molaren Reaktionsverhältnissen 1:1 und 3:1 mit der Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale zum jeweils gebildeten Komplex. Ergänzend dazu verdeutlichen die Abbildungen 2.6.8 und 2.6.10 die Koordinationen in **25a–25c**.

Tab. 2.6.10: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von Palatinose in $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\{\alpha\text{-D-Glcp-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Fruf/2',3'H-}_2\}]$ **25a**, $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp3,4H-}_2\text{-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Fruf/2',3'H-}_2\}]$ **25b**, $[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp2,3H-}_2\text{-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Fruf/2',3'H-}_2\}]$ **25c** und von freier Palatinose^[92] in D_2O . Zum Vergleich zu unkoordinierter Palatinose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Palatinose							
$\alpha\text{-D-Glcp}$	δ	100.9	74.1	74.6	73.3	75.8	63.3
$\beta\text{-D-Fruf}$	δ	65.6	104.4	77.7	77.3	81.6	70.5
25a							
$\alpha\text{-D-Glcp}$	δ	98.8	71.8	73.7	69.9	72.2	60.8
	$\Delta\delta$	-2.1	-2.3	-0.9	-3.4	-3.6	-2.5
$\beta\text{-D-Fruf}$	δ	63.7	114.1	86.8	78.4	79.2	67.9
	$\Delta\delta$	-1.9	9.7	9.1	1.1	-2.4	-2.6
25b							
$\alpha\text{-D-Glcp}$	δ	98.6	74.0	82.4	79.7	74.3	61.1
	$\Delta\delta$	-2.3	-0.1	7.8	6.4	-1.5	-2.2
$\beta\text{-D-Fruf}$	δ	63.9	114.2	87.0	78.5	78.9	67.7
	$\Delta\delta$	-1.7	9.8	9.3	1.2	-2.7	-2.8
25c							
$\alpha\text{-D-Glcp}$	δ	99.4	81.5	82.4	71.9	72.6	60.7
	$\Delta\delta$	-1.5	7.4	7.8	-1.4	-3.2	-2.6
$\beta\text{-D-Fruf}$	δ	64.0	114.3	87.0	78.7	81.3	68.4
	$\Delta\delta$	-1.6	9.9	9.3	1.4	-0.3	-2.1

Konformation in Lösung

Eine Zusammenstellung der in **25a** und **25b** bestimmbaren H,H-Kopplungskonstanten der Zuckerprotonen ist in Tabelle 2.6.11 gegeben. Die ermittelten $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten beider Komplexe sind sehr ähnlich, woraus sich fast identische Konformationen der $\alpha\text{-D-Glucopyranosyl-}$ bzw. $\beta\text{-D-Fructofuranoseringe}$ ergeben.

Wie der Übergang vom unkomplexierten α -D-Glucopyranosylring in **25a** zum komplexierten in **25b** zeigt, beobachtet man keine wesentliche Verzerrung der 4C_1 -Sesselkonformation nach erfolgter Komplexierung. Die für die Konformation der β -D-Fructofuranoseringe entscheidenden H,H-Kopplungskonstanten ${}^3J_{3,4}$ und ${}^3J_{4,5}$ nehmen in beiden Komplexen Werte von 7.3 Hz und 7.5 Hz an. Man erhält damit H,H-Kopplungskonstanten, die kleiner sind als die im β -D-Fructofuranosylring der Saccharose (${}^3J_{3,4} = 10.0$ Hz, ${}^3J_{4,5} \approx 9.5$ Hz, 4T_3), aber den entsprechenden Werten des Methyl- β -D-fructofuranosids^[78] von ${}^3J_{3,4} = 8.2$ Hz und ${}^3J_{4,5} \approx 7.5$ Hz ähneln. Es lässt sich damit für die β -D-Fructofuranoseringe in **25a** und **25b** eine Konformation nah an 2E erwarten.

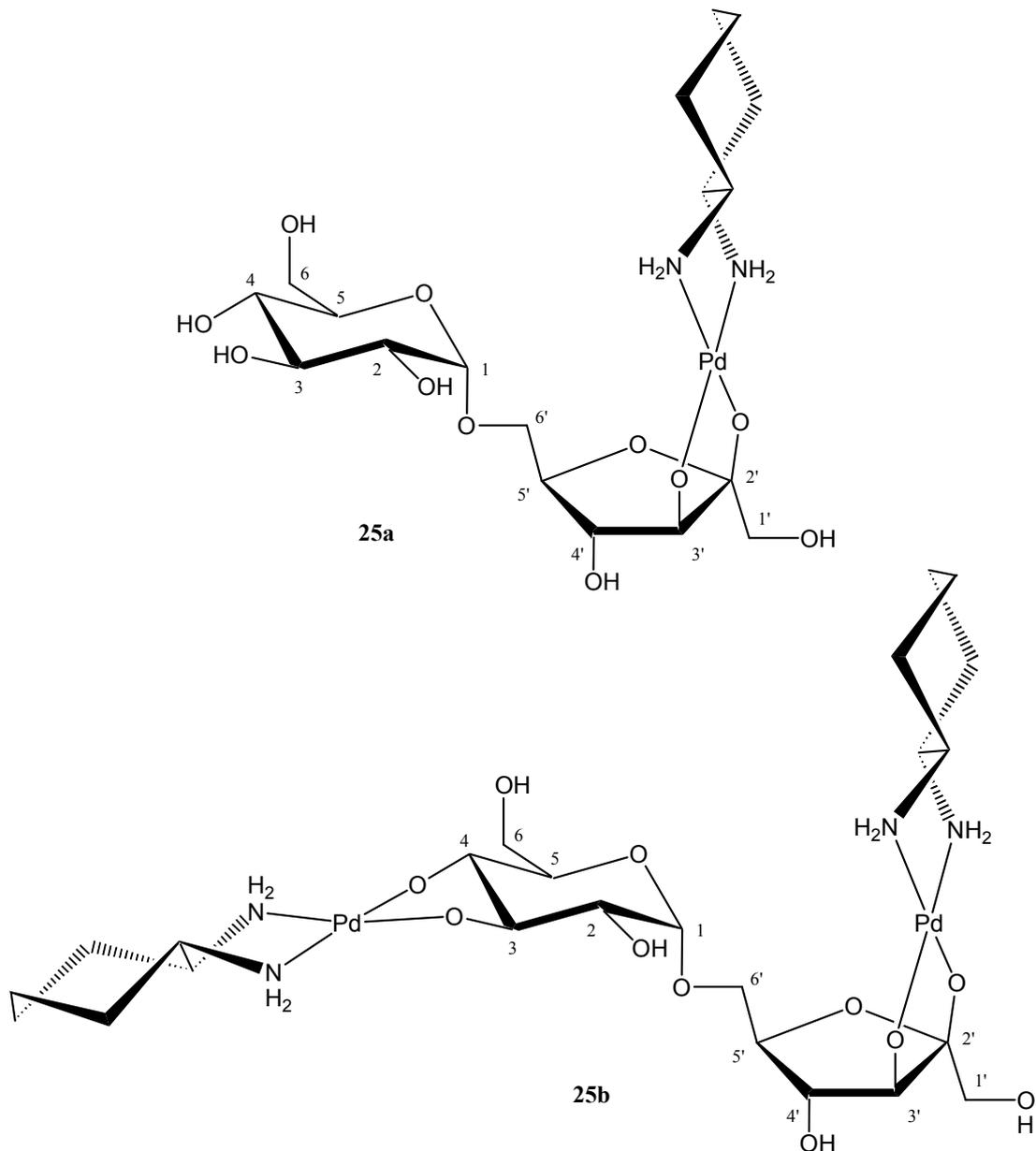


Abb. 2.6.8: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\{\alpha\text{-D-Glcp}(1\rightarrow6)\text{-}\beta\text{-D-Fru}/2',3'\text{H}_{-2}\}]$ **25a** und $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp}3,4\text{H}_{-2}(1\rightarrow6)\text{-}\beta\text{-D-Fru}/2',3'\text{H}_{-2}\}]$ **25b**.

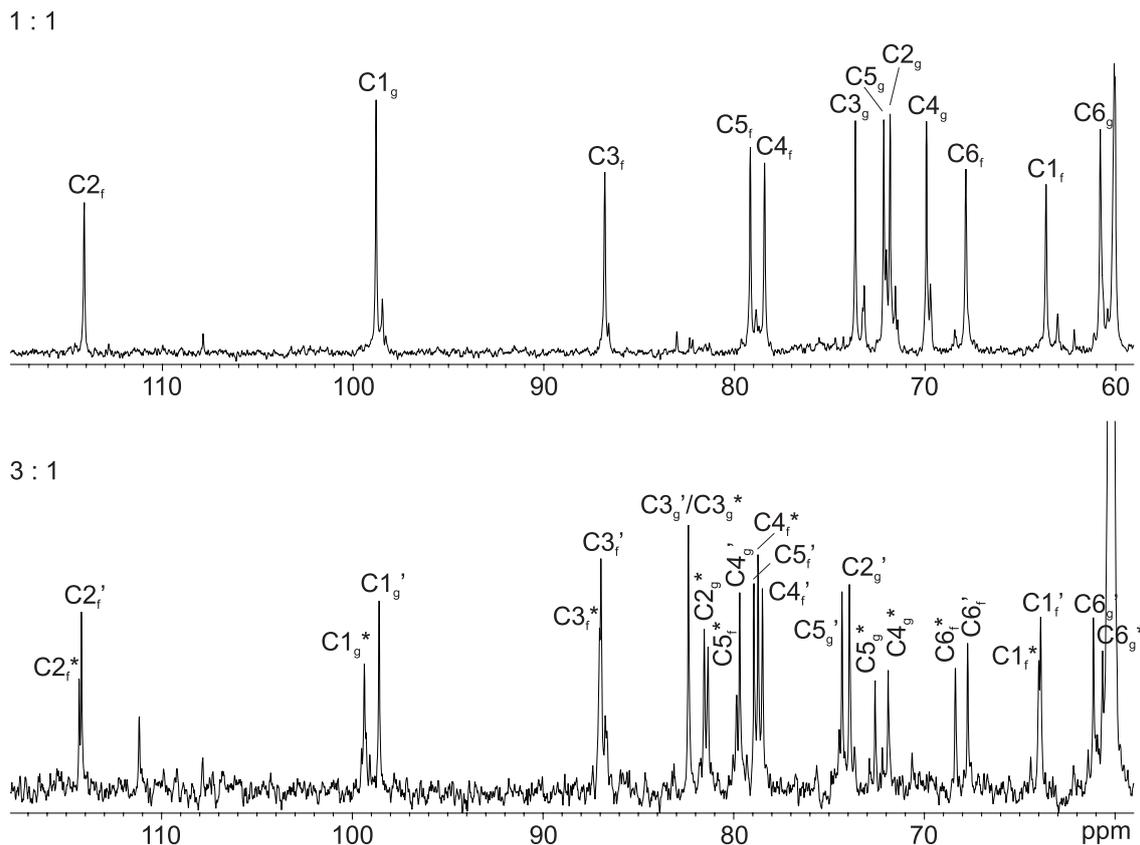


Abb. 2.6.9: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren für die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OD})_2]$ mit Palatinose in den Molverhältnissen 1:1 und 3:1. Oberes Spektrum zeigt die Zuordnung für den Komplex $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\{\alpha\text{-D-Glcp-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Fruf2',3'H-}_2\}]$ **25a**. Im unteren bezeichnen die C'-Atome den Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp3,4H-}_2\text{-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Fruf2',3'H-}_2\}]$ **25b** und die C*-Atome den Komplex $[\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp2,3H-}_2\text{-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Fruf2',3'H-}_2\}]$ **25c**. Die tiefgestellten Buchstaben g und f zeigen die Zugehörigkeit des jeweiligen C-Atoms zum Glucopyranosyl- oder Fructofuranosering.

Tab. 2.6.11: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen in den Komplexen $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\{\alpha\text{-D-Glcp-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Fruf2',3'H-}_2\}]$ **25a** und $[\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp3,4H-}_2\text{-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Fruf2',3'H-}_2\}]$ **25b**.

	$^2J_{1\text{A},1\text{B}}$	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6\text{A}}$	$^3J_{5,6\text{B}}$
25a							
$\alpha\text{-D-Glcp}$		3.5	9.5	9.5	9.5	5.5	1.7
$\beta\text{-D-Fruf}$	-11.9			7.3	7.5	5.5	1.7
25b							
$\alpha\text{-D-Glcp}$		4.0	10.0	9.5	9.5	–	–
$\beta\text{-D-Fruf}$	-11.7			7.3	7.5	5.7	1.8

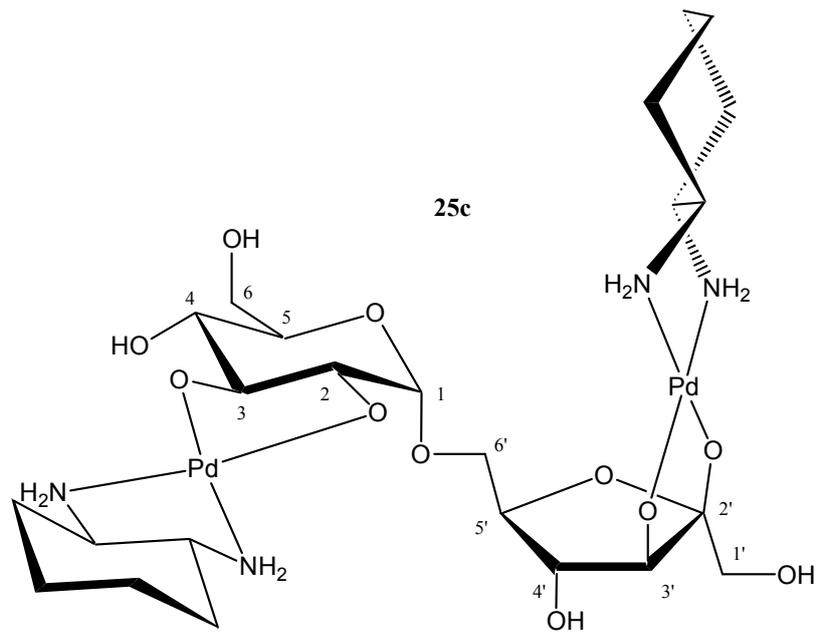


Abb. 2.6.10: Veranschaulichung der Koordination im Komplex $[\{Pd(R,R\text{-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp}2,3\text{H}_2\text{-}(1\rightarrow6)\text{-}\beta\text{-D-Fru}/2',3'\text{H}_2\}]$ 25c.

2.7 μ -O-verbrückte Dipalladium(II)-Kohlenhydrat-Komplexe

2.7.1 $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ als Ausgangsstoff

Die Herstellung des zweikernigen Dihydroxido- μ -hydroxido-1,3-bis{2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)-hydroxid $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ (**26OH**) erfolgt, wie von *T. Kunte*^[42] beschrieben, in einer zweistufigen Reaktion (Abbildung 2.7.1). Aufgrund der Wasserunlöslichkeit des 1,3-Bis{2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin^[93] bedient man sich in der ersten Stufe – der Herstellung von Tetrachlorido-1,3-bis{2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) – der leichten Substitution der Benzotrifil-Liganden vom eingesetzten *trans*-Bis(benzotrifil)-dichlorido-palladium(II)^[94] in organischen Lösungsmitteln. Umsetzung des so hergestellten Tetrachlorido-1,3-bis{2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) mit Silber(I)-oxid in Wasser führt zu einer gelben, alkalischen Lösung (bei 0.2 M pH = 11) von **26OH**.

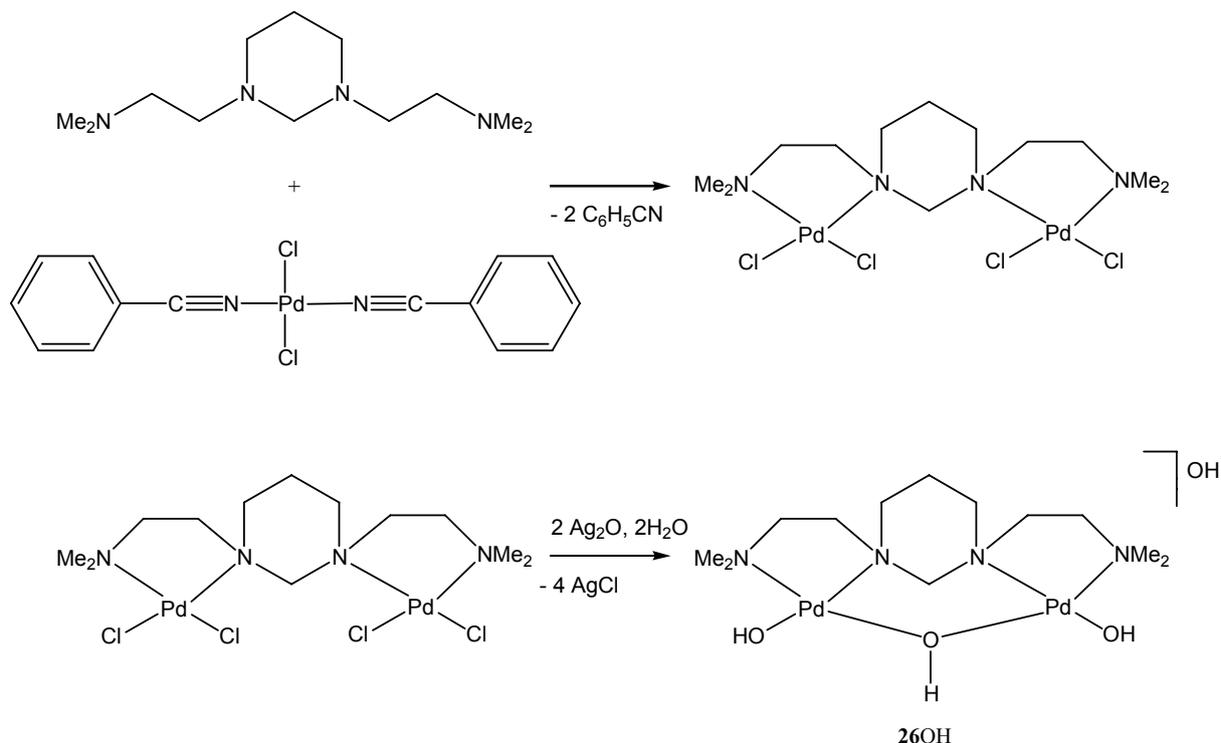


Abb. 2.7.1: Reaktionsschema zur Darstellung des Dihydroxido- μ -hydroxido-1,3-bis{2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)-hydroxid **26OH**.

Anders als von *T. Kunte* vermutet, enthält **26OH** keine verbrückende μ -Oxido-Gruppe sondern eine μ -Hydroxidogruppe. Dies konnte eindeutig durch die Kristallstrukturen

$[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**26Cl** · 4 H₂O) und $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{-PF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**26PF**₆ · 5 H₂O) belegt werden. Abbildung 2.7.2 zeigt die ORTEP-Darstellung des Komplexkations **26** in der Röntgenstruktur **26Cl** · 4 H₂O. **26Cl** · 4 H₂O und **26PF**₆ · 5 H₂O kristallisieren in zwei verschiedenen Raumgruppen. Die Kristallstruktur **26Cl** · 4 H₂O besitzt die monokline Raumgruppe $P2_1/m$ mit einer halben Formeleinheit pro asymmetrischer Einheit, wohingegen **26PF**₆ · 5 H₂O in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer ganzen Formeleinheit pro asymmetrischer Einheit kristallisiert.

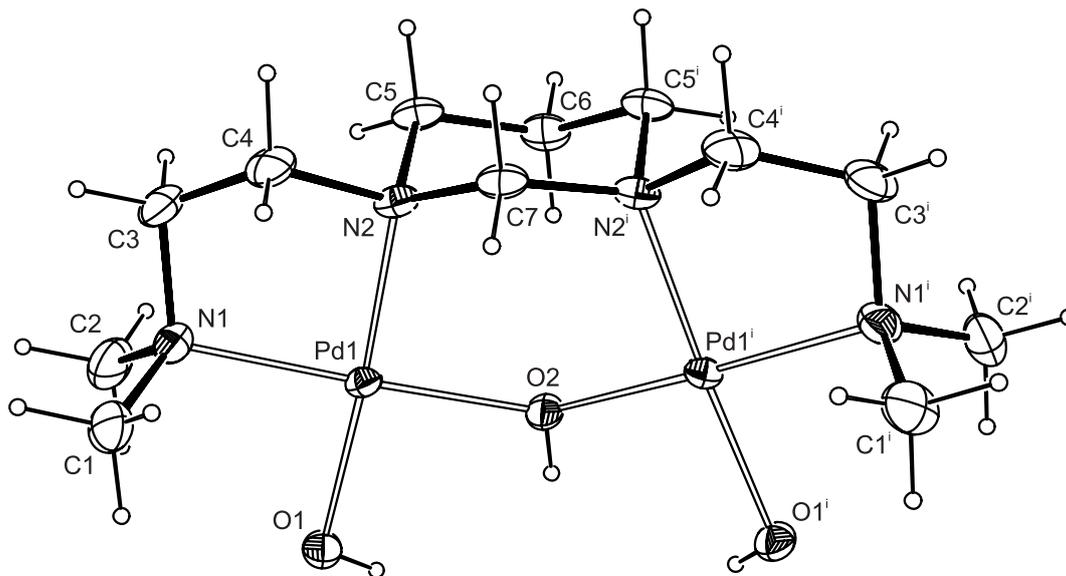


Abb. 2.7.2: ORTEP-Darstellung von **26** in der Kristallstruktur $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**26Cl** · 4 H₂O). Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieschlüssel: ⁱ x, 0.5 - y, z.

Tabelle 2.7.1 gibt eine Zusammenstellung ausgewählter Atomabstände und Bindungswinkel in **26Cl** · 4 H₂O und **26PF**₆ · 5 H₂O. Man erhält in beiden Röntgenstrukturen eine annähernd quadratisch-planare Koordination von Palladium(II), wobei die N-Pd-N-Bindungswinkel mit 86.35(6)° bzw. 86.6(1)° leicht gestaucht sind, die gegenüberliegenden O-Pd-O-Bindungswinkel mit 90.54(4)° (**26Cl** · 4 H₂O) bzw. 88.36(9)±0.11° (**26PF**₆ · 5 H₂O) aber fast ideale 90°-Winkel annehmen. Für die inneren N2-Pd1-O2- und N3-Pd3-O2-Winkel des Chelat-Sechsrings findet man eine leichte Aufweitung von bis zu 2.98(4)° (**26Cl** · 4 H₂O) bzw. 4.77(9)° (**26PF**₆ · 5 H₂O), wohingegen die äußeren N1-Pd1-O1- und N4-Pd2-O3-Bindungswinkel fast ideale 90° annehmen. Die Pd-O- und Pd-N-Bindungslängen haben typische Werte von $\bar{d}_{\text{PdO}} = 1.999 \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{\text{PdN}} = 2.067 \text{ \AA}$. Bei Betrachtung der Pd-Pd-Abstände findet man mit 3.626(0) Å (**26Cl** · 4 H₂O) und 3.586(1) Å (**26PF**₆ · 5 H₂O) um rund 0.4 Å längere Abstände als von *T. Kunte*^[42] in den entsprechenden offenkettigen Polyol- und Zuckersäurekomplexen beobachteten.

Tab. 2.7.1: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel für die Kristallstrukturen $26\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $26\text{PF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. In Klammern ist die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle angegeben.

	$26\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$26\text{PF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$		$26\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$26\text{PF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Abstände (Å)			Bindungswinkel (°)		
Pd1-N1	2.056(2)	2.057(3)	N1-Pd1-N2	86.35(6)	86.61(10)
Pd1-N2	2.076(2)	2.082(3)	N3-Pd2-N4	–	86.6(1)
Pd2-N3	–	2.083(3)	O1-Pd1-O2	90.54(4)	88.25(9)
Pd2-N4	–	2.051(3)	O2-Pd2-O3	–	88.47(9)
Pd1-O1	2.009(2)	1.992(2)	N1-Pd1-O1	90.19(6)	90.43(10)
Pd1-O2	1.993(1)	2.000(2)	N4-Pd2-O3	–	90.26(10)
Pd2-O2	–	2.001(2)	N2-Pd1-O2	92.98(4)	94.77(9)
Pd2-O3	–	1.992(3)	N3-Pd2-O2	–	94.70(9)
Pd-Pd	3.626(0)	3.586(1)			

Wie die Abbildungen 2.7.3 und 2.7.4 zeigen, verfügen beide Kristallstrukturen über ausgeprägte, aber sehr unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungssysteme. Die Tabellen 2.7.2 und 2.7.3 geben jeweils eine Aufstellung der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen. In $26\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist das Gegenanion Cl^- mit in das Wasserstoffbrückenbindungssystem involviert, und es kommt zur Ausbildung einer „gewellten“ schichtartigen Struktur in [001]. Demgegenüber beobachtet man in der Kristallstruktur $26\text{PF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ keine Beteiligung des PF_6^- am Wasserstoffbrückenbindungssystem. Die Wasserstoffbrückenbindungen führen auch hier zur Ausbildung von Schichten in [001], wobei sich die Hexafluorophosphat-Ionen zwischen den Wasserstoffbrückenbindungsschichten befinden.

Vorausgehende Untersuchungen von Umsetzungen von 26OH mit Polyolen und reduzierenden Monosacchariden haben gezeigt, dass die Komplexbildung deutlich verlangsamt ist und man für eine vollständige Umsetzung eine Reaktionszeit von etwa einem Tag benötigt.^[42] Darüber hinaus werden im Vergleich zu den $\text{Pd}(R,R\text{-chxn})$ -Komplexen veränderte koordinationsinduzierte chemische Verschiebungen für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome beobachtet. So erhält man für das an das verbrückende μ -O-Atom bindende C-Atom Tieffeldverschiebungen von ca. 23 ppm, während für die an den endständigen O-Atome bindenden C-Atome Verschiebungen von etwa 4 ppm gefunden werden.

Sowohl wässrige Lösungen von 26OH als auch $\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)$ -Kohlenhydratkomplexe sind wesentlich redoxlabiler als entsprechende $\text{Pd}(R,R\text{-chxn})$ -Komplexe und zersetzen sich leichter unter Abscheidung von Pd^0 . Untersuchungen von *T. Kunte* zu $\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)$ -Komplexen mit reduzierenden Monosacchariden beruhen daher lediglich auf Auswertungen von ^{13}C -NMR-Daten. Aus diesem Grund wurden in den nachfolgenden Ausführungen als

Kohlenhydratligenen Methyl-glycopyranoside und die beiden nichtreduzierenden Disaccharide α,α -Trehalose und Saccharose gewählt, deren Komplexstabilität wesentlich erhöht ist und die somit eine umfassenden Charakterisierung über 2D-NMR-Techniken gewährleisten.

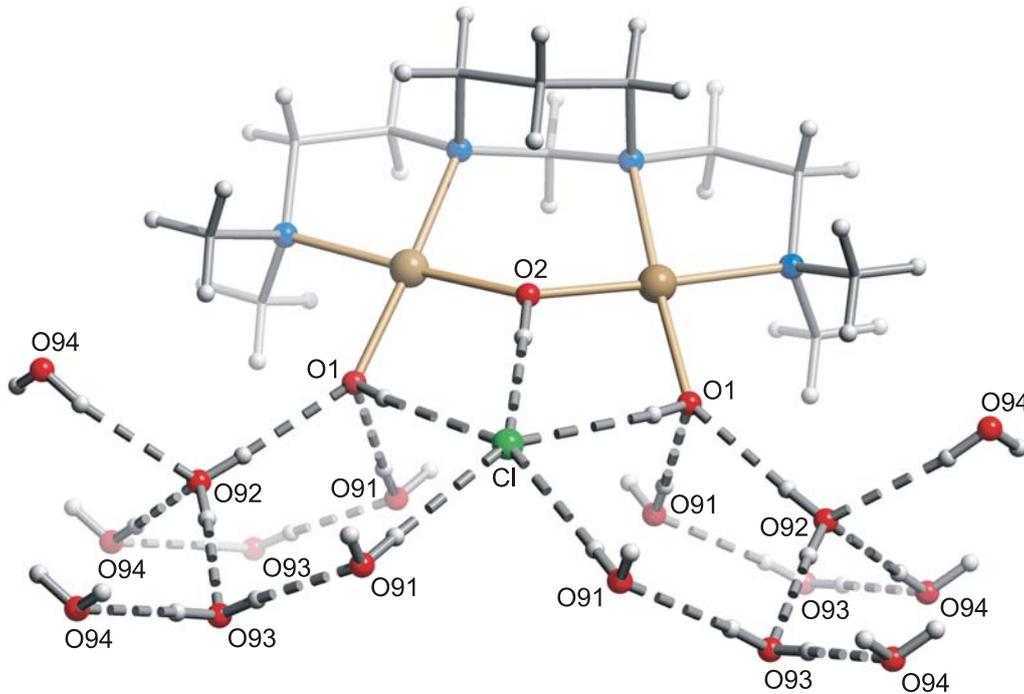


Abb. 2.7.3: Wasserstoffbrückenbindungssystem in der Kristallstruktur $26\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Tab. 2.7.2: Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) der Wasserstoffbrückenbindungen in $26\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. In Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O1	H81	Cl	3.3361(14)	0.75(2)	2.59(2)	171(2)
O2	H82	Cl	3.085(2)	0.75(3)	2.35(3)	166(3)
O91	H911	Cl	3.2102(18)	0.750(19)	2.460(19)	177.6(19)
O91	H912	O1 ⁱ	2.752(2)	0.749(18)	2.005(18)	175.3(19)
O92	H921	O1 ⁱ	2.713(2)	0.751(19)	1.962(18)	177.2(18)
O92	H922	O93	2.750(3)	0.75(2)	2.00(2)	176(2)
O93	H931	O91 ⁱⁱ	2.763(2)	0.75(2)	2.01(2)	176(2)
O93	H932	O94	2.744(3)	0.746(17)	2.007(18)	169.4(19)
O94	H941	O92 ⁱⁱ	2.781(3)	0.76(2)	2.03(2)	178(2)
O94	H942	O92 ⁱⁱⁱ	2.834(2)	0.751(18)	2.109(18)	163(3)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 + x, 0.5 - y, z$; ⁱⁱ $1 + x, y, z$; ⁱⁱⁱ $4 - x, 1 - y, 1 - z$.

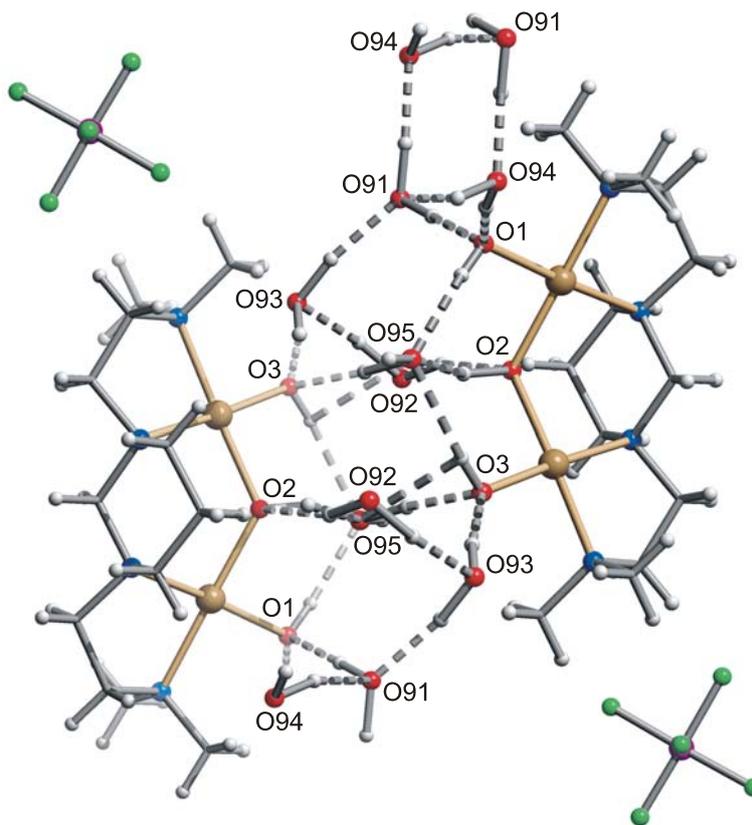


Abb. 2.7.4: Wasserstoffbrückenbindungssystem in der Kristallstruktur $26PF_6 \cdot 5 H_2O$.

Tab. 2.7.3: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in $26PF_6 \cdot 5 H_2O$. In Klammern ist die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle angegeben. Die Lagen der an O1 und O3 gebundenen Wasserstoffatome sind berechnet, so dass keine Standardabweichungen angegeben werden. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O1	H81	O95 ⁱ	2.841(5)	0.82	2.02	175
O2	H82	O95 ⁱ	2.901(5)	1.08(3)	1.92(3)	150(3)
O3	H83	O95 ⁱ	3.046(4)	0.82	2.23	173
O91	H911	O1	2.774(3)	1.08(3)	1.70(3)	178(3)
O91	H912	O94	2.815(4)	1.08(2)	1.75(2)	169(4)
O92	H921	O2	2.837(5)	1.11(3)	1.77(3)	161(3)
O92	H922	O93	2.652(5)	1.11(3)	1.56(3)	167(3)
O93	H931	O3 ⁱⁱ	2.707(4)	1.08(3)	1.64(3)	169(4)
O93	H932	O91	2.851(4)	1.08(2)	1.79(2)	165(3)
O94	H941	O1 ⁱⁱⁱ	2.685(3)	1.08(3)	1.61(3)	169(3)
O94	H942	O91 ^{iv}	2.939(4)	1.09(3)	1.90(3)	159(2)

Tab. 2.7.3: Fortsetzung.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O95	H951	O3 ^v	2.656(4)	1.10(3)	1.58(3)	166(3)
O95	H952	O92	2.700(7)	1.12(2)	1.70(2)	147(2)

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

2.7.2 Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Komplexe mit Methyl-glycopyranosiden

Methyl-pentopyranoside

Reaktion von **26OH** mit Methyl-pentopyranosiden kann lediglich zur Koordination des Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Fragments an den O-Atomen O2, O3 und O4 führen. Die Möglichkeit zur Konformationsänderung des Pyranoserings (⁴C₁, ¹C₄) – insbesondere für die Zuckerderivate Me-β-D-Arap und Me-β-D-Ribp – eröffnet jedoch die Möglichkeit zur Koordination an zwei verschiedenen Konformeren und damit die Untersuchung zum Komplexverhalten des Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Fragments an äquatorial- und axial-ständigen O-Atomen und deren Bevorzugung.

Wie Untersuchungen der Umsetzungen von [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(μ-OH)(OH)₂]OH mit Me-β-D-Xylp, Me-β-D-Arap und Me-β-D-Ribp in den molaren Verhältnissen 2:1 und 3:1 zeigen, bildet sich in keinem der drei Reaktionen ein Komplexgemisch, sondern führt vollständig zur Bildung der Komplexe [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-β-D-Xylp_{2,3,4H-3})]OH (**27OH**, ⁴C₁), [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-β-D-Arap_{2,3,4H-3})]OH (**28OH**, ¹C₄) und [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-β-D-Ribp_{2,3,4H-3})]OH (**29OH**, ⁴C₁). Damit wird bei Koordination des [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)]-Fragments an den Pyranosering jeweils nur die Konformation toleriert, die maximal 1 axial-ständiges O-Atom besitzt. Den Beleg dafür liefern die in Tabelle 2.7.4 zusammengestellten H,H-Kopplungskonstanten der Zuckerderivatprotonen in **27OD–29OD**, die eindeutig zu den in Abbildung 2.7.5 dargestellten Konformationen führen (vgl. Abschnitt 2.3.3).

Betrachtet man die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Methyl-pentopyranoside in **27OD–29OD** und ihre relativen Verschiebungen zum jeweiligen freien Zuckerderivat (Tabelle 2.7.5), so erkennt man eine Abhängigkeit des ermittelten CIS-Wertes von der äquatorialen oder axialen Stellung des koordinierenden O-Atoms. Stehen wie im Methyl-β-D-xylopyranosid alle an der Koordination beteiligten O-Atome äquatorial, so wird für das an das verbrückende μ-O-Atom bindende C-Atom eine Tieffeldverschiebung von rund

23 ppm und für die an die beiden endständigen koordinierenden O-Atome bindenden C-Atome eine Verschiebung von etwa 7 ppm erhalten.

Tab. 2.7.4: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerderivatprotonen in $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me}-\beta\text{-D-Xylp}2,3,4\text{H}_3)]\text{OD}$ (**27OD**), $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me}-\beta\text{-D-Arap}2,3,4\text{H}_3)]\text{OD}$ (**28OD**) und $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me}-\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_3)]\text{OD}$ (**29OD**).

	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5A}$	$^3J_{4,5B}$	$^2J_{5A,5B}$
27OD	7.6	9.6	9.6	10.1	5.3	-11.0
28OD	≈ 3.3	10.1	≈ 3.2	≈ 1.7	≈ 1.1	-13.0
29OD	7.6	3.4	3.2	10.8	6.0	-11.0

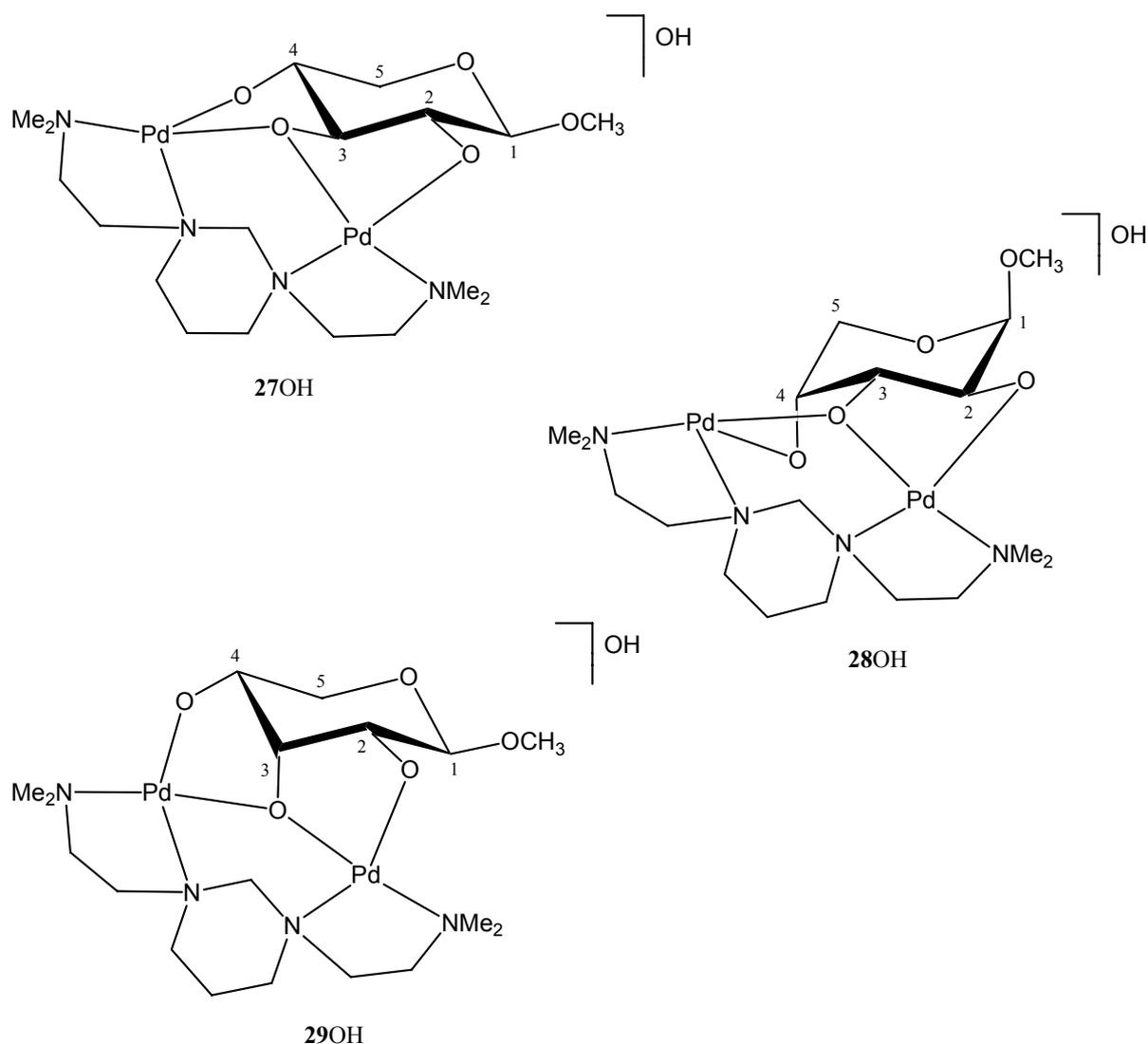


Abb. 2.7.5: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me}-\beta\text{-D-Xylp}2,3,4\text{H}_3)]\text{OH}$ (**27OH**), $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me}-\beta\text{-D-Arap}2,3,4\text{H}_3)]\text{OH}$ (**28OH**) und $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me}-\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_3)]\text{OH}$ (**29OH**).

Verändert sich wie im Komplex **28OD** die Orientierung eines koordinierenden endständigen O-Atoms in eine axiale Position, so erfährt das an ihm bindende C-Atom eine Verschiebung von etwa 10 ppm zu tiefem Feld. Das an das zweite koordinierende – weiterhin äquatoriale – endständige O-Atom bindende C-Atom wird zu etwa 8 ppm verschoben. Für das an das verbrückende μ -O-Atom bindende C-Atom erniedrigt sich in diesem Koordinationsmodus der CIS-Wert drastisch auf 16.5 ppm.

Im Komplex **29OD**, in dem das verbrückende μ -O-Atom axial und die beiden koordinierenden endständigen O-Atome äquatorial stehen, beobachtet man für das an das μ -O-Atom bindende C-Atom eine stärkere Tieffeldverschiebung von 27.1 ppm. Die an den endständigen O-Atomen bindenden C-Atome erhalten dagegen nur eine leichte koordinationsinduzierte chemische Verschiebung von 3.4 ppm und 5.2 ppm.

Tab. 2.7.5: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ /ppm) von Me- β -D-Xylp, Me- β -D-Arap und Me- β -D-Ribp in $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}2,3,4\text{H}_{-3})]\text{OD}$ (**27OD**), $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me-}\beta\text{-D-Arap}2,3,4\text{H}_{-3})]\text{OD}$ (**28OD**), $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp}2,3,4\text{H}_{-3})]\text{OD}$ (**29OD**) in D_2O . Zum Vergleich zu den unkoordinierten Methyl-glycopyranosiden^{a)} sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$ /ppm) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	OCH ₃
27OD	δ	105.9	80.4	99.9	77.3	65.8	57.4
	$\Delta\delta$	1.1	6.5	23.2	7.2	-0.2	-0.4
28OD	δ	101.6	77.9	86.4	79.7	61.7	55.6
	$\Delta\delta$	0.9	8.1	16.5	10.5	-1.7	-0.5
29OD	δ	105.4	76.2	95.7	72.0	65.8	57.9
	$\Delta\delta$	2.3	5.2	27.1	3.4	1.9	0.9

^{a)} ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der freien Methyl-glycopyranoside siehe Tab. 2.3.1, Tab. 2.3.11 und Literaturstelle [52].

Methyl-hexopyranoside

Im Gegensatz zu den Methyl-pentopyranosiden besteht mit den Methyl-hexopyranosiden nicht nur die Möglichkeit der Koordination des $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)]$ -Fragments an den O-Atomen O2, O3 und O4, sondern auch an O3, O4 und O6.

Reaktion von **26OH** mit Methyl- β -D-glucopyranosid bzw. Methyl- α -D-mannopyranosid in den molaren Verhältnissen 2:1 oder 3:1 führt quantitativ zur Entstehung der Komplexe $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp}2,3,4\text{H}_{-3})]\text{OH}$ (**30OH**) bzw. $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}2,3,4\text{H}_{-3})]\text{OH}$ (**31OH**) mit einer Koordination des $\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)$ -Fragments aus-

schließlich an den O-Atomen O2, O3 und O4. Bei Umsetzungen von **26OH** mit Methyl-β-D-galactopyranosid beobachtet man jedoch ein Komplexgemisch aus zwei Komplexen. Eine 2:1-Umsetzung führt zu 57.6 % zur Bildung von [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-β-D-Galp3,4,6H₋₃)]OH (**32aOH**) und zu 42.4 % zu Komplex [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-β-D-Galp2,3,4H₋₃)]OH (**32bOH**). Auf die Koordination des Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Fragments an den O-Atomen O3, O4 und O6 in **32aOD** wird allerdings nur auf der Grundlage der erhaltenen ungewöhnlichen relativen ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen geschlossen (Tabelle 2.7.6) und ist nicht hinreichend abgesichert. Abbildung 2.7.6 verdeutlicht die Koordination des Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Fragments in den Komplexen **30OH–32bOH**.

Wie die in Tabelle 2.7.6 zusammengestellten ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Methyl-hexopyranoside in den Komplexen **30OD–32bOD** und den daraus berechneten relativen chemischen Verschiebungen zum jeweiligen freien Zucker zeigen, bestätigt sich die bei den Methyl-pentopyranosiden beobachtete Abhängigkeit der CIS-Werte von der Stellung des koordinierenden O-Atoms. So erhält man bei einer all-äquatorialen Position der koordinierenden O-Atome in **30OD** für die an ihnen bindenden C-Atome Tieffeldverschiebungen von 23.4 ppm (am μ-O-Atom) bzw. 6.9 ppm und 7.6 ppm (an endständigen O-Atomen). In **31OD** und **32bOD** jedoch, in denen ein endständig-koordinierendes O-Atom axial steht, wird eine Erniedrigung des CIS-Wertes auf etwa 19 ppm für das an das μ-O-Atom bindende C-Atom beobachtet. Die an den koordinierenden endständigen O-Atomen bindenden C-Atome erfahren dagegen eine Verschiebung von bis zu 10.9 ppm (axial) und 8.6 ppm (äquatorial).

Tab. 2.7.6: ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von Me-β-D-Glcp, Me-α-D-Manp und Me-β-D-Galp in [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-β-D-Glcp2,3,4H₋₃)]OD (**30OD**), [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-α-D-Manp2,3,4H₋₃)]OD (**31OD**), [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-β-D-Galp3,4,6H₋₃)]OD (**32aOD**), [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-β-D-Galp2,3,4H₋₃)]OD (**32bOD**) in D₂O. Zum Vergleich zu den unkoordinierten Methyl-glycopyranosiden^{a)} sind die relativen Verschiebungen (Δδ/ppm) angegeben. Δδ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	OCH ₃
30OD	δ	104.9	80.8	100.0	78.1	77.4	61.2	60.1
	Δδ	1.0	6.9	23.4	7.6	0.7	-0.4	2.1
31OD	δ	101.0	81.1	90.6	76.2	73.9	61.3	54.9
	Δδ	-0.7	10.4	19.2	8.6	0.5	-0.5	-0.6
32aOD	δ	104.4	75.5	81.9	80.7	73.5	64.0	57.4
	Δδ	-0.1	4.0	8.3	11.2	-2.4	2.2	-0.6
32bOD	δ	104.0	79.9	92.6	80.4	74.1	61.7	56.8
	Δδ	-0.5	8.4	19.0	10.9	-1.8	-0.1	-1.2

^{a)} ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen der freien Methyl-glycopyranoside siehe Tab. 2.3.5, Tab. 2.3.15 und Tab. 2.3.18.

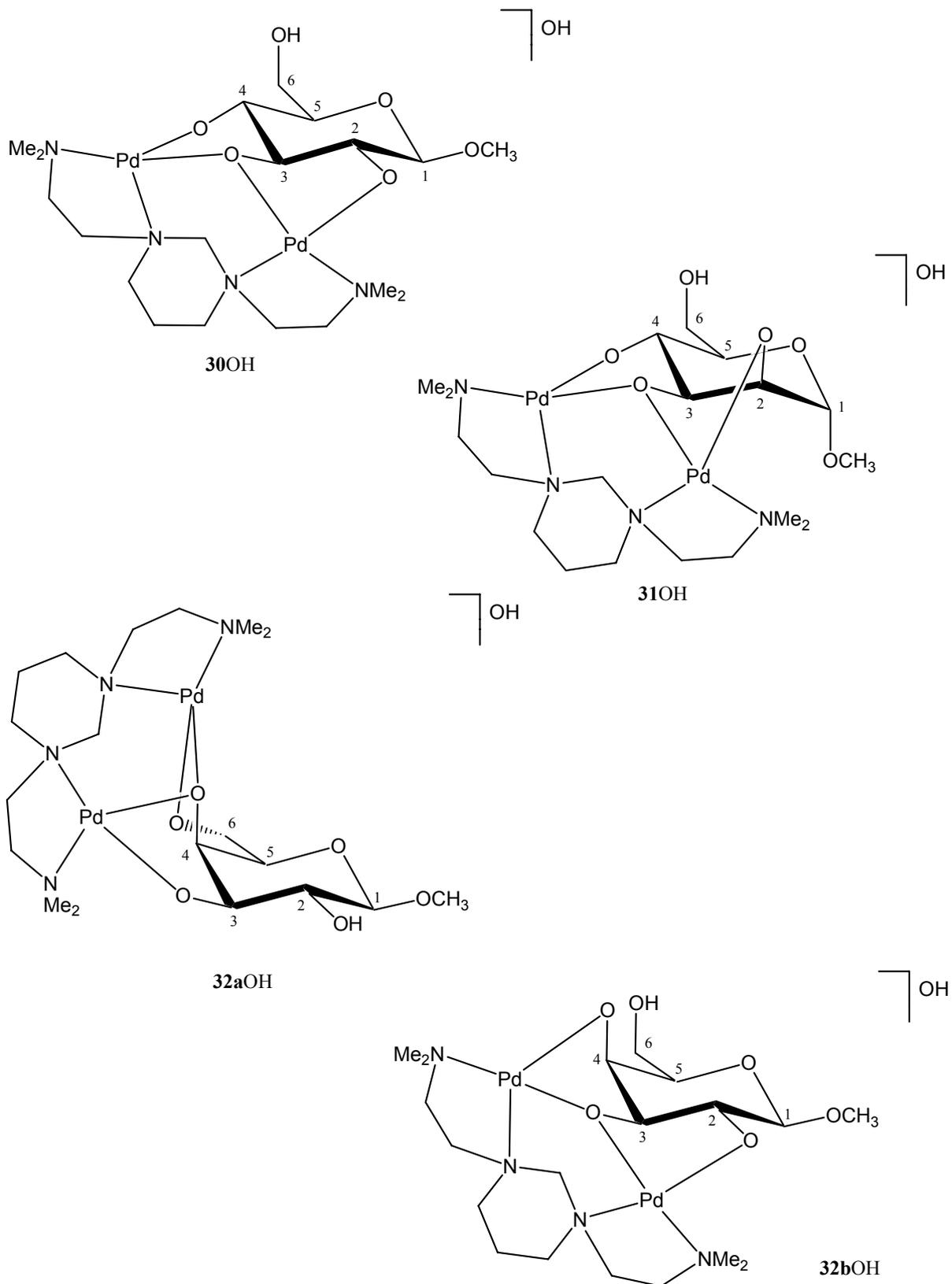


Abb. 2.7.6: Veranschaulichung der Koordination in den Komplexen $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp2,3,4H-}_3)]\text{OH}$ (**30OH**), $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3,4H-}_3)]\text{OH}$ (**31OH**) sowie $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4,6H-}_3)]\text{OH}$ (**32aOH**) und $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp2,3,4H-}_3)]\text{OH}$ (**32bOH**).

Tabelle 2.7.7 gibt eine Zusammenstellung der in den Komplexen **30OD–32aOD** ermittelten H,H-Kopplungskonstanten der Zuckerderivatprotonen. Es werden in allen drei Fällen typische ${}^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten für eine 4C_1 -Konformation des jeweiligen Methylpyranosidrings gefunden (vgl. Abschnitt 2.3.3). Für **32bOD** können aufgrund von starken Peaküberlagerungen keine H,H-Kopplungskonstanten angegeben werden.

Tab. 2.7.7: ${}^3J_{\text{H,H}}$ - und ${}^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerderivatprotonen in $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp2,3,4H-}_3)]\text{OD}$ (**30OD**), $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3,4H-}_3)]\text{OD}$ (**31OD**) und $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4,6H-}_3)]\text{OD}$ (**32aOD**).

	${}^3J_{1,2}$	${}^3J_{2,3}$	${}^3J_{3,4}$	${}^3J_{4,5}$	${}^3J_{5,6A}$	${}^3J_{5,6B}$	${}^2J_{6A,6B}$
30OD	7.7	9.3	9.8	9.4	2.5	7.4	-12.4
31OD	1.1	4.1	9.4	9.2	2.3	6.2	-12.4
32aOD	8.0	9.1	≈ 4.1	≈ 0.8	9.1	–	-13.5

2.7.3 Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Trehalose-Komplex

Umsetzungen einer wässrigen Lösung von [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(μ -OH)(OH)₂]OH mit α,α -Trehalose in einem molaren Verhältnis von 3:1 führen innerhalb von 24 Stunden vollständig zur Bildung des Komplexes [$\{\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp}2,3,4\text{H}_3\text{-}(1\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}2',3',4'\text{-H}_3\}\}(\text{OH})_2$ (**33**(OH)₂) mit Koordination des Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Fragments an O2, O3 und O4 beider Glucoseeinheiten. Bei einer Verkürzung der Reaktionszeit oder Erhöhung des α,α -Trehalose-Anteils beobachtet man neben dem dimetallierten Komplex **33**(OH)₂ auch einen monometallierten Komplex mit einer Koordination des Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Fragments an nur einem Glucosering an den O-Atomen O2, O3 und O4.

Die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von α,α -Trehalose in **33**(OD)₂ (Tabelle 2.7.8) zeigen für das an das koordinierende verbrückende O-Atom bindende C-Atom C3 eine deutliche Tieffeldverschiebung von 22.0 ppm. Bei den an den koordinierenden endständigen O-Atomen bindenden C-Atome C2 und C4 findet man einen CIS-Wert von bis zu 8.0 ppm.

Für **33**(OD)₂ war die Bestimmung aller H,H-Kopplungskonstanten der Zuckerprotonen möglich. Wie der Vergleich zu den entsprechenden Werten der freien α,α -Trehalose^[88] in Tabelle 2.7.9 zeigt, wird keine signifikante Änderung der Glucosering-Konformationen in **33**(OD)₂ beobachtet.

Tab. 2.7.8: ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen (δ /ppm) von α,α -Trehalose in [$\{\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp}2,3,4\text{H}_3\text{-}(1\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}2',3',4'\text{-H}_3\}\}(\text{OD})_2$ (**33**(OD)₂) und von freier α,α -Trehalose^[56] in D₂O. Zum Vergleich zur unkoordinierten α,α -Trehalose sind die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$ /ppm) angegeben. $\Delta\delta$ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
α,α -Trehalose	δ	93.9	71.8	73.3	70.5	72.9	61.4
33 (OD) ₂	δ	92.1	79.8	95.2	77.3	75.5	60.7
	$\Delta\delta$	-1.8	8.0	22.0	6.8	2.6	-0.7

Tab. 2.7.9: ³J_{H,H}- und ²J_{H,H}-Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen im Komplex [$\{\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp}2,3,4\text{H}_3\text{-}(1\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}2',3',4'\text{-H}_3\}\}(\text{OD})_2$ (**33**(OD)₂) und in der freien α,α -Trehalose.^[88]

	³ J _{1,2}	³ J _{2,3}	³ J _{3,4}	³ J _{4,5}	³ J _{5,6A}	³ J _{5,6B}	² J _{6A,6B}
α,α -Trehalose	3.6	9.7	9.6	9.6	2.2	5.2	-11.8
33 (OD) ₂	3.8	9.8	9.6	9.3	1.6	6.3	-12.3

Aus Kristallisationsansätzen von **33**(OH)₂ mit dem Gegenion BF₄⁻ konnten nach 1.5 Jahren Kristalle der Zusammensetzung [$\{\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp}2,3,4\text{H}_{-3}\text{-}(1\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}2',3',4'\text{H}_{-3}\}\}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**33**(BF₄)₂ · 6 H₂O · C₂H₅OH) erhalten werden. Abbildung 2.7.7 zeigt die SCHAKAL-Darstellung von **33** in der Röntgenstruktur **33**(BF₄)₂ · 6 H₂O · C₂H₅OH mit einer Zusammenstellung der wichtigsten Atomabstände, Bindungs- und Torsionswinkel. **33**(BF₄)₂ · 6 H₂O · C₂H₅OH kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ mit einer Formeleinheit pro asymmetrischer Einheit.

In der Kristallstruktur **33**(BF₄)₂ · 6 H₂O · C₂H₅OH ist Palladium(II) annähernd quadratisch-planar koordiniert, wobei im Gegensatz zu **26**Cl · 4 H₂O und **26**PF₆ · 5 H₂O die N-Pd-N- und O-Pd-O-Bindungswinkel eine Stauchung um bis zu 4.6° vom idealen 90°-Winkel erfahren. Die den Chelat-Sechsring einschließenden N-Pd-O-Bindungswinkel sind mit 95.5(2)±0.7° leicht größer als die gegenüberliegenden äußeren N-Pd-O-Bindungswinkel mit 92.6(2)±0.7°. Für die Pd-O- und Pd-N-Bindungslängen werden typische Werte von $\bar{d}_{\text{PdO}} = 2.011 \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{\text{PdN}} = 2.056 \text{ \AA}$ erhalten. Die Pd-Pd-Abständen sind mit 3.615(1) Å und 3.643(1) Å vergleichbar zu den in den Röntgenstrukturen **26**Cl · 4 H₂O und **26**PF₆ · 5 H₂O gefundenen Werten.

Betrachtet man die O-C-C-O-Torsionswinkel in den durch die Koordination entstandenen Chelat-Fünfringen, so erhält man für die Winkel O2-C2-C3-O3 für *trans*-Diolato-Koordination typische Werte von 54.8(6)° und 56.4(6)° (vgl. Abschnitt 2.3). Die O3-C3-C4-O4-Torsionswinkel sind jedoch mit -59.6(6)° und -58.0(6)° leicht aufgeweitet. Für die die *O*-glykosidische Bindung beschreibenden Torsionswinkel H11-C11-O11-C12 (φ) und C11-O11-C12-H12 (ψ) werden Werte von -48.2(7)° und -51.1(7) erhalten. Ein Vergleich zu den Literaturwerten von φ und ψ von -57.4(48)° und -58.3(36)^[95] der freien α,α -Trehalose zeigt eine Stauchung in **33**(BF₄)₂ · 6 H₂O · C₂H₅OH von bis zu 10°.

In Übereinstimmung zu der in Lösung, aus den ermittelten $^3J_{\text{H}_5,\text{H}_6\text{A}}$ - und $^3J_{\text{H}_5,\text{H}_6\text{B}}$ -Kopplungskonstanten, resultierenden *gauche-trans*-Stellung von H6A/H6B zu H5, zeigt die Kristallstruktur **33**(BF₄)₂ · 6 H₂O · C₂H₅OH eine entsprechende Orientierung der exocyclischen CH₂OH-Gruppen.

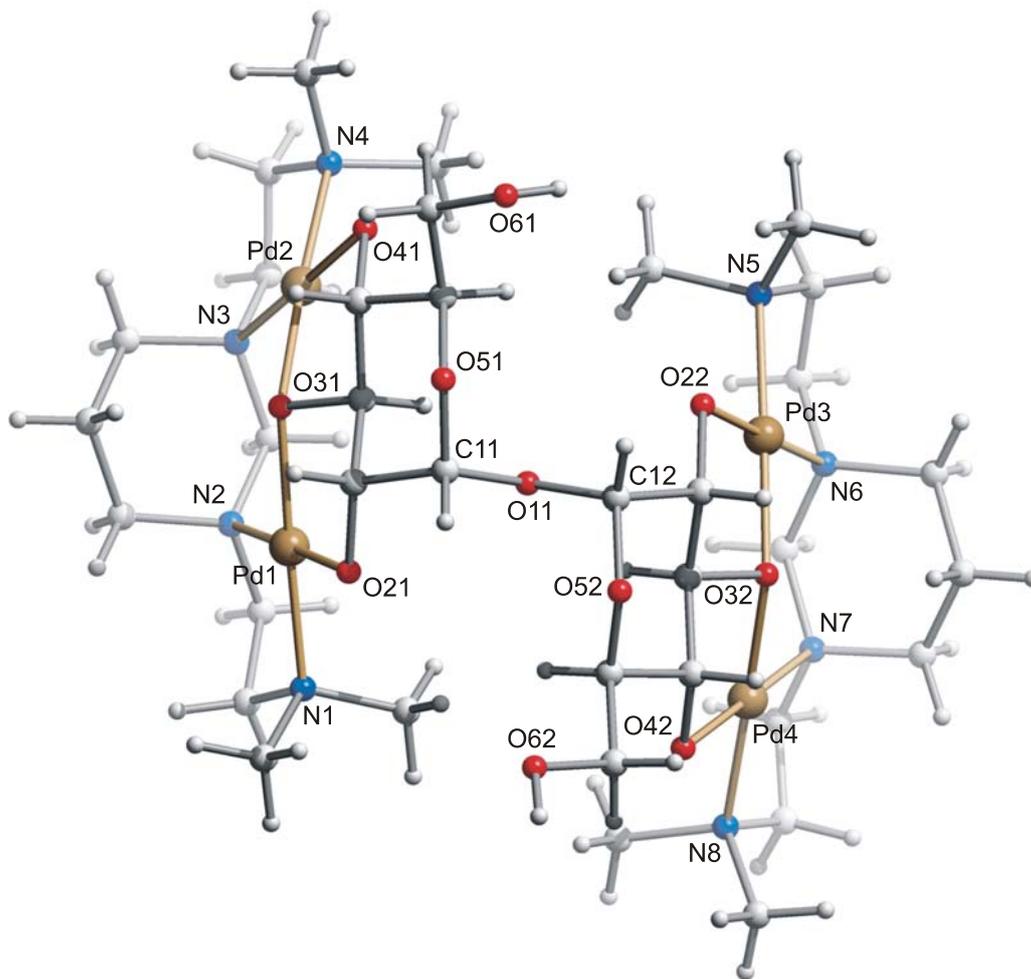


Abb. 2.7.7: SCHAKAL-Darstellung von **33** in der Kristallstruktur $[\{\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp}2,3,4\text{H-}_3\text{-}(1\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}2',3',4'\text{H-}_3\}](\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**33** $(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). In Klammern ist die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle angegeben. Abstände (Å): Pd1-O21 2.009(5), Pd1-O31 2.002(4), Pd1-N1 2.033(6), Pd1-N2 2.083(5), Pd2-O31 2.024(4), Pd2-O41 2.025(5), Pd2-N3 2.088(5), Pd2-N4 2.045(6), Pd3-O22 2.001(5), Pd3-O32 2.011(4), Pd3-N5 2.039(7), Pd3-N6 2.063(5), Pd4-O32 2.001(4), Pd4-O42 2.017(5), Pd4-N7 2.068(5), Pd4-N8 2.029(7), Pd1-Pd2 3.615(1), Pd3-Pd4 3.643(1); Bindungswinkel (°): O21-Pd1-O31 85.40(16), O21-Pd1-N1 91.9(2), O31-Pd1-N2 95.9(2), N1-Pd1-N2 86.8(2), O31-Pd2-O41 85.62(19), O31-Pd2-N3 95.56(18), O41-Pd2-N4 92.0(2), N3-Pd2-N4 86.8(2), O22-Pd3-O32 85.88(18), O22-Pd3-N5 93.2(2), O32-Pd3-N6 95.5(2), N5-Pd3-N6 85.4(2), O32-Pd4-O42 85.4(2), O32-Pd4-N7 94.8(2), O42-Pd4-N8 93.1(2), N7-Pd4-N8 86.7(2); Torsionswinkel (°): O21-C21-C31-O31 54.8(6), O31-C31-C41-O41 -59.6(6), O22-C22-C32-O32 56.4(6), O32-C32-C42-O42 -58.0(6), H11-C11-O11-C12 (φ) -48.2(7), C11-O11-C12-H12 (ψ) -51.1(7); Faltungparameter^[45] für den Pyranosering C11-C21-C31-C41-C51-O51: $Q = 0.590(7)$ Å, $\theta = 7.4(7)^\circ$ und den Pyranosering C12-C22-C32-C42-C52-O52: $Q = 0.583(7)$ Å, $\theta = 2.7(6)^\circ$.

2.7.4 Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Saccharose-Komplex

Reaktion von [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(μ-OH)(OH)₂]OH mit Saccharose führt in den molaren Verhältnissen 1:1, 2:1 und 3:1 stets zur Bildung des Komplexes [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄){β-D-Fru_f-(2↔1)-α-D-Glcp_{2,3,4H-3}}]OH (**34OH**) ohne weitere Nebenprodukte. Es wird somit eine selektive Koordination des [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)]-Fragments an O₂, O₃ und O₄ des Glucopyranosidrings erhalten. Einen Beleg dafür liefern die charakteristischen CIS-Werte für die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome (Tabelle 2.7.10). So beobachtet man für das an das verbrückende μ-O-Atom bindende C-Atom eine Tieffeldverschiebung von 20.3 ppm. Für die an die beiden endständigen, koordinierenden O-Atome bindenden C-Atome C₂ und C₃ werden CIS-Werte von bis zu 5.7 ppm gemessen.

Tabelle 2.7.11 gibt eine Zusammenstellung der H,H-Kopplungskonstanten der Zuckerprotonen in **34OD** im Vergleich zu den entsprechenden Werten der freien Saccharose.^[78] Es zeigt sich nur eine geringfügige Abweichung der in Komplex **34OD** ermittelten H,H-Kopplungskonstanten von den Literaturwerten der freien Saccharose. Die Konformation des β-D-Fructofuranosylrings in **34OD** wird damit – ähnlich wie in der freien Saccharose – eine Nord-Konformation nah an ⁴T₃ annehmen.

Tab. 2.7.10: ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen (δ/ppm) von Saccharose im Komplex [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄){β-D-Fru_f-(2↔1)-α-D-Glcp_{2,3,4H-3}}]OD (**34OD**) in D₂O. Zum Vergleich zur unkoordinierten Saccharose (siehe Tabelle 2.6.5) sind die relativen Verschiebungen (Δδ/ppm) angegeben. Δδ Werte von Kohlenstoffatomen, die an koordinierende Sauerstoffatome binden, sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
34OD							
Glcp	δ	91.7	79.1	95.2	76.7	74.9	60.0 ^{a)}
	Δδ	-2.8	5.7	20.3	5.2	0.2	-2.4
Fru _f	δ	63.0 ^{a)}	103.2	80.3	75.2	82.6	63.5 ^{a)}
	Δδ	-0.6	-2.8	1.6	-1.1	-1.1	-1.2

^{a)} Zuordnungen können miteinander vertauscht sein.

Aus Kristallisationsansätzen von **34OH** mit dem Gegenion PF₆⁻ konnten nach einem Jahr Kristalle der Zusammensetzung [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄){β-D-Fru_f-(2↔1)-α-D-Glcp_{2,3,4H-3}}]PF₆ · 5.25 H₂O (**34PF₆** · 5.25 H₂O) gewonnen werden. Abbildung 2.7.8 zeigt die SCHAKAL-Darstellung eines von vier in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Komplexkationen **34** mit einer Zusammenstellung der wichtigsten Atomabstände, Bindungs- und Torsionswinkel. **34PF₆** · 5.25 H₂O kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1.

Tab. 2.7.11: $^3J_{\text{H,H}}$ - und $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten (Hz) der Zuckerprotonen im Komplex $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\{\beta\text{-D-Fru}f\text{-(2}\leftrightarrow\text{1)-}\alpha\text{-D-Glcp2,3,4H}_{-3}\}]\text{OD}$ (**34OD**) und in der freien Saccharose.^[78]

	$^2J_{1\text{A},1\text{B}}$	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6\text{A}}$	$^3J_{5,6\text{B}}$
Saccharose							
Glcp		3.9	10.0	≈ 9.5	≈ 9.5	–	–
Fru f	-12.7			8.8	≈ 8.5	≈ 3.7	≈ 6.4
34OD							
Glcp		3.6	10.2	9.6	9.3	–	–
Fru f	-12.4			8.2	≈ 8.2	–	–

Palladium(II) ist in **34PF**₆ · 5.25 H₂O annähernd quadratisch-planar koordiniert. Die O-Pd-O- und N-Pd-N-Bindungswinkel sind aufgrund der Chelat-Fünfringbildung mit Mittelwerten von 85.1(3)° und 86.6(3)° leicht gestaucht. Sowohl die inneren, den Chelat-Sechsring einschließenden N-Pd-O-Winkel als auch die ihnen gegenüberliegenden äußeren N-Pd-O-Winkel sind – abweichend vom idealen 90°-Winkel – um bis zu 5.9° und 4.5° aufgeweitet. Für die Pd-O- und Pd-N-Bindungslängen werden typische Werte von 2.026(6) Å und 2.056(8) Å gefunden. Die Pd-Pd-Abstände sind mit einem Mittelwert von 3.644(1) Å nur geringfügig länger als in **26Cl** · 4 H₂O und **26PF**₆ · 5 H₂O.

Im Vergleich zu **33**(BF₄)₂ · 6 H₂O · C₂H₅OH erhält man für die O-C-C-O-Torsionswinkel in den durch Koordination entstandenen Chelat-Fünfringen mit 58.1(9)±1.9° eine leicht größere Aufweitung. Werden aus den aus der Röntgenstruktur **34PF**₆ · 5.25 H₂O gewonnen H3-C3-C4-H4- und H4-C4-C5-H5-Torsionswinkeln der Fructofuranosylringe die entsprechenden $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten berechnet (vgl. Abschnitt 2.4.1 Punkt 6), so erhält man stark variierende Werte (Tabelle 2.7.12). Die Mittelwerte der jeweiligen Torsionswinkel führen jedoch zu H,H-Kopplungskonstanten, die annähernd vergleichbar zu den aus den ¹H-NMR-Daten gewonnen sind (vgl. Tabelle 2.7.11). Die Variation der H,H-Torsionswinkel spiegelt sich in den daraus resultierenden verschiedenen Fructofuranosyl-Konformationen wieder. Für die vier in der asymmetrischen Einheit von **34PF**₆ · 5.25 H₂O enthaltenen Komplexkationen **34** beobachtet man zweimal eine *E*₃- und je einmal eine ⁴*T*₃- und ⁴*E*-Konformation des β-D-Fructofuranosylrings.

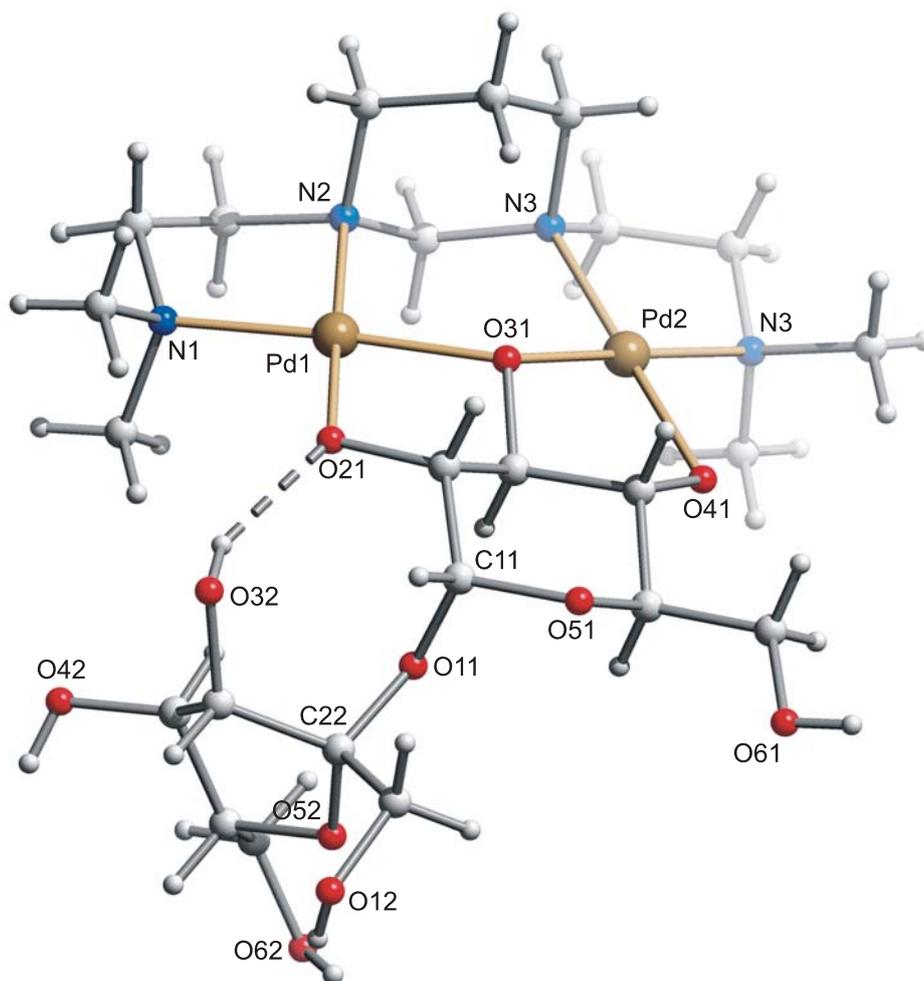


Abb. 2.7.8: SCHAKAL-Darstellung eines von vier in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Komplexkationen **34** in der Kristallstruktur $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\{\beta\text{-D-Fruf-(2\leftrightarrow1)-}\alpha\text{-D-Glcp2,3,4H}_3\}]\text{-PF}_6 \cdot 5.25 \text{H}_2\text{O}$ (**34** $\text{PF}_6 \cdot 5.25 \text{H}_2\text{O}$). In Klammern ist die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle angegeben. Abstände (Å): Pd1-O21 2.033(6), Pd1-O31 2.018(7), Pd1-N1 2.035(9), Pd1-N2 2.083(8), Pd2-O31 1.985(6), Pd2-O41 2.039(6), Pd2-N3 2.045(8), Pd2-N4 2.050(9), Pd1-Pd2 3.650(1), Pd3-Pd4 3.640(1), Pd5-Pd6 3.649(1), Pd7-Pd8 3.636(1); Bindungswinkel (°): O21-Pd1-O31 84.7(3), O21-Pd1-N1 94.2(3), O31-Pd1-N2 94.7(3), N1-Pd1-N2 86.6(3), O31-Pd2-O41 84.8(3), O31-Pd2-N3 94.7(3), O41-Pd2-N4 94.5(3), N3-Pd2-N4 86.1(3); Torsionswinkel (°): O21-C21-C31-O31 60.0(9), O31-C31-C41-O41 $-56.7(9)$, O23-C23-C33-O33 58.0(9), O33-C33-C43-O43 $-58.5(9)$, O25-C25-C35-O35 58.1(9), O35-C35-C45-O45 $-57.0(9)$, O27-C27-C37-O37 58.3(9), O37-C37-C47-O47 $-57.7(8)$; Faltungsparameter^[45] für die Pyranoseringe: C11-C21-C31-C41-C51-O51 $Q = 0.596(10)$ Å, $\theta = 4.3(9)^\circ$; C13-C23-C33-C43-C53-O53 $Q = 0.581(9)$ Å, $\theta = 4.4(10)^\circ$; C15-C25-C35-C45-C55-O55 $Q = 0.566(9)$ Å, $\theta = 3.9(9)^\circ$; C17-C27-C37-C47-C57-O57 $Q = 0.577(9)$ Å, $\theta = 6.8(10)^\circ$; Parameter^[46] für die Furanoseringe: C22-C32-C42-C52-O52 (4T_3) $P = 353.4(9)^\circ$, $\tau = 40.2(6)^\circ$; C24-C34-C44-C54-O54 (E_3) $P = 339.5(10)^\circ$, $\tau = 32.9(6)^\circ$; C26-C36-C46-C56-O56 (4E) $P = 13.2(9)^\circ$, $\tau = 37.1(6)^\circ$; C28-C38-C48-C58-O58 (E_3) $P = 350.0(9)^\circ$, $\tau = 37.5(6)^\circ$.

Tab. 2.7.12: H3-C3-C4-H4- und H4-C4-C5-H5-Torsionswinkel der β -D-Fructofuranosylringe der vier in der asymmetrischen Einheit von $34\text{PF}_6 \cdot 5.25 \text{H}_2\text{O}$ enthaltenen Komplexkatione **34** und den daraus berechneten H,H-Kopplungskonstanten.^[67] Die fettgedruckten Werte bezeichnen die Mittelwerte der jeweiligen H3,H4- bzw- H4,H5-Torsionswinkel und den daraus berechneten H,H-Kopplungskonstanten.

	Winkel (°)	$^3J_{3,4}$ (Hz)		Winkel (°)	$^3J_{4,5}$ (Hz)
H32-C32-C42-H43	172.7(10)	9.4	H42-C42-C52-H52	-162.5(10)	8.2
H34-C34-C44-H44	159.4(8)	7.4	H44-C44-C54-H54	-145.6(9)	5.9
H36-C36-C46-H46	166.3(10)	8.5	H46-C46-C56-H56	-162.7(9)	8.2
H38-C38-C48-H48	167.0(9)	8.6	H48-C48-C58-H58	-154.9(9)	7.3
	166.4(9)	8.8		-156.4(9)	7.5

Die die *O*-glykosidische Bindung beschreibenden Torsionswinkel sind mit den Winkeln $\text{H1}_g\text{-C1}_g\text{-O1}_g\text{-C2}_f$ (φ) und $\text{C1}_g\text{-O1}_g\text{-C2}_f\text{-O5}_f$ (ψ) definiert. Für die vier in $34\text{PF}_6 \cdot 5.25 \text{H}_2\text{O}$ voneinander unabhängigen Komplexkatione **34** werden φ -Werte von $-12.8(11)^\circ$, $-19.2(11)^\circ$, $-17.9(12)^\circ$ und $-16.6(12)^\circ$ erhalten. Dies entspricht einer Aufweitung von bis zu 10.9° gegenüber dem in der Kristallstruktur der freien Saccharose^[96] gefundenem φ -Wert von 8.3° , welcher in Übereinstimmung zum Torsionswinkel φ der freien Saccharose in Lösung steht. Im Gegensatz dazu wird für den Torsionswinkel ψ von -45.1° in der Kristallstruktur der freien Saccharose im Vergleich zu den aus $34\text{PF}_6 \cdot 5.25 \text{H}_2\text{O}$ gewonnen Winkel ψ von $-166.2(7)^\circ$, $-156.6(7)^\circ$, $-147.7(7)^\circ$ und $-159.4(7)^\circ$ eine drastische Aufweitung von bis zu 121.1° beobachtet. Erstaunlicherweise stimmen aber die in $34\text{PF}_6 \cdot 5.25 \text{H}_2\text{O}$ erhaltenen Torsionswinkel ψ mit den von *A. S. Serianni*^[79] aus den $^3J_{\text{C,H}}$ - und $^3J_{\text{C,C}}$ -Kopplungskonstanten berechneten Winkel von $\approx 164^\circ$ der freien Saccharose in D_2O überein.

3 Diskussion

3.1 Pd(*R,R*-*chxn*)-Komplexe

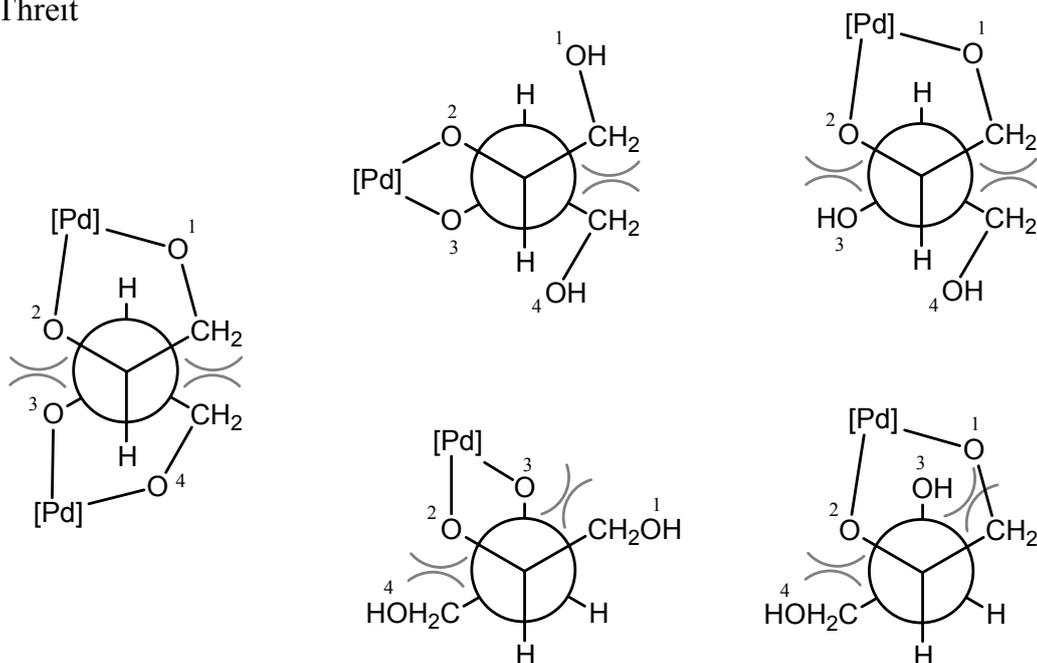
Die vorliegende Arbeit zeigt eine systematische Untersuchung zur Komplexbildung von Kohlenhydratderivat- und Kohlenhydrat-Palladium(II)-(*1R,2R*)-cyclohexandiamin-Komplexen. Durch die Einbeziehung einer breiten Palette von Liganden, beginnend mit einfachen Polyolen, über Methylglycopyranoside und reduzierende Monosaccharide bis hin zu Disacchariden, und durch die Variation des Reaktionsverhältnisses und deren Auswirkung auf die Komplexbildung gelang ein tieferer und umfassender Einblick in die Komplexchemie diesen Elements.

3.1.1 Koordinationsmöglichkeiten

3.1.1.1 Koordination an Erythrit und D-Threit

Anders als bei Pd(en)/Erythrit-Komplexen ist die Löslichkeit der Pd(*R,R*-*chxn*)/Erythrit-Komplexe so stark herabgesenkt, dass ein direkter Vergleich der gebildeten Komplexe durch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht zugänglich ist. Die von *T. Kunte* aus den ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten erhaltenen Pd(en)/D-Threit-Komplexe^[42] sind jedoch identisch zu den gebildeten Pd(*R,R*-*chxn*)/D-Threit-Komplexen. Anhand der Kristallstruktur **3a** · 6 H₂O konnte gezeigt werden, dass nicht, wie vermutet, ungünstige ekliptische Wechselwirkungen die Ursache für die nicht dominierende Bildung der dimetallierten Spezies bei einem Überschuss von Palladium(II) darstellen, sondern die Gründe dafür eher in dem durch H-Brücken stabilisierten Komplex **3b** zu suchen sind. In Abbildung 3.1.1 sind die Newman-Projektionen von **2a** und **3b**, wie sie in der jeweiligen Kristallstruktur gefunden werden, den möglichen Konformationen bei 2,3- und 1,2-Koordination gegenüber gestellt. Aufgrund der erhöhten Acidität der Hydroxy-Gruppen an C2/C3 sollte bei einer stöchiometrischen Umsetzung die Koordination an O2/O3 bevorzugt sein. Im Fall von D-Threit ist **3b** in der Tat die dominierende Spezies und nimmt höchstwahrscheinlich eine analoge Konformation wie in **3a** · 6 H₂O ein. Im Vergleich zu den anderen gezeigten Konformationen bei Monometallierung von D-Threit, erfolgt in dieser Konformation nur eine *gauche*-Wechselwirkung bei gleichzeitiger antiperiplanarer Stellung der H-Atome an C2/C3 und eine mögliche Stabilisierung durch die Ausbildung von zwei intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O1/O2 und O4/O3. Bei Dimetallierung fällt die Möglichkeit der Wasserstoffbrückenbildung weg, und es entsteht gleichzeitig eine weitere *gauche*-Wechselwirkung zwischen O2/O3.

D-Threit



Erythrit

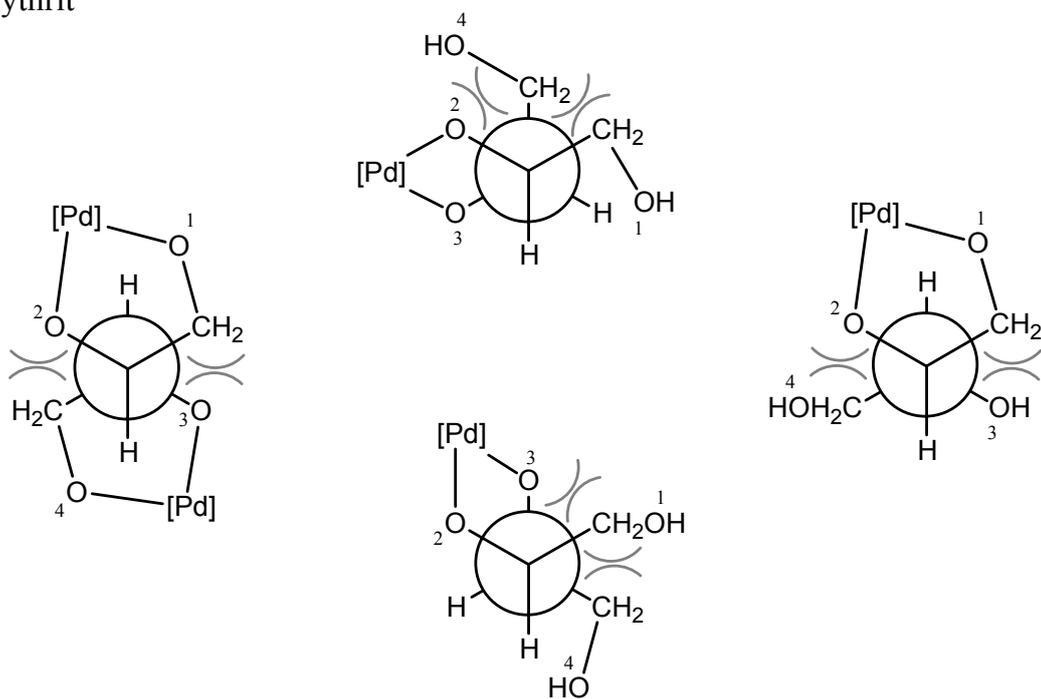


Abb. 3.1.1: Newman-Projektionen mit *gauche*-Wechselwirkungen in den D-Threit- und Erythrit-Komplexen. [Pd] = Pd(*R,R*-chxn) Links: Konformation wie in **2a** · 20 H₂O (unten) und **3a** · 6 H₂O (oben). Mitte: mögliche Konformation von **2b** (unten) und **3b** (oben). Rechts: O1/O2-Koordination in **2c** und **3c**.

Im Vergleich dazu muss bei einer O2/O3-Koordination des Erythrits die für Erythrit stabile Zickzack-Konformation aufgegeben werden. Dadurch kommt es aufgrund der Koordination zu einer Verkleinerung des Torsionswinkels zwischen O2/O3, was eine leicht ekliptische Orientierung der H-Atome an C2 und C3 hervorruft.

3.1.1.2 1,2-Koordination an Pyranosen oder Pyranoside

Die 1,2-Diolato-Koordination stellt stets die bevorzugte Koordination von Palladium(II) an Pyranosen oder Pyranoside dar, sobald zwei benachbarte Diolgruppen nicht *trans*-di axial zueinander stehen (*C*-Konformation des Pyranoserings). Eine Koordination erfolgt entweder an eine *trans*-diäquatoriale- oder *cis*-Diolato-Gruppe, wobei die *cis*-Diolato-Koordination im Allgemeinen begünstigter ist. So führt die Blockierung der deutlich saureren Hydroxygruppe am anomeren C-Atom durch eine Methylgruppe in den Methyl-glycopyranosiden nicht zwangsläufig zu einer bevorzugten Koordination an den leicht acideren O-Atomen O2/O3. Bei Betrachtung der erhaltenen Komplexe in Lösung lassen sich folgende Regeln ableiten:

- Stehen die O-Atome O2–O4 all-äquatorial wie in dem Homologenpaar Methyl-D-xylopyranosid/Methyl-D-glucopyranosid, so wird eine O2/O3-Koordination leicht bevorzugt, es sei denn, die O3/O4-Koordination kann, wie im Falle des Methyl-D-glucopyranosids, durch eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung zwischen O6-H...O4 stabilisiert werden.
- Die Stellung der OCH₃-Gruppe in α - oder β -Position hat nur unwesentlich Einfluss auf die Komplexverteilung.
- Eine axial-ständige Hydroxygruppe im Pyranosering von Methyl-glycopyranosiden bewirkt stets eine begünstigte Koordination von Palladium(II) unter Einbeziehung dieser Position und damit eine Bevorzugung der *cis*-Diolato-Koordination. Handelt es sich um das O-Atom O3 in axial-ständiger Position, so wird der Komplex mit Koordination an den leicht acideren O-Atomen O2/O3 vermehrt gebildet.

Die durch die 1,2-Koordination von Palladium(II) hervorgerufene Tieffeldverschiebung der an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome im ¹³C-NMR ist komplexer als bisher angenommen und beschränkt sich nicht nur auf die direkt gebundenen C-Atome. Die erhaltenen monometallierten Komplexe, insbesondere die Komplexe der Methyl-glycopyranoside, geben dazu mehr Aufschluss. Eine reine Monometallierung von Pyranosen oder Pyranosiden führt zu einer Verschiebung der direkt an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome von 8.9±2.2 ppm, wobei abhängig von der Art der Koordination (*cis*-,

trans-1,2-Koordination), der Konfiguration und der Konformation des betrachteten Kohlenhydrats auch die unmittelbar benachbarten C-Atome eine Verschiebung ihrer ^{13}C -NMR-chemischen Signallagen erfahren können. Es lassen sich folgende Regeln aufstellen:

- Bei einer *trans*-diäquatorialen-Diolato-Koordination wird im Allgemeinen das unmittelbar benachbarte C-Atom mit äquatorial-ständiger OH-Gruppe um 0.8–1.8 ppm zu tieferem Feld verschoben. Handelt es sich um ein C-Atom mit axialer OH-Gruppe, so zeigt sich eine stärkere Tieffeldverschiebung von 1.7–3.2 ppm. Das Signal eines benachbarten C5 erfährt nur in Monosacchariden mit axial-ständigem anomeren O-Atom eine merkliche Verschiebung. Die axiale Stellung des anomeren O-Atoms verstärkt darüber hinaus auch die Tieffeldverschiebung eines an die Koordination benachbarten C-Atoms mit axialer OH-Gruppe.
- Bei *cis*-Diolato-Koordination erfährt nur das an das koordinierende äquatoriale O-Atom benachbarte C-Atom eine Tieffeldverschiebung von 1.2–2.9 ppm. Für das, dem in axialer Position koordinierenden O-Atom benachbarten C-Atom ergibt sich in der Regel keine Verschiebung.

Auf dieser Grundlage lassen sich die erhöhten CIS-Werte der C-Atome C2 und C3 von Aldopyranosen bei Palladium(II)-Koordination an O1/O2 und O3/O4 erklären. Dabei ist zu beachten, dass die oben aufgestellten Regeln wahrscheinlich nur für die ideale Sesselskonformation des Pyranoseringes gelten und bei Verzerrung ihre Gültigkeit verlieren können. So zeigt das C-Atom C3 der deutlich verzerrten α -D-Xylopyranose mit Koordination von Palladium(II) an O1/O2 im Komplex **15e** keine Signalverschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum. Im homologen Komplex der α -D-Glucopyranose **16c**, in dem der Pyranosering durch die äquatoriale Stellung der Hydroxymethyl-Gruppe stabilisiert ist, wird dagegen eine erwartete Tieffeldverschiebung von 2.6 ppm erhalten.

Unklar bleibt in diesem Zusammenhang jedoch die im β -D-Arabinopyranose-Komplex **17a** und im β -D-Fructopyranose-Komplex **14b** auftretende, sehr kleine relative chemische Verschiebung von 3.0 bzw. 3.3 ppm des C-Atoms C4 bzw. C3. Während im Falle von **17a** der Konformationswechsel von $^1\text{C}_4$ im freien Zucker und $^4\text{C}_1$ im Komplex als Ursache denkbar ist, kann für **14b** keine plausible Erklärung gefunden werden.

Komplexe mit gleicher Pyranosering-Konfiguration, -Konformation und gleicher Komplexierung von Palladium(II) führen zu sehr ähnlichen ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen. So zeigen sich bei den Methyl-glycopyranosid-Komplexen nicht nur im Homologenpaar Methyl- β -D-xylopyranosid/Methyl- β -D-glucopyranosid (**5a/7a**, **5b/7b**) fast identische chemische Verschiebungen der C-Atome C1–C3, sondern auch im Vergleich zum entsprechenden Disaccharid mit O1-glykosidischer Bindung des betrachtenden Glycopyranosylteils, sowie für die C-Atome C2–C6 der Methyl- α -D-mannopyranosid-/ α -D-Mannopyranose-Komplexe **10a/19c** mit Koordination an O2/O3. Für die in dieser Arbeit

untersuchten Aldopyranosen werden ähnliche chemische Verschiebungen bei den Komplexen von Xylose/Glucose (**15a/16a**, **15b/16b**, **15e/16c** und **15f/16d**) und im Falle der α -D-Arabinose/ β -D-Galactose-Komplexe **17b/20a** erhalten.

Anhand von Kristallstrukturen der Pd(en)/Aldose-Komplexe konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit einer *trans*- bzw. *cis*-Diolato-Koordination unterschiedliche O-C-C-O-Torsionswinkel gefunden werden.^[53, 54, 97] Während *T. Kunte* für eine *cis*-Koordination Torsionswinkel von $46.9 \pm 3.9^\circ$ beobachtet, zeigen sich bei einer *trans*-Diolato-Koordination größere Werte von $54.3 \pm 4.3^\circ$. Dieser Trend wird auch in den kristallin erhaltenen Pd(*R,R*-chxn)-Komplexen gefunden, jedoch können insbesondere für die *cis*-Koordination Unterschiede festgestellt werden. So zeigt sich im direkten Vergleich von **17a** · 10 H₂O mit der dazu analogen Kristallstruktur des Komplexes [$\text{Pd(en)}\}_2(\beta\text{-D-Arap1,2;3,4H-4})$] in Erstgenannter mit Torsionswinkeln von $49.2(6)^\circ$ und $48.7(5)^\circ$ um 3.8° bzw. 3.9° größere Werte. Ein kleiner Torsionswinkel von $44.3(5)^\circ$ konnte nur in der Kristallstruktur des α -D-Xylopyranose-Komplexes **15e** · H₂O erhalten werden, der eine starke Verzerrung des Pyranoserings zur Folge hat. Im Allgemeinen werden jedoch in Pd(*R,R*-chxn)-Komplexen mit *cis*-Koordination größere Torsionswinkel von bis zu $53.6(6)^\circ$ gefunden.

3.1.1.3 1,2-Koordination an Furanosen oder Furanoside

Aufgrund der Flexibilität des Furanoserings und der damit gegebenen Anpassung des Diol-Torsionswinkels ist eine 1,2-Diolato-Koordination von Metall-Ionen verschiedenster Größen möglich.^[98] So koordiniert auch Palladium(II) mit seinem relativ großen Ionenradius von 0.78 \AA ^[99] – bei quadratisch planarer Koordination – über eine *cis*-1,2-Diolato-Koordination an den Furanosering. Mit Ausnahme der Koordination von Palladium(II) an D-Fructose, stellen jedoch alle 1,2-Diolato-koordinierten Aldofuranosen stets Nebenprodukt-Spezies mit einem in der Regel prozentual sehr niedrigen Anteil in Lösung dar.

Wie bei 1,2-Koordination an Pyranosen oder Pyranoside werden auch bei 1,2-Koordination an Furanosen oder Furanoside deutliche Tieffeldverschiebungen der an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome gefunden, jedoch sind sie mit Werten von 12.7 ± 2.5 ppm höher als in erstgenannter Koordination. Für die der Koordination unmittelbar benachbarten C-Atome lässt sich ein ähnlicher Zusammenhang zwischen der Zuckerkonformation und ihrer Signalverschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum aufstellen.

- Das bei *cis*-Diolato-Koordination dem koordinierenden O-Atom in pseudoäquatorialer Stellung direkt benachbarte C-Atom wird um ca. 3.3–3.7 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Verschiebung für das dem koordinierenden O-Atom in pseudoaxialer Position benachbarten C-Atom kann nicht genau abgeleitet werden. Vermutlich, abhängig von der Orientierung der bindenden OH-Gruppe am benachbarten C-Atom, können bei pseudoaxialer Stellung leichte Tieffeldverschiebungen von bis zu 1.9 ppm und bei einer pseudoäquatorialen Orientierung Hochfeldverschiebungen auftreten.

Zu berücksichtigen ist jedoch, dass, im Unterschied zu den in 3.1.1.2 aufgestellten Regeln, sich die hier abgeleiteten Zusammenhänge nur auf relativ wenige strukturell vollständig charakterisierte Furanose- und Furanosid-Komplexe beziehen. Erschwerend kommt hinzu, dass, wie im Falle der D-Xylofuranose, die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der freien Furanoseform nur teilweise bekannt sind und es sich damit bei den berechneten relativen Verschiebungen nur um Näherungen handeln kann.

Die untersuchten Furanose-Komplexe zeigen eine Korrelation zwischen der Ringkonfiguration, der Ringkonformation und den ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen des Monosaccharides. In Abbildung 3.1.2 ist dieser Zusammenhang schematisch dargestellt. So ergibt sich für β -L-Threofuranose und α -D-Xylofuranose mit gleicher Ringkonfiguration nach Komplexierung sowohl dieselbe Ringkonformation nahe 3T_2 als auch fast identische ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der C-Atome C1, C2 und C3. Wesentlichen Einfluss auf die resultierende Furanose-Konformation hat jedoch nicht nur die Ringkonfiguration, sondern ganz entscheidend die Stellung der exocyclischen Hydroxymethyl- bzw. Dihydroxyethyl-Gruppe. So erhält man für den α -D-Galactofuranose-Komplex **20e**, mit identischer Ringkonfiguration zu β -L-Threofuranose und α -D-Xylofuranose aber zu O1/O2 *cis*-ständiger exocyclischer Dihydroxyethyl-Gruppe, veränderte ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von C1, C2 und C3, welche sich aus der veränderten Furanose-Konformation begründen. Die Stabilisierung der Furanose-Konformation erfolgt dabei stets durch eine pseudoäquatoriale Orientierung der exocyclischen Gruppe. Unklar bleibt in diesem Zusammenhang jedoch die Bevorzugung der 3T_2 -Konformation der β -L-Threofuranose in **13b** gegenüber der durch den anomeren Effekt^[100] vermeintlich stärker stabilisierten 2T_3 -Konformation.

Die Konfiguration der β -D-Fructofuranose unterscheidet sich lediglich in der exocyclischen Hydroxymethyl-Gruppe am anomeren C-Atom von der β -D-Arabinofuranose. Fast identische ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen wie im Falle der Komplexe **13b** und **15h** können damit jedoch für **14a** und **17e** nicht erwartet werden. Ein Vergleich der relativen ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen des β -D-Arabinofuranose- und α -D-Galactofuranose-Komplexes **17e** und **20e**, mit gleicher relativer Ringkonfiguration und gleicher relativer Orientierung der exocyclischen Gruppe an C4, mit denen des β -D-Fructofuranose-Komplexes

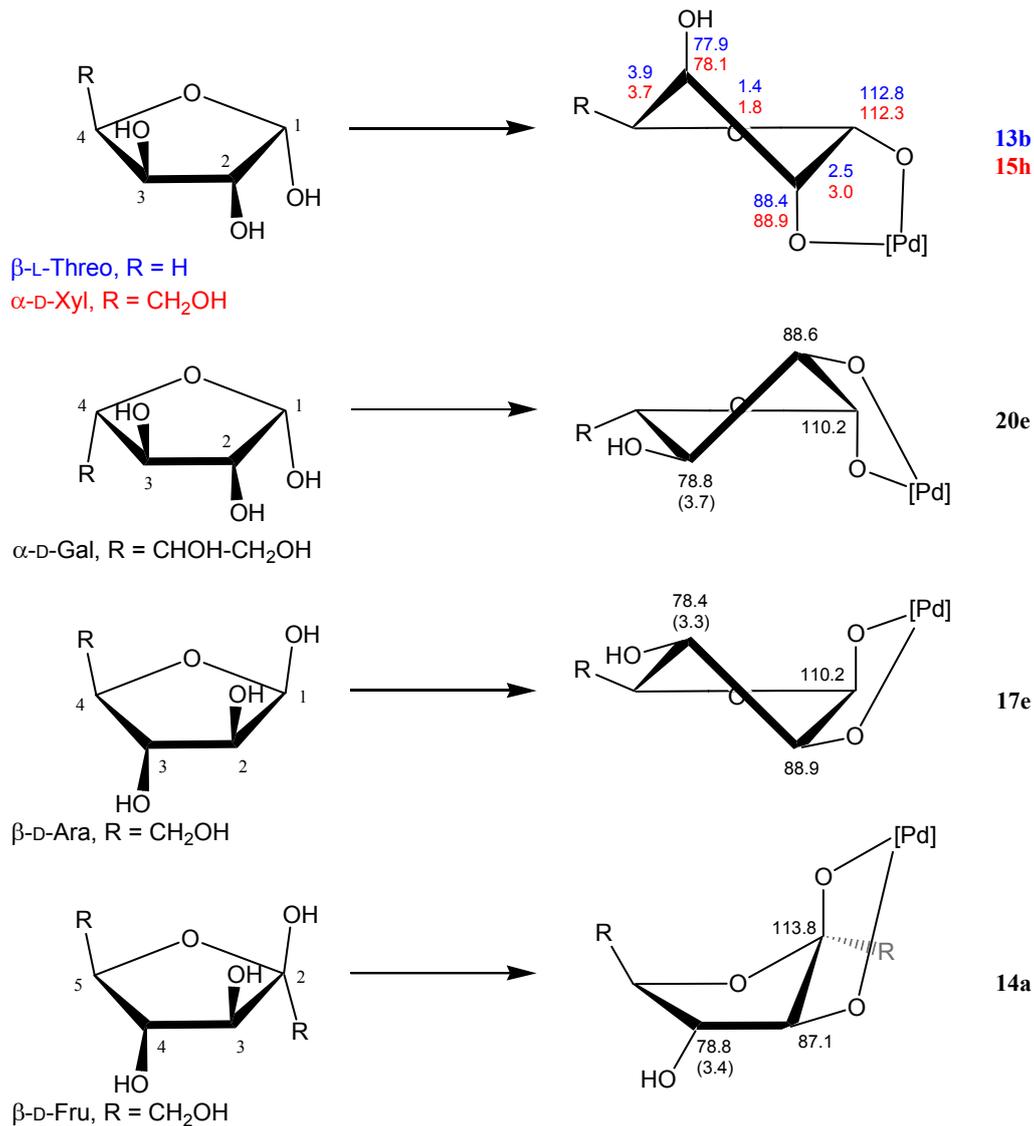


Abb. 3.1.2: Zusammenhang zwischen der Ringkonfiguration, -konformation und den ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen in 1,2-Diolato-koodinierten Furanosekomplexen. Chemische Verschiebung in ppm. In Klammern ist die relative chemische Verschiebung im Vergleich zum freien Zucker angegeben. In **13b** und **15h** bezeichnen die Werte zwischen zwei C-Atomen die ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten in Hz. [Pd] = Pd(*R,R*-chxn).

zeigt jedoch sehr ähnliche Werte für alle drei Komplexe. Besonders auffallend ist die einheitliche relative Verschiebung des C-Atoms C3 bzw. im Falle der Fructofuranose des C-Atoms C4 von ca. 3.5 ppm, welche auf eine pseudoäquatoriale Orientierung des benachbarten koordinierenden O-Atoms schließen lässt. Damit ist es möglich, auch bei nur teilweise bestimmbareren ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten die Furanosekonformation in **17e** und **20e** vorherzusagen. Höchstwahrscheinlich nimmt die β -D-Arabinofuranose bzw. α -D-Galactofuranose in **17e** und **20e** eine Konformation nahe ³T₂ bzw. ²T₃ an, in der die Furanosekonformation durch die pseudoäquatoriale Orientierung der exocyclischen Gruppe und durch den anomeren Effekt

stabilisiert werden kann. Für die β -D-Fructofuranose in **14a** hingegen ist eine Konformation nah an 2E günstiger, da so eine quasi äquatoriale Orientierung der exocyclischen Gruppe am anomeren C-Atom gewährleistet ist.

3.1.1.4 1,3-Koordination

Lange Zeit galt die 1,3-Koordination als ein eher seltener Koordinationsmodus von Palladium(II), der nur auftritt, wenn der entstehende Komplex entweder wie in [$\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Gal}f1,3;5,6\text{H}_{-4})$] durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird,^[54] oder wie im Falle der Koordination an Levoglucosan erzwungen ist.^[90] In dieser Arbeit konnte jedoch mehrfach gezeigt werden, dass die 1,3-Koordination gerade bei der Komplexbildung von Furanosen eine bedeutende Rolle spielt. So komplexieren alle untersuchten Aldosen in ihrer Furanose-Form stets bevorzugt über eine 1,3-Diolato-Koordination an Palladium(II).

Als kennzeichnend für eine 1,3-Diolato-Koordination hat sich herausgestellt, dass zum Unterschied zur 1,2-Diolato-Koordination die an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome nach Komplexbildung einen wesentlich geringeren CIS erfahren. In Abhängigkeit von der Koordination an den Pyranose- bzw. Furanosering oder einer 1,3-Koordination unter Einbeziehung der exocyclischen Gruppe werden unterschiedliche koordinationsinduzierte chemische Verschiebungen erhalten.

Für die Koordination von Palladium(II) an eine *cis*-1,3-diaxial-ständige Diolato-Gruppe des Pyranoseringes konnten nur im Fall des Komplexes **9c** die ${}^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen vollständig zugeordnet werden. Ein Vergleich zu den gefundenen relativen chemischen Verschiebungen bei 1,3-Diolato-Koordination an Levoglucosan^[90] zeigt jedoch auch hier leichte Hochfeldverschiebungen, die in beiden Komplexen in einem Bereich von 2.3–3.4 ppm liegen. Dies steht im Einklang mit der ebenfalls erhaltenen Hochfeldverschiebung des C-Atoms C1 in **18e** von 5.1 ppm.

Bei einer *cis*-1,3-pseudodiaxialen Diolato-Koordination an den Furanosering werden für die direkt an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome entweder noch geringere Hochfeldverschiebungen von 0.7–1.4 ppm oder leichte Tieffeldverschiebungen in einem Bereich von 0.5–3.5 ppm erhalten. Die Signallagen der unmittelbar benachbarten C-Atome sowie des verbrückenden C-Atoms können Verschiebungen von -1.1 – $(+5.7)$ ppm erfahren. Ein einfacher Zusammenhang zwischen der Konfiguration/Konformation der Furanose und der Größe der relativen Verschiebung lässt sich jedoch nicht erkennen. Auffällig ist allerdings die starke Tieffeldverschiebung des C-Atoms C4 sowohl im α -D-Arabinofuranose-Komplex (**17d**) als auch in beiden β -D-Galactofuranose-Komplexen (**20b**,

20d) von 5.1–5.7 ppm. Eine mögliche Ursache dafür könnte die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen O5 und O2 darstellen, die in allen drei Komplexen gegeben ist. Die Existenz einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung ist durch die Kristallstruktur des zu **20b** entsprechenden Komplexes mit Pd(en) belegt.^[54] Auch hier wird eine Tieffeldverschiebung des C-Atoms C4 von 4.8 ppm beobachtet. Erneute NMR-spektroskopische Untersuchungen der Pd(en)/D-Galactose-Komplexe zeigten, dass die Zuordnungen der ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der C-Atome C3 und C4 des Komplexes [$\{\text{Pd}(\text{en})\}_2(\beta\text{-D-Gal}\text{f}1,3;5,6\text{H-4})$] vertauscht sind. Damit ergeben sich relative chemische Verschiebungen von jeweils 1.7 ppm bzw. 4.8 ppm für C3 bzw. C4.

Wie die Abbildung 3.1.3 verdeutlicht, werden bei 1,3-Koordination an Furanosen mit gleicher bzw. gleicher relativer Konfiguration nicht durchweg ähnliche ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen der an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome bzw. des verbrückenden C-Atoms erhalten. Es ergibt sich, dass sich die Signallage von genau einem C-Atom um etwa 1 ppm unterscheidet. Im Falle der Komplexpaare **13g/15g** und **20d/17d** handelt es sich dabei um das C-Atom C2 bzw. C3. Als Ursache kann eine trotz Koordination vorhandene Flexibilität des Furanosering bei 1,3-Koordination angenommen werden, welche jedoch anhand von weiterführenden theoretischen Berechnungen belegt werden müsste. Die für die Koordination notwendige pseudodiaxiale Orientierung der 1,3-Diolato-Gruppe kann sowohl durch eine *twist*- als auch *envelope*-Konformation realisiert werden.

Durch die 1,3-Diolato-Koordination unter Einbeziehung der exocyclischen Gruppe wird ein entscheidender Zusammenhang zwischen der Orientierung der koordinierenden O-Atome und den CIS-Werten der direkt an diese bindenden C-Atome deutlich. Im Gegensatz zur 1,3-Koordination an den Pyranose- bzw. Furanosering ist durch Einbeziehung der exocyclischen Gruppe auch eine 1,3-Koordination an eine diäquatoriale Diolato-Gruppe möglich. Eine derartige Koordination, wie sie in **7c** und **10b** gefunden wird, führt zu Tieffeldverschiebungen der direkt bindenden C-Atome von ca. 4.9–6.9 ppm. Der CIS-Wert des C-Atoms C4 wird in beiden Komplexen durch die 1,2-Koordination an O2/O3 beeinflusst. Um zu aussagekräftigeren CIS-Werten des C-Atoms C4 zu gelangen, muss von den erhaltenen Werten ein Betrag von 1.8 ppm im Falle von **7c** bzw. von 2.9 ppm für den Komplex **10b** subtrahiert werden. Bei pseudodiaxial-ständiger Orientierung der 1,3-Diolato-Einheit wie im Falle von **15d** werden vergleichbare Werte wie bei Koordination an den Furanosering erhalten.

Verallgemeinert lässt sich damit postulieren, dass 1,3-Koordination an diaxial-ständige Diolato-Gruppen eine Hochfeldverschiebung der direkt bindenden C-Atome bewirkt, wohingegen bei diäquatorialer 1,3-Koordination Tieffeldverschiebungen von bis zu ca. 6.9 ppm auftreten. Auf dieser Grundlage sind die CIS-Werte bei pseudodiaxialer 1,3-Koordination an den Furanosering verständlich.

Unklar bleibt jedoch weiterhin die erhaltene Tieffeldverschiebung von 11.9 ppm des C-Atoms C1 im α -D-Fructofuranose-Komplex **14c**.

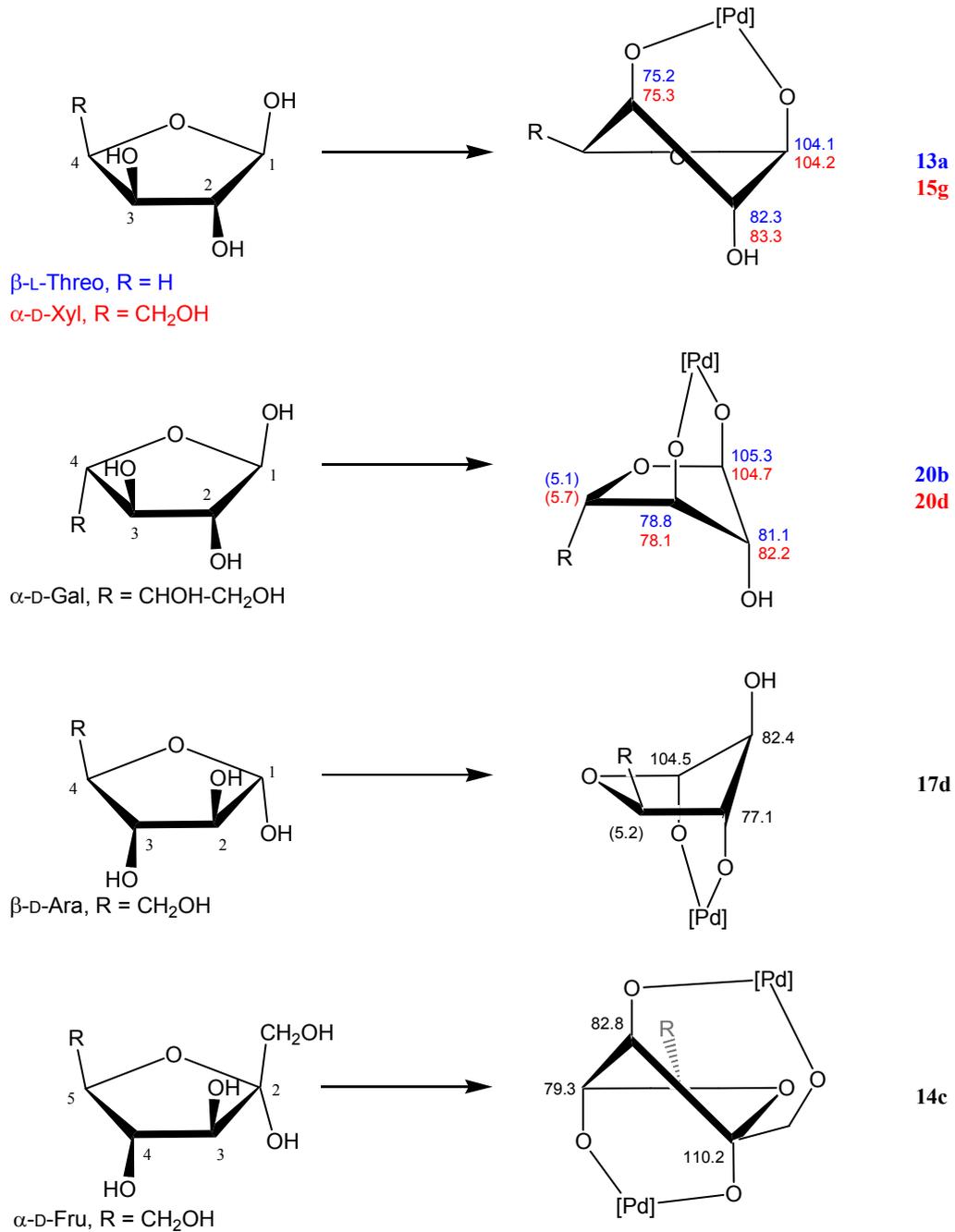


Abb. 3.1.3: Zusammenhang zwischen der Ringkonfiguration, -konformation und den ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen in 1,3-Diolato-koodinierten Furanosekomplexen. Chemische Verschiebung in ppm. In Klammern ist die relative chemische Verschiebung im Vergleich zum freien Zucker angegeben. [Pd] = Pd(*R,R*-chxn).

3.1.2 Komplexbildung in Abhängigkeit vom molaren Palladium:Aldose-Verhältnis

Die Variation des eingesetzten Reaktionsverhältnisses eröffnet gerade bei ungeschützten Monosachariden eine Reihe von neuartigen und unerwarteten Komplexierungen. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Pd(*R,R*-chxn)/Aldose-Komplexe und deren prozentualen Anteil in Lösung bei einem molaren Verhältnis von Palladium(II) zu Aldose von 3:1 und 1:1 ist in den Abbildungen 3.1.4–3.1.7 zusammengestellt. Es konnte nicht nur gezeigt werden, dass die bisherigen Ergebnisse zu Pd(en)/Aldose-Komplexen^[42, 54] in einem Überschuss von Palladium(II) teilweise korrigiert werden müssen, und die erhaltenen Komplexgemische komplizierter sind als bisher angenommen, sondern auch, dass durch Veränderung des molaren Reaktionsverhältnisses zu 1:1 eine Stabilisierung der Furanose-Konfiguration möglich ist. Auf Grund der Bildung von stabilen Komplexen in den verschiedensten Koordinationsmodi mit Pyranosen und Furanosen ist Palladium(II) in der Lage, die Isomeren- und Konformerernteilung des freien Monosaccharids drastisch zu verschieben und so Formen zugänglich zu machen, die ohne Komplexierung nur schwer oder gar nicht nachweisbar sind.

Erneute Untersuchungen der Pd(en)/Aldose-Komplexe belegen, dass mit beiden Palladium(II)-Reagenzien unter den gleichen Reaktionsbedingungen in der Regel identische Komplexspezies und -verteilungen erhalten werden. Umsetzungen mit D-Xylose zeigen jedoch einen für die Komplexcharakterisierung entscheidenden Unterschied beider Reagenzien (Abbildung 3.1.8). Während sich bei dreifachem Überschuss von [Pd(en)(OH)₂] auch verstärkt monometallierte Xylose-Komplexe bilden und so ein äußerst kompliziertes Gemisch aus mono- und dimetallierten Spezies erhalten wird, entstehen bei der entsprechenden Reaktion mit [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] ausschließlich dimetallierte D-Xylose-Komplexe. Eine Separierung von mono- und dimetallierten Xylose-Komplexen, die eine Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der einzelnen Spezies zur Folge hat, ist damit nur bei Umsetzungen mit [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] gegeben.

Wie die Abbildungen 3.1.4–3.1.7 verdeutlichen, stellen Pentosen stets Liganden mit der größten Variabilität dar. Dies ist zum einen auf die leichtere Pseudorotation des Pyranoserings von Pentosen (⁴C₁ ↔ ¹C₄) gegenüber des Pyranoserings von Hexosen zurückzuführen und zum anderen auf die vermehrte Bildung der Furanose-Konfiguration. Wahrscheinlich kann davon ausgegangen werden, dass in den meisten Fällen die äquatorial-ständige exocyclische Hydroxymethyl-Gruppe von Hexosen nicht nur das „Umklappen“ der Sesselkonformation verhindert, sondern auch den Pyranose- im Vergleich zum Furanosring so stark stabilisiert, dass letzterer eine energetisch zu ungünstige Form darstellt. So zeigt sich für die D-Idose,^[84] deren Pyranoseformen bei äquatorialer Orientierung der Hydroxymethyl-Gruppe durch drei (β-Form) bzw. vier (α-Anomer) axial-ständige Hydroxy-Gruppen destabilisiert werden, ein erhöhter Furanoseanteil in Lösung. Komplexierung von D-Idose bei

einem dreifachen Überschuss von Palladium(II) führen darüber hinaus zu einer weiteren Stabilisierung der Furanose-Formen.

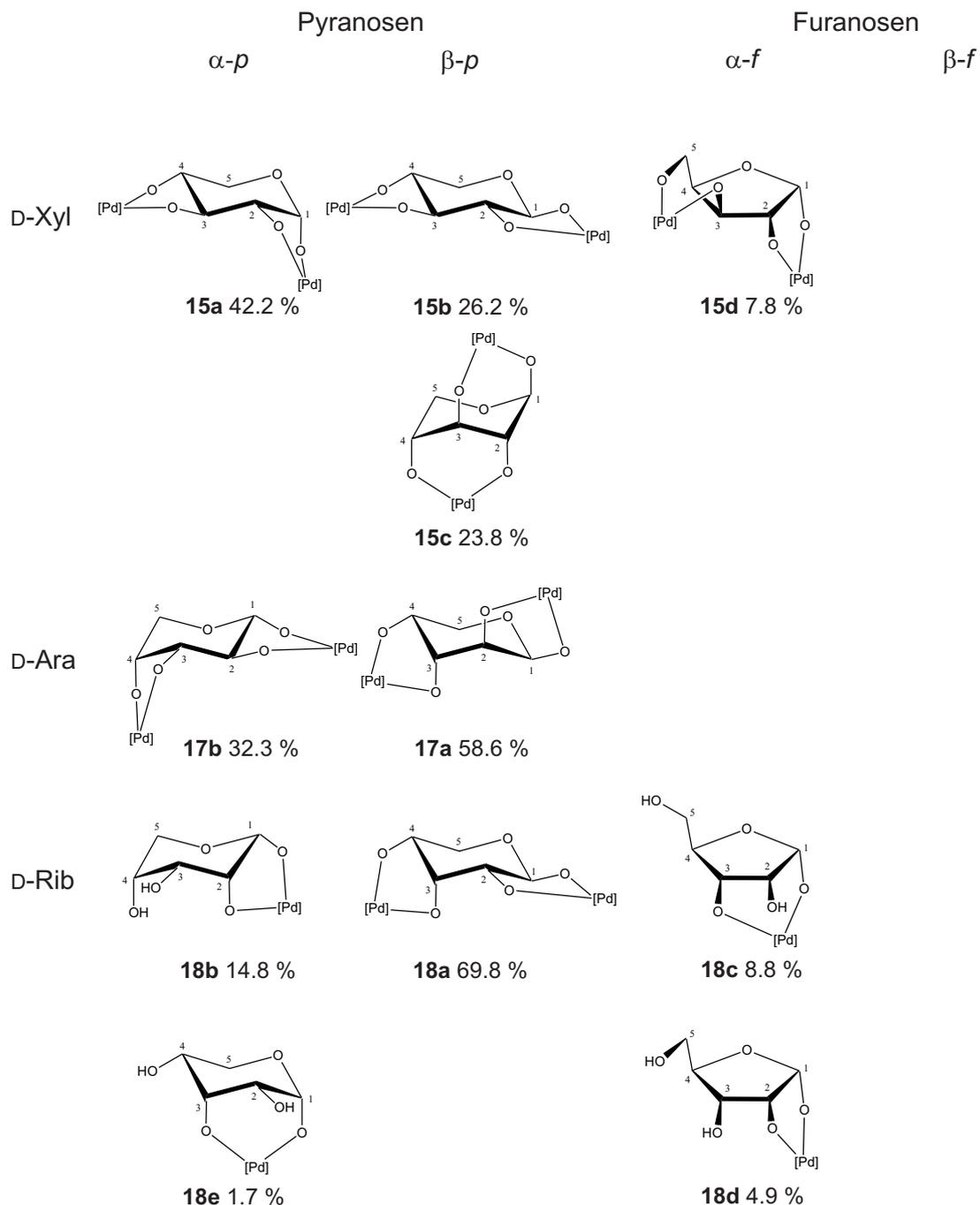


Abb. 3.1.4: Schematische Darstellung der erhaltenen Palladium(II)-Aldopentose-Komplexe bei Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OD})_2]$ und Aldopentose im molaren Verhältnis von 3:1.

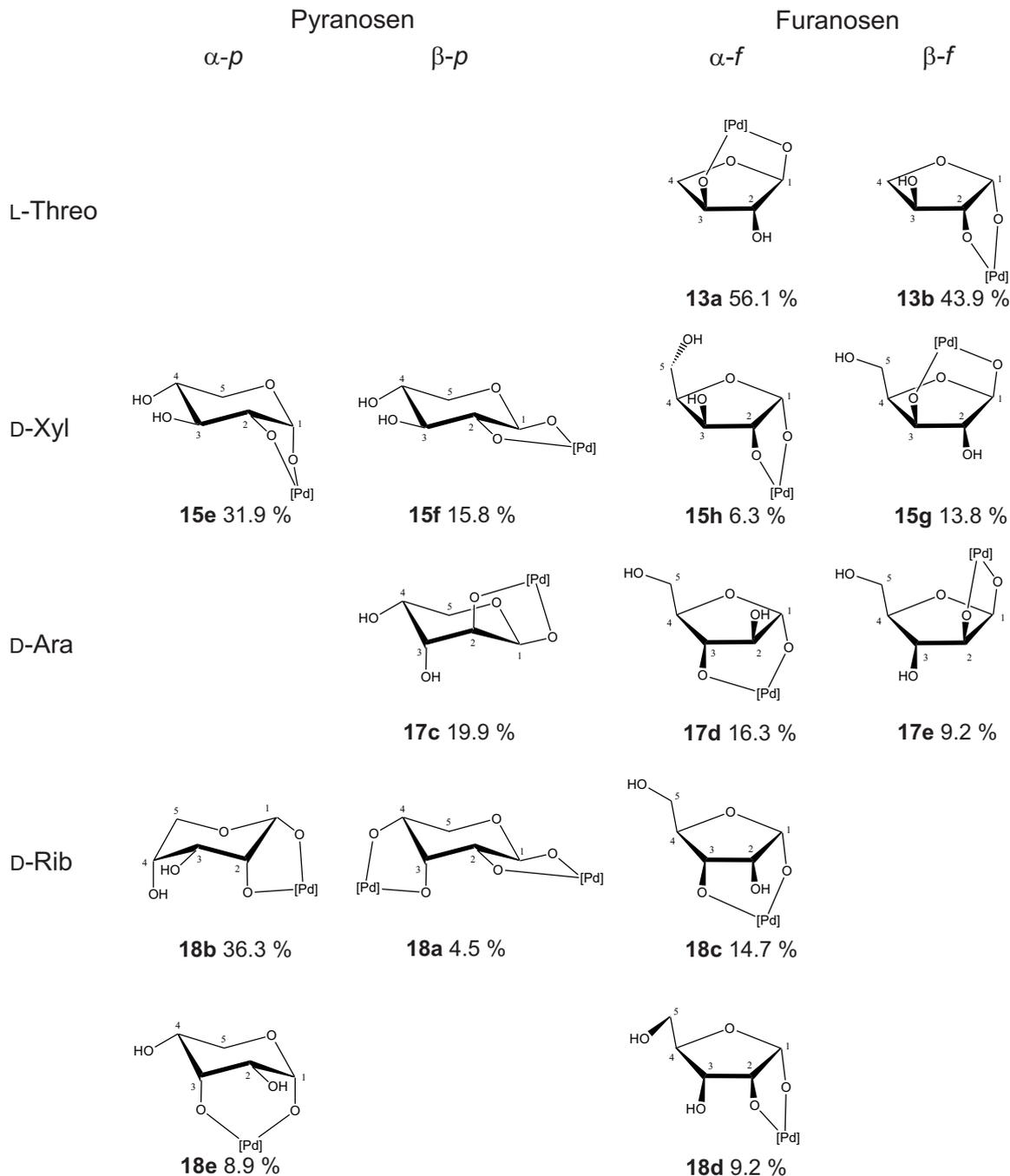


Abb. 3.1.5: Schematische Darstellung der erhaltenen Palladium(II)-Aldopentose- bzw. -L-Threose-Komplexe bei Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{OD})_2]$ und Aldopentose bzw. L-Threose im molaren Verhältnis von 1:1.

Komplexe der Enantiomeren von α - und β -Idofuranosen, den α - und β -Glucufuranosen, können jedoch aus den oben angegebenen Gründen nur mit einem jeweiligen Anteil von ca. 2.5 % bei stöchiometrischen Umsetzungen vermutet werden. Im Gegensatz dazu führt Komplexierung von D-Xylose zu mono- und dimetallierten Pyranose- und Furanose-Komplexen und stabilisiert, analog zu Umsetzungen von D-Idose, die für D-Xylose

ungewöhnliche 1C_4 -Konformation der β -D-Xylopyranose. Als Hauptspezies werden jedoch, sowohl mit D-Xylose als auch mit D-Glucose, α - und β -Pyranose-Komplexe in ihrer stabilen 4C_1 -Konformation erhalten. Dabei verändert sich das ursprüngliche Verhältnis von α - und β -Pyranose, und es überwiegt nach Komplexierung stets das α -Anomere. Eine Erklärung dafür liefert der durch die Deprotonierung der Lactol-Gruppe verstärkte anomere Effekt.^[101]

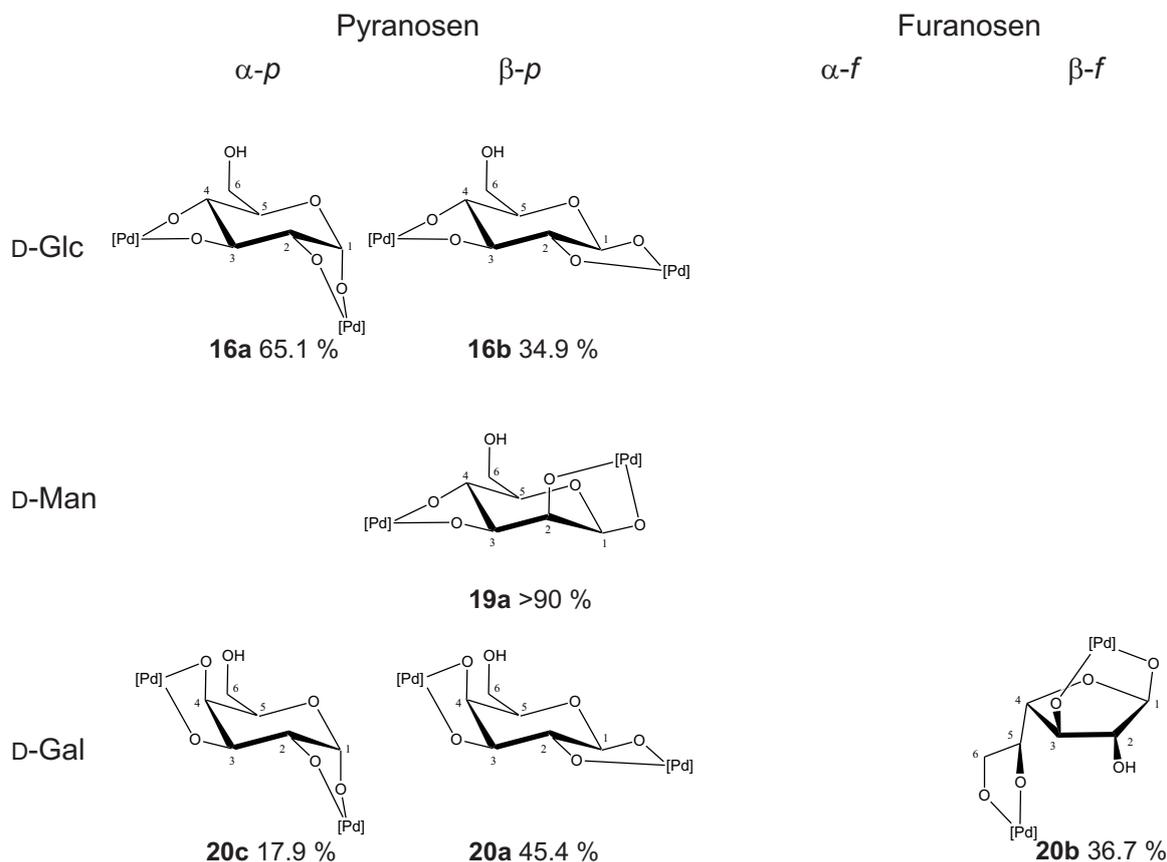


Abb. 3.1.6: Schematische Darstellung der erhaltenen Palladium(II)-Aldohexose-Komplexe bei Umsetzung von $[Pd(R,R\text{-chxn})(OD)_2]$ und Aldohexose im molaren Verhältnis von 3:1.

Es zeigt sich allerdings, dass die Anomerenverteilungen der Pyranose-Komplexe von Monosacchariden mit mindestens einer axial-ständigen Hydroxy-Gruppe an C2–C4 nur bedingt durch den verstärkten anomeren Effekt erklärbar sind. Vielmehr müssen zusätzlich die durch die Komplexierung veränderten sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Dies gilt insbesondere bei Dimetallierung und Pentose-Komplexen. So führen stöchiometrische Umsetzungen mit D-Galactose aufgrund des anomeren Effekts zu einer vermehrten Bildung des α -Pyranose- gegenüber dem β -Pyranose-Komplex, wohingegen bei Überschuss von Palladium(II) – wie in der freien D-Galactose – das β -Anomere klar bevorzugt ist. Demgegenüber wird der α -Arabinose-Komplex **17b** – mit identischer relativer Konformation zu **20a** – nur als Nebenprodukt gebildet. Der zu **20c** entsprechende β -Arabinopyranose-Komplex kann nicht nachgewiesen werden. Entgegen einer Stabilisierung der 1C_4 -

Konformation der freien β -D-Arabinopyranose durch den anomeren Effekt führt Palladium(II)-Koordination zur Bevorzugung der 4C_1 -Konformation. Höchstwahrscheinlich können damit die durch Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments auftretenden sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen bei äquatorialer Orientierung der O-Atome O2 und O3 vermieden werden. Die Stabilisierung ist so groß, dass sich das ursprüngliche Verhältnis von α - und β -D-Arabinopyranose umdreht und der β -D-Arabinopyranose-Komplex trotz zweier axial-ständiger O-Atome im Pyranosering deutlich überwiegt.

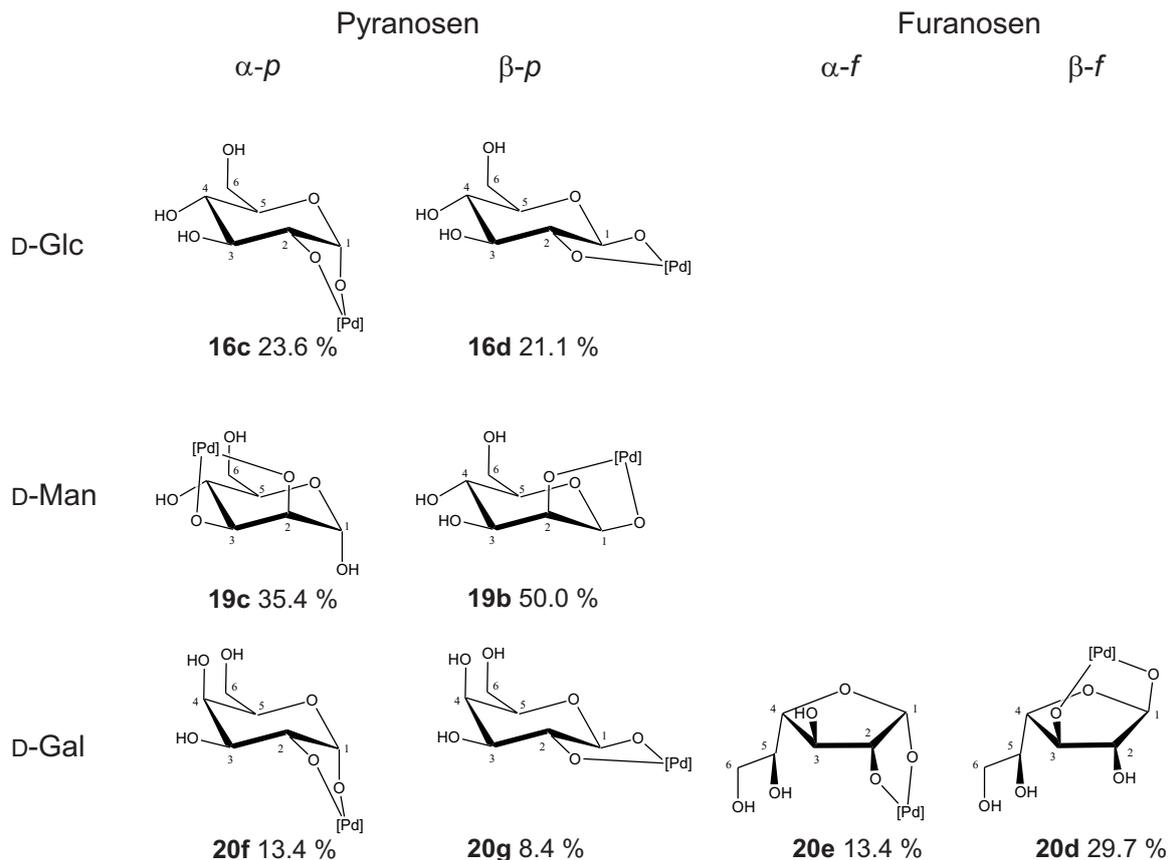


Abb. 3.1.7: Schematische Darstellung der erhaltenen Palladium(II)-Aldohexose-Komplexe bei Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OD})_2]$ und Aldohexose im molaren Verhältnis von 1:1.

Bei Pentosen mit einer axialen Hydroxy-Gruppe an C3 oder C4 scheint die Dimetallierung gegenüber einer Monometallierung bevorzugt zu sein. Dies gilt insbesondere dann, wenn O1/O2 zueinander *trans*-diäquatorial stehen. So gibt es keinen monometallierten Komplex der α -D-Arabetriopyranose und β -D-Ribopyranose.

Im Gegensatz dazu existiert für die α -D-Ribopyranose keine dimetallierte Spezies. Der in der Literatur beschriebene Komplex von $[\text{Pd}(\text{en})_2(\alpha\text{-D-Ribp}1,2;3,4\text{H}_{-4})]^{[54]}$ konnte durch erneute Untersuchungen nicht bestätigt werden. Vielmehr führen Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{en})(\text{OH})_2]$ mit D-Ribose zu den gleichen Komplex-Spezies, wie sie mit $[\text{Pd}(\text{R,R}\text{-chxn})(\text{OH})_2]$ erhalten werden. Als mögliche Ursache für die ausschließliche Mono-

metallierung der α -D-Ribopyranose können bei Dimetallierung auftretende ungünstige sterische und elektrostatische Wechselwirkungen der koordinierenden Pd(*R,R*-chxn)- bzw. Pd(en)-Fragmente und der axial-ständigen O-Atome des Pyranoserings angesehen werden. Während freie α -D-Ribopyranose in wässriger Lösung zu 41 % in der 4C_1 - und zu 59 % in der 1C_4 -Konformation vorliegt,^[102] wird eine 1,2-Diolato-Koordination von Palladium(II) nur an dem 1C_4 -Konformer gefunden. Es scheint, dass aufgrund der axialen Orientierung von O1/O3 des 4C_1 -Konformers eine mögliche 1,3-Diolato-Koordination die 1,2-Koordination an O1/O2 verhindert.

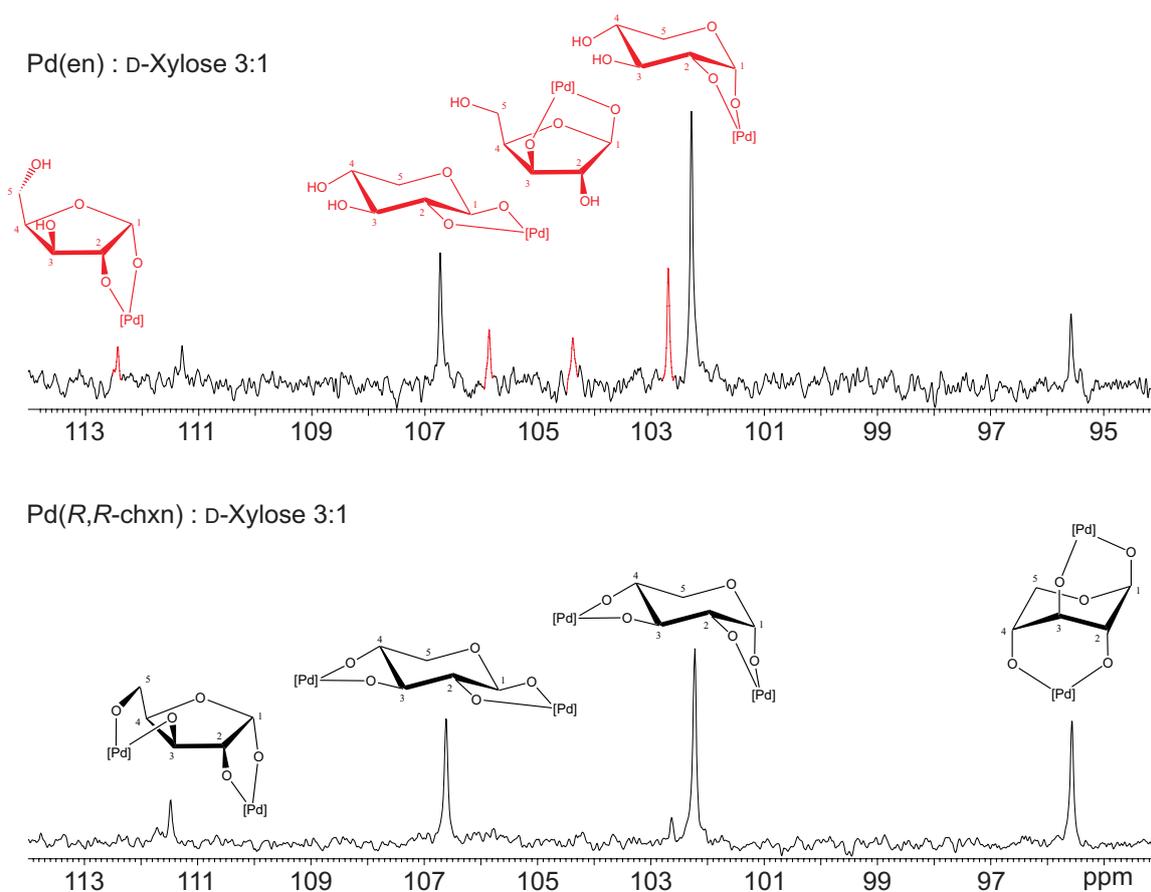


Abb. 3.1.8: Vergleich des C1-Bereichs der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{en})(\text{OD})_2]$ bzw. $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OD})_2]$ (je 0.5 M) mit D-Xylose im Molverhältnis 3:1.

Mannose zeigt als einzige in dieser Arbeit untersuchte Aldohexose keinen Hinweis auf die Bildung von Furanosekomplexen. Wie im Fall der D-Ribose, bei der nur die α -Furanose zur Komplexbildung befähigt ist, wäre eine Koordination von Palladium(II) nur an die β -D-Mannofuranose denkbar. Zum Unterschied zur α -D-Ribofuranose stehen jedoch sämtliche Hydroxygruppen des β -D-Mannofuranoserings *cis* zu C5. Dadurch kommt es nicht nur zu ungünstigen 1,2-*gauche* Wechselwirkungen zwischen O1/O2 und O2/O3, sondern zusätzlich auch zwischen O3/C5 und, je nach Furanosekonformation, zu 1,3-diaxialen Wechselwirkungen zwischen O1/C5 bzw. O2/C5. Eine Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments

verstärkt darüber hinaus vermutlich die auftretenden ungünstigen sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen und würde zu einem sehr instabilen Komplex führen. Gestützt wird diese Vermutung durch ergänzende Untersuchungen mit Lyxose – die zu Mannose homologe Pentose –, die ebenfalls keinen Beleg einer Lyxofuranose-Komplexbildung liefern konnten.

D-Fructose – das einzige in dieser Arbeit untersuchte Ketomonosaccharid – nimmt eine Sonderstellung ein. Während die Aldopentosen und -hexosen bei stöchiometrischen Umsetzungen stets ein kompliziertes Komplexgemisch ergeben, bildet sich bei einer 1:1-Umsetzung mit D-Fructose fast ausschließlich der β -D-Fructofuranose-Komplex **14a**. Darüber hinaus stellt im Unterschied zu den Aldofuranose-Komplexen nicht die 1,3-Diolato-Koordination den bevorzugten Koordinationsmodus an den Furanosering dar, sondern die 1,2-Diolato-Koordination. Ursachen dafür sind in den Besonderheiten der Ketose-Struktur zu suchen. Während die Bildung eines stabilen Komplexes mit α -D-Fructopyranose aufgrund der Konfiguration nicht erwartet werden kann, zeigen sich für den möglichen monometallierten Komplex der β -D-Fructopyranose (2C_5) Parallelen zur Komplexbildung von β -D-Arabinopyranose (1C_4) und α -D-Galactopyranose (4C_1) mit identischer Ringkonformation. So werden auch hier entweder keine bzw. im Fall von **20f** eine Komplexbildung mit einem geringen prozentualen Anteil erhalten. Koordination an O2/O3 der β -D-Fructopyranose führt darüber hinaus höchstwahrscheinlich zu ungünstigen sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen des koordinierenden Pd(*R,R*-chxn)-Fragments und der Hydroxymethyl-Gruppe, so dass ein monometallierter α -D-Fructopyranose-Komplex eine eher ungünstige Spezies darstellt.

Die bevorzugte Monometallierung über eine 1,2-Diolato-Koordination an den β -D-Fructofuranosering ist durch auftretende ungünstige 1,3-diaxiale Wechselwirkung zwischen O3/C6 bei 1,3-Diolato-Koordination an die α -D-Fructofuranose erklärbar. Damit ist es nicht verwunderlich, dass auch Untersuchungen der Ketodisaccharide Lactulose und Palatinose stets zur Komplexbildung an O2/O3 des β -D-Fructofuranoseteils führen.

3.2 Triolato-Koordination

Im Gegensatz zur ausgeprägten Komplexierungsvielfalt des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments an Kohlenhydrate und -derivate, führt die Triolato-Koordination des Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Fragments zu einer erhöhten Selektivität und damit zu einer eingeschränkten Komplexierungsmöglichkeit. Wie gezeigt werden konnte, wird bei Koordination an den Pyranosering nur 1 axialständiges O-Atom toleriert, so dass mit Ausnahme des Methyl-galactopyranosids die Umsetzungen der in dieser Arbeit untersuchten Methyl-glycopyranoside genau zu einem definierten Komplex mit Koordination an O2/O3/O4 führen. Eine mögliche Koordination über O3, O4 und O6, wie sie nur im Methyl-β-D-galactopyranosid-Komplex **32aOH** beobachtet wird, setzt höchstwahrscheinlich eine axiale Orientierung des O-Atoms O4 voraus. Für die leicht bevorzugte Bildung von **32aOH** gegenüber dem O2/O3/O4-koordinierten Komplex **32bOH** kann keine Erklärung gegeben werden.

Während es Hinweise dafür gibt, dass auch nach 1,2-Diolato-Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments an Methyl-glycopyranoside eine Konformationsänderung des Pyranoserings möglich ist, kann dies für die Triolato-Koordination des Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Fragments vollständig ausgeschlossen werden. So erhält man für die Pd(*R,R*-chxn)/Methyl-β-D-ribopyranosid-Komplexe **9a** und **9b** ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten, die nicht eindeutig auf das ⁴C₁-Konformer schließen lassen, sondern aus einem Gleichgewicht der ⁴C₁- und ¹C₄-Konformeren hervorgehen. Die ³J_{H1,H1}-, ³J_{H4,H5A}-, ³J_{H4,H5B}-Kopplungskonstanten des Triolato-Komplexes **29OH** hingegen zeigen nur die für eine ⁴C₁-Konformation typischen Werte.

Einen sehr interessanten Aspekt der in dieser Arbeit kristallin erhaltenen μ-O-verbrückten Dipalladium(II)-Komplexe stellen die gefundenen Pd-Pd-Abstände dar. Vergleicht man sie mit den aus vorangegangenen Arbeiten beobachteten Abständen in Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)/Inosit- und Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)/Polyol- bzw. Zuckersäure-Komplexen, so wird eine überraschende Feststellung gemacht (Tab. 3.2.1). Im unkoordinierten Ausgangsstoff sowie bei Koordination an den Pyranose- und Inositring wird ein sehr einheitlicher Pd-Pd-Abstand von etwa 3.63 Å gefunden. Bei Koordination an ein offenkettiges Polyol bzw. eine offenkettige Zuckersäure hingegen verkürzt sich der Abstand um ca. 0.4 Å. Eine Erklärung kann auch an dieser Stelle nicht gegeben werden.

Tab. 3.2.1: Vergleich der beobachteten Pd-Pd-Abstände in den in dieser Arbeit erhaltenen Kristallstrukturen mit den gefundenen Abständen in den Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Strukturen des *scyllo*- und *myo*-Inosits^[103] sowie des Dulcits und der Galactonsäure.^[42]

	Pd-Pd-Abstände (Å)
unkoordinierte Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Einheit	
26Cl · 4 H ₂ O	3.626(0)
26PF ₆ · 5 H ₂ O	3.586(1)
Koordination an Pyranose- und Inositring	
33(BF ₄) ₂ · 6 H ₂ O · C ₂ H ₅ OH	3.615(1), 3.643(1)
34PF ₆ · 5.25 H ₂ O	3.650(1), 3.640(1), 3.649(1), 3.636(1)
[{(C ₁₂ H ₂₈ N ₄)Pd ₂ } ₂ (<i>scyllo</i> -InsH ₋₆)]Cl ₂ · 6 H ₂ O	3.594(3)
[{(C ₁₂ H ₂₈ N ₄)Pd ₂ } ₂ (<i>myo</i> -InsH ₋₆)](PF ₆) ₂ · 11 H ₂ O	3.649(9), 3.646(9)
Koordination an offenkettige Polyole	
[(C ₁₂ H ₂₈ N ₄) ₂ Pd ₄ (DulcH ₋₆)] · 2 Cl · 16 H ₂ O	3.2373(5)
[(C ₁₂ H ₂₈ N ₄) ₂ Pd ₄ (Gal1AH ₋₆)] · 2 Cl · 16 H ₂ O	3.2186(6)

Abschließend ist festzuhalten, dass die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse dem Zusammentreffen einer Vielzahl von besonderen Voraussetzungen zu verdanken sind. So stellen Kohlenhydrate durch ihre hohe Anzahl zur Koordination befähigter funktioneller Gruppen und ihrer Möglichkeit zur Konfigurations- und Konformationsänderung Liganden mit einer außerordentlichen Flexibilität dar, die in der Lage sind auf vielfältigste Weise an ein Zentralatom zu koordinieren. Jedoch macht erst die Verwendung von Palladium(II) die zahlreichen Koordinationsmöglichkeiten sichtbar. Anders als zum Beispiel Silicium^[98] ist Palladium(II) in der Lage stabile und energetisch etwa gleichwertige Komplexe sowohl mit Furanosen als auch mit Pyranosen in den verschiedensten Bindungsmodi zu bilden. Aufgrund der nicht zu starken Inertheit von Palladium(II) stellt sich das Komplexgleichgewicht zudem schnell ein. Kohlenhydrat-Komplexe von Palladium(II) haben des Weiteren den Vorteil, dass sie aufgrund des Diamagnetismus des quadratisch-planar koordinierten d⁸-Zentralmetalls NMR-spektroskopisch gut untersuchbar sind. Darüber hinaus dient Palladium(II) zusätzlich durch die in Abhängigkeit des Bindungsmodus auftretenden charakteristischen CIS-Werte der ¹³C-NMR-Signale als „Sonde“ für die Koordination an ein bestimmtes Kohlenhydratisomer.

Die erhaltenen Ergebnisse stellen einen weiteren Schritt für das Verständnis der vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten von Kohlenhydraten dar und können auch aus pharmazeutischer und katalytischer Sicht von Bedeutung sein.

4 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der systematischen Untersuchung der Koordination von Palladium(II) an Kohlenhydrate und Kohlenhydratderivate. Dabei befasst sich der umfangreichste, erste Teil mit der Synthese und der Charakterisierung von Palladium(II)-cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-Komplexen, während im abschließenden zweiten Teil unter Zuhilfenahme des Reagenzes Dihydroxido- μ -hydroxido-1,3-bis{2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)-hydroxid, $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{-OH}$, die Komplexbildung von μ -O-verbrückten Dipalladium(II)-Kohlenhydrat-Komplexen untersucht wird. Die Charakterisierung der Komplexspezies in Lösung erfolgte durch 1D- und 2D-NMR-Techniken und wird, falls möglich, durch die erhaltenen Kristallstrukturanalysen bestätigt und ergänzt. Im Einzelnen sind folgende Ergebnisse erzielt worden:

Pd(R,R-chxn)-Komplexe

1. Die Darstellung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ ermöglicht den Zugang eines neuen Komplexbildungsreagenz für Kohlenhydrate und Kohlenhydratderivate. Absorption des Kohlendioxids der Luft führt zur Bildung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})_2]\text{CO}_3$ **1**, welches strukturell in $\mathbf{1} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ charakterisiert wurde.
2. Bei Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit den einfachen Polyolen Erythrit und D-Threit werden die Komplexe **2a–3c** erhalten, mit Koordination von Palladium(II) an O1/O2/O3/O4, O2/O3 bzw. O1/O2. Eine röntgenkristallographische Charakterisierung gelang sowohl für den dimetallierten Erythrit-Komplex in $\mathbf{2a} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ als auch erstmals für die Dimetallierung von Palladium(II) an D-Threit in $\mathbf{3a} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Komplex **4** des cyclischen Polyols Anhydroerythrit wurde kristallin als $\mathbf{4} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erhalten.
3. An Pyranosen und Furanosen bindet das Pd(*R,R*-chxn)-Fragment entweder über eine 1,2- oder 1,3-Diolato-Koordination. Die 1,2-Diolato-Koordination führt zu deutlichen Tieffeldverschiebungen der ^{13}C -NMR Signale der direkt an den koordinierenden O-Atomen bindenden C-Atome von 8.9 ± 2.2 ppm bzw. 12.7 ± 2.5 ppm im Fall einer Monometallierung des Pyranose- bzw. Furanoserings. Es wurde gezeigt, dass auch die der Koordinationsstelle benachbarten C-Atome eine Verschiebung ihrer ^{13}C -NMR Signallagen erfahren, deren Größe abhängig von der Art der Koordination (*cis*-, *trans*-1,2-Koordination), der Konfiguration und der Konformation des betrachteten Kohlenhydrats ist. Für die 1,3-Diolato-Koordination gelang die Ableitung eines Zusammenhangs zwischen den CIS-Werten der direkt bindenden C-Atome und der Konfiguration der koordinierenden O-Atome die besagt, dass Koordination an diaxial-ständige Diolato-Gruppen zu einer Hochfeldverschiebung von bis zu 5.1 ppm führt, wohingegen die Koordination an diäquatorial-ständige Diolato-Gruppen eine Tieffeldverschiebung von bis zu 6.9 ppm bewirkt.

4. Koordination an Methyl-glycopyranoside führt stets zu einem Komplexbereich der beiden monometallierten 1,2-Diolato-Komplexe mit Koordination an O2/O3 (**5a**, **6b**, **7b**, **8b**, **9a**, **10a**, **11b**) bzw. O3/O4 (**5b**, **6a**, **7a**, **8a**, **9b**, **10c**, **11a**). Darüber hinaus wurde bei den Methyl-hexopyranosiden Methyl- β -D-glucopyranosid und Methyl- α -D-mannopyranosid zusätzlich zur Koordination an O2/O3 auch eine 1,3-Diolato-Koordination an O4/O6 (**7c**, **10b**) nachgewiesen. In Lösung wird jeweils der Komplex mit *cis*-Diolato-Koordination verstärkt gebildet. Ist nur eine *trans*-1,2-Diolato-Koordination möglich, so wird die Koordination an den leicht acideren O-Atomen O2/O3 bevorzugt, es sei denn, die Koordination über O3/O4 kann durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungsbildung stabilisiert werden. Im Fall von Methyl- β -D-ribosepyranosid kommt es neben den oben erwähnten monometallierten Komplexen zur Koordination an den 1,3-diaxial-ständigen O-Atomen O2/O4 der 1C_4 -Konformation (**9c**). Röntgenkristallstrukturanalysen wurden für die Komplexe [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -D-Xylp2,3H $_2$)] (**5a** · 2.5 H $_2$ O), [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -D-Glcp-3,4H $_2$)] (**7a** · 9 H $_2$ O), [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -L-Arap2,3H $_2$)] (**8b** · 2 H $_2$ O), [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -D-Ribp2,4H $_2$)] (**9c** · 3 H $_2$ O) und [Pd(*R,R*-chxn)(Me- α -D-Manp2,3H $_2$)] (**10a** · 3 H $_2$ O) erhalten.

5. Umsetzungen mit Methyl- β -D-ribofuranosid führen ausschließlich zur Bildung von [Pd(*R,R*-chxn)(Me- β -D-Ribf2,3H $_2$)] **12**, welches kristallin als **12** · H $_2$ O erhalten wurde. Demgegenüber wird für die Tetrose L-Threose eine 1,3-Diolato-Koordination (**13a**) und eine 1,2-Diolato-Koordination (**13b**) an den Furanosering beobachtet. Die Kristallstruktur **13a** · 2 H $_2$ O stellt nicht nur die erste röntgenkristallographische Charakterisierung der Threose dar, sondern die erste kristallographische Charakterisierung einer Tetrose überhaupt.

6. Die Bildung von Pd(*R,R*-chxn)/Fructose-Komplexen ist stark vom eingesetzten molaren Reaktionsverhältnis abhängig. Auf der Grundlage der ${}^{13}C$ - und 1H -NMR-chemischen Verschiebungen, ${}^3J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten, der Verwendung von 1- ${}^{13}C$ -markierter D-Fructose und DIS-Messungen wurden hinreichende Aussagen über die Konformation der gebildeten Komplexe **14a**–**14c** gewonnen. Bei stöchiometrischen Umsetzungen kommt es zur Stabilisierung der β -D-Fructofuranose-Form in **14a**, jedoch zum Unterschied zu den Aldofuranose-Komplexen zu einer Bevorzugung der 1,2-Diolato-Koordination. Überschuss von Palladium(II) hingegen führt zur Bildung des dimetallierten β -D-Fructopyranose-Komplexes **14b** und des doppelt 1,3-Diolato-kordinierten α -D-Fructofuranose-Komplexes **14c**.

7. Komplexierung von Aldopentosen und -hexosen in Abhängigkeit des molaren Reaktionsverhältnisses von Palladium(II):Aldose verschiebt teilweise drastisch die Isomeren- und Konformerernteilung. Während bei einem Überschuss von Palladium(II) mit D-Mannose zu über 90 % der dimetallierte 1,2-Diolato-Komplex der β -D-Mannopyranose **19a** erhalten wird und sich bei Umsetzungen mit D-Glucose und D-Arabinose jeweils nur Komplexe der α - und β -dimetallierten Pyranosespezies (**16a/b**, **17a/b**) bilden, entstehen mit D-Xylose, D-Ribose

und D-Galactose kompliziertere Komplexmischungen. So erhält man für D-Xylose und D-Galactose neben der Bildung der dimetallierten 1,2-Diolato-koordinierten Pyranosekomplexe **15a/b** und **20a/c** auch die doppelmetallierten Furanosekomplexe **15d** und **20b**, sowie im Fall der Xylose den dimetallierten 1,3-Diolato-Komplex **15c** der β -D-Xylopyranose in 1C_4 -Konformation. D-Ribose zeigt als einzige untersuchte Aldose bei einem Überschuss von Palladium(II) eine vermehrte Bildung von monometallierten Komplexen. Die Variation des molaren Reaktionsverhältnisses führt hier stets zu den gleichen Komplexspezies mit lediglich verschiedener prozentualer Verteilung. Neben dem dimetallierten 1,2-Diolato-koordinierten β -D-Ribopyranosekomplex **18a** werden die monometallierten 1,2- und 1,3-Diolato-koordinierten α -D-Ribopyranosekomplexe **18b** (1C_4) und **18e** (4C_1), sowie die beiden α -D-Ribofuranosekomplexe **18c** und **18d** mit 1,3- bzw. 1,2-Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments erhalten. Stöchiometrische Umsetzungen aller anderen untersuchten Aldosen führen zu neuartigen monometallierten Komplexmischungen. Nur im Fall von D-Glucose und D-Mannose wird neben den monometallierten Pyranosekomplexen **16c/d** bzw. **19b/c** eine vernachlässigbare bzw. keine Bildung von Furanosekomplexen beobachtet. Die Koordination über O2/O3 an den α -D-Mannopyranosering in **19c** wurde durch Verwendung von D-(1- ${}^{13}C$)-Mannose eindeutig abgesichert. Auch mit D-Xylose und D-Arabinose stellen die Hauptspezies die monometallierten 1,2-Diolato-koordinierten Pyranosekomplexe **15e/f** und **17c** dar, jedoch sind die 1,3- und 1,2-Diolato-koordinierten Furanosekomplexe **15g/h** und **17d/e** stark angereichert. Bei Umsetzungen mit D-Galactose werden die Furanosekomplexe verstärkt gebildet, wobei der 1,3-Diolato-Komplex **20d** deutlich gegenüber dem 1,2-Diolato-Furanosekomplex **20e** überwiegt. Die monometallierten 1,2-Diolato-koordinierten Pyranosekomplexe **20g/f** stellen nur Nebenprodukte dar. Röntgenkristallstrukturen wurden für die Komplexe [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Xylp1,2H $_{-2}$)] · H $_2$ O (**15e** · H $_2$ O), [{Pd(*R,R*-chxn)} $_2$ (β -D-Arap1,2;3,4H $_{-4}$)] · 10 H $_2$ O (**17a** · 10 H $_2$ O) und [Pd(*R,R*-chxn)(α -D-Ribp1,2H $_{-2}$)] · 2.25 H $_2$ O (**18b** · 2.25 H $_2$ O) erhalten.

8. Koordination des Pd(*R,R*-chxn)-Fragments an die Disaccharide α,α -Trehalose, Methyl- β -lactopyranosid, Saccharose, Lactulose und Palatinose erfolgt über die gleichen Regeln, die für Methyl-glycopyranoside und D-Fructose aufgezeigt werden konnten. So beobachtet man eine Koordination an die Glucopyranosid- und Galactopyranosideinheit stets bevorzugt über O3/O4 (**21a**, **22a**, **23**, **24b**, **25b**), statt über die O-Atome O2/O3 (**21b**, **22b**, **25c**). Lactulose und Palatinose zeigen zudem, dass die Koordination von Palladium(II) nicht nur begünstigt an den Fructoseteil erfolgt, sondern stets über eine 1,2-Diolato-Koordination (**24a**, **25a**).

Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Komplexe

9. Die Röntgenstrukturen **26**Cl · 4 H₂O und **26**PF₆ · 5 H₂O belegen erstmals die Verbrückung der Palladiumatome im Dihydroxido-μ-hydroxido-1,3-bis{2'-N,N-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)-kation [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(μ-OH)(OH)₂]⁺ **26** über eine μ-Hydroxidogruppe, statt wie bisher angenommen über eine μ-Oxido-Gruppe.

10. Untersuchungen von Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)/Methyl-glycopyranosid-Komplexen zeigten, dass bei Koordination des Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Fragments an den Pyranosering nur maximal 1 axial-ständiges O-Atom toleriert wird. Umsetzungen führen damit, auch in Fällen einer möglichen Konformationsänderung des Pyranoserings, zu jeweils einem definierten Komplex mit Koordination an O2/O3/O4 (**27**OH–**31**OH, **32b**OH). Nur im Fall des Methyl-β-D-galactopyranosids wird neben **32b**OH auch eine Komplexbildung unter Einbeziehung der exocyclischen Hydroxymethyl-Gruppe in **32a**OH beobachtet.

11. Für die CIS-Werte im ¹³C-NMR-Spektrum ließen sich folgende Regeln ableiten: Bei einer all-äquatorialen Orientierung der koordinierenden O-Atome erfährt das an das verbrückende O-Atom bindende C-Atom eine Tieffeldverschiebung von 22.2±1.9 ppm, die an den endständigen O-Atomen bindenden C-Atome werden um 6.7±1.5 ppm tieffeldverschoben. Koordination über ein endständiges axiales und äquatoriales O-Atom sowie äquatoriales verbrückendes O-Atom führt zu CIS-Werte von jeweils 10.6±0.3 ppm, 8.4±0.3 ppm und 18.2±1.7 ppm. Handelt es sich um eine Koordination mit axial-ständigem verbrückenden O-Atom und äquatorialen endständigen O-Atomen, so werden Tieffeldverschiebungen von je 27.1 ppm, 5.2 ppm und 3.4 ppm erhalten.

12. Umsetzungen wässriger Lösungen von **26**OH mit den Disacchariden α,α-Trehalose und Saccharose führen stets zur Koordination des Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)-Fragments an O2/O3/O4 des Glucopyranosidrings. Für den dimetallierten α,α-Trehalose-Komplex **33**(OH)₂ und monometallierten Saccharose-Komplex **34**OH gelang neben der NMR-spektroskopischen auch die röntgenkristallographische Charakterisierung durch den Erhalt der Kristallstrukturen **33**(BF₄)₂ · 6 H₂O · C₂H₅OH und **34**PF₆ · 5.25 H₂O.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchungen zur Koordination von Palladium(II) an Kohlenhydrate und Kohlenhydratderivate erweitern grundlegend die Kenntnisse der Koordinationschemie auf diesem Gebiet. Dabei erweist sich Palladium(II) in besonderem Maße als ein Zentralatom, das in der Lage ist, die Isomeren- und Konformerensverteilung von Monosacchariden drastisch zu verschieben und so Formen zugänglich zu machen, die ohne Komplexbildung nur schwer oder gar nicht nachweisbar sind. Palladium(II) ermöglicht nicht nur stabile Komplexe sowohl mit Pyranosen als auch mit Furanosen in den verschiedensten Bindungsmodi aufzubauen, sondern dient darüber hinaus, durch die in

Abhängigkeit des jeweiligen Bindungsmodus auftretenden charakteristischen CIS-Werte der ^{13}C -NMR-Signale, als „Sonde“ für die Koordination an ein bestimmtes Kohlenhydratisomer.

Die erhaltenen Ergebnisse stellen einen weiteren Schritt für das Verständnis der vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten von Kohlenhydraten dar und können auch aus pharmazeutischer und katalytischer Sicht von Bedeutung sein.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Analytik

Die Reaktionen erfolgten, falls nicht anders vermerkt, überwiegend an Luftatmosphäre und unter Eiskühlung. Eine Ausnahme stellt lediglich die Herstellung der Ausgangsstoffe $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ und $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ dar, die teilweise vollständig unter Stickstoffatmosphäre und unter Verwendung der Schlenktechnik hergestellt werden. Verwendete entgaste Lösungsmittel wurden durch 30-minütiges Durchleiten von Stickstoff und anschließendem dreimaligen Sekurieren des Schlenkkolbens mit Stickstoff dargestellt.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen erfolgten im Mikroanalytischen Laboratorium des Departments Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität unter Verwendung eines *Vario EL* der Firma Elementar für die C/H/N-Analysen. Die Cl-Bestimmung wurde über den Aufschluss nach *Schöniger* und anschließender potentiometrischer Titration mit AgNO_3 durchgeführt.

Massenspektrometrie

Die FAB-Massenspektren wurden mit einem *JMS 700* der Firma Jeol aufgenommen, unter Verwendung von *m*-Nitrobenzylalkohol als Probenmatrix.

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit den Geräten *Eclipse 270* (270 MHz), *Eclipse 400* (400 MHz), *EX 400* (400 MHz), *Eclipse 500* (500 MHz) der Firma Jeol und *AMX 600* (600 MHz) der Firma Bruker bei einer Messtemperatur von 25 °C. Die Messung der 2D-NMR-Spektren wurde unter Verwendung der Gradiententechnik ausschließlich an den Geräten *EX 400* und *Eclipse 500* bei Konzentrationen von 0.5 M für die $\text{Pd}(\text{R,R-chxn})$ -Komplexe bzw. 0.3 M für die $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)]$ -Komplexe durchgeführt.

Die chemische Verschiebung δ ist in ppm angegeben. Als Referenz dient in den ^1H -NMR-Spektren das Restprotonensignal (D_2O $\delta = 4.80$ ppm). In den ^{13}C -NMR-Spektren bezieht sich die chemische Verschiebung falls möglich auf die Lösungsmittelsignale (CDCl_3 $\delta = 77.23$, DMSO-d_6 $\delta = 39.51$). Für das Lösungsmittel H_2O wurde den Messungen als Referenz eine Kapillare mit C_6D_6 ($\delta = 128.0$ ppm) zugefügt. Im Falle von D_2O beziehen sich die ^{13}C -NMR-Messungen, wenn nicht anders angegeben, auf einen externen TMS-Standard. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit den Programmen DELTA^[104] und

NUTS.^[105] Die angegebenen Prozentangaben der gebildeten Komplexe basieren auf den Signalintegrationen in den gemessenen ¹H-NMR-Spektren.

DIS-Messung

Das in der Literatur^[56] beschriebene Experiment zur Bestimmung des DIS-Wertes erfolgte leicht abgeändert. Für die Probenvorbereitung wurden die Reaktionen mit 1 M [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂]- bzw. [Pd(*R,R*-chxn)(OD)₂]-Lösungen angesetzt. Zur simultanen Messung beider Lösungen wurde die wässrige Reaktionslösung in eine Kapillare von 2.0 mm Durchmesser eingeschmolzen und diese in ein Standard-NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5.0 mm gegeben, in dem sich die deuteriumhaltige Lösung befand.

Röntgenstrukturanalyse

Nach polarisationsoptischer Prüfung wurden die Kristalle mit Lithelen[®]-Schliff fett (Tief-temperaturmessung) bzw. Zweikomponentenkleber (Raumtemperaturmessung) an einem Glasfaden befestigt. Die röntgenkristallographischen Messungen erfolgten an einem Kappa-CCD-Diffraktometer mit Drehanode (Nonius) oder IPDS-Flächendetektor (Stoe) mit einer Mo-K_α-Strahlung (Graphit-Monochromator) von $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Die Temperaturregelung wurde dabei durch einen kalten Stickstoffstrom realisiert.

Die anschließenden Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden unter Verwendung der Programme SHELXS-97^[106] und SIR97.^[107] Durch Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97^[108]) wurden die Strukturen mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert.

Für die Berechnungen der Atomabständen und Bindungswinkeln diente das Programm PLATON.^[109] Zur graphischen Darstellung der Kristallstrukturen wurden die Programme DIAMOND,^[110] ORTEP^[111] und SCHAKAL^[112] verwendet. Weitere Einzelheiten der durchgeführten Kristallstrukturbestimmungen sind in den Tabellen 6.1.1–6.1.9 gegeben. Die dort zusammengefassten Güterwerte sind definiert als:

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

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

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

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

Der Wichtungsfaktor w ist dabei definiert als:

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

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

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

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

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

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

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

5.2 Ausgangsstoffe und Bezugsquellen von Chemikalien

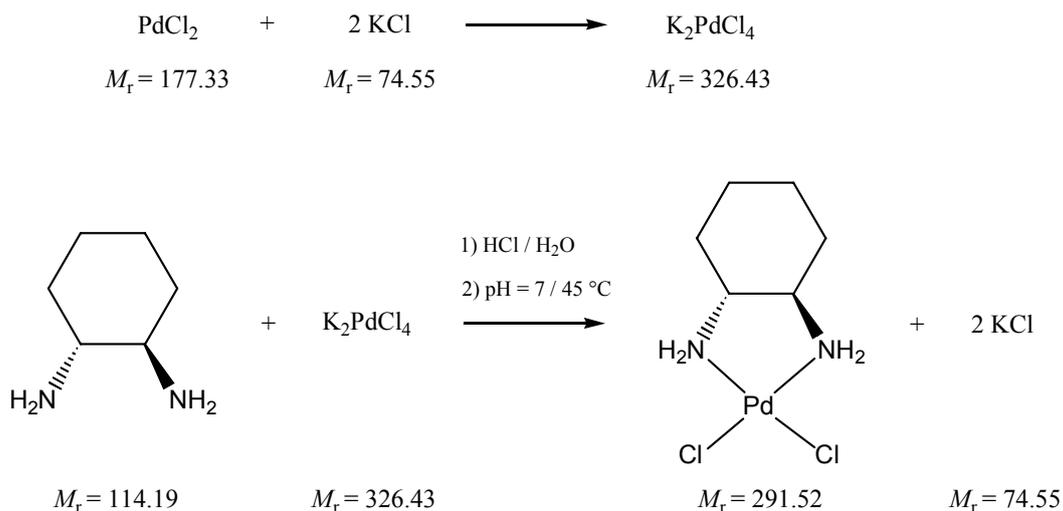
Die verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel wurden überwiegend handelsüblich von den Firmen Fluka, Sigma-Aldrich, Merck, Glycon, Deutero und Omicron bezogen. Als Palladium(II)-Ausgangsstoff diente PdCl₂ der Firma ABCR. Das Disaccharid Palatinose wurde von der Firma Südzucker zur Verfügung gestellt. Im Einzelnen sind folgende Chemikalien verwendet worden.

- Aceton, puriss. p. a. ≥ 99.5 % (Fluka)
- Acetonitril, p. a. (Merck)
- Anhydroerythrit^[113]
- D-Arabinose, > 99 % HPLC (Fluka)
- Benzonitril, purum ≥ 98 % (Fluka)
- Chloroform, purum ≥ 99 % (Fluka)
- Calciumchlorid, ≥ 97 % (Fluka)
- Deuteriumoxid, 99.9 % (Deutero)
- 2-N, N-Dimethylamino-ethylamin, > 98 % (Fluka)
- (1R,2R)-Diaminocyclohexan, > 98 % HPLC (Fluka)
- 1,3-Dibrompropan, 99 % (Fluka)
- Dichlormethan, ≥ 99.5 % (Fluka)
- DMSO-d₆, ≥ 99.8 (Merck)
- Erythritol, > 99 % HPLC (Fluka)
- Ethanol, vergällt mit 1 L Petrolether auf 100 L Ethanol ≥ 98.8 % (BfB)
- Ethylendiamin, puriss. p. a. ≥ 99.5 % (Fluka)
- Formaldehyd, 37 %ige Lösung in Wasser
- D-Fructose, > 99 % HPLC (Fluka)
- D-[1-¹³C]-Fructose, (Omicron)
- D-Galactose, > 99.5 % HPLC (Fluka)
- D-Glucose-Monohydrat, > 99 % HPLC (Fluka)
- D-Idose, 0.1065 M wässrige Lösung (Omicron)
- Kaliumchlorid, wasserfrei (Fluka)
- Lactulose, > 98 % HPLC (Fluka)
- D-Lyxose, $> 99\%$ (Fluka)
- Lithiumchlorid wasserfrei, p. a. (Fluka)
- D-Mannose, > 99 % HPLC (Fluka)
- D-[1-¹³C]-Mannose, (Omicron)
- Methyl- β -D-arabinopyranosid, > 99 % HPLC (Fluka)
- Methyl- β -L-arabinopyranosid, > 99 % HPLC (Fluka)
- Methyl- β -D-galactopyranosid, > 98 % HPLC (Fluka)

Methyl- α -D-glucopyranosid \cdot 0.5 H₂O, > 99 % HPLC (Fluka)
Methyl- β -D-glucopyranosid \cdot 0.5 H₂O, > 99 % HPLC (Fluka)
Methyl- β -lactopyranosid, (Sigma)
Methyl- α -D-mannopyranosid, > 99 % HPLC (Fluka)
Methyl- β -D-ribosepyranosid, > 99 % HPLC (Fluka)
Methyl- β -D-ribofuranosid, (Sigma)
Methyl- β -D-xylopyranosid, > 99 % HPLC (Fluka)
Natriumhexafluorophosphat, > 98 % HPLC (Aldrich)
Natriumtetrafluoroborat, > 98 % HPLC (Aldrich)
Natriumnitrat, (Merck)
Natriumhydroxid, purum p. a. \geq 98 % (Fluka)
Palatinose, (Südzucker)
Palladium(II)-chlorid, > 99.9 % (ABCR)
2-Propanol, \geq 99.7 % (Biesterfeld-Graën)
D-Ribose, > 99 % HPLC (Fluka)
Saccharose, > 99 % HPLC (Fluka)
Salzsäure (rauchend), reinst 37 % (Biesterfeld-Graën)
Silber(I)-oxid, purum p. a. > 99 % (Fluka)
D-Threitol, > 99 % HPLC (Fluka)
L-Threose, (ICN Biomedicals/Sigma)
 α,α -Trehalose Dihydrat, > 99 % HPLC (Fluka)
Wasser, entionisiert (Hausanlage)
D-Xylose, > 99 % HPLC (Fluka)

5.3 Herstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen

5.3.1 Dichlorido-cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-palladium(II), [Pd(*R,R*-chxn)Cl₂]



Literatur: J.-Y. Kim, *Arch. Pharm. Res.* **1992**, *15*, 336–342.

Durchführung:

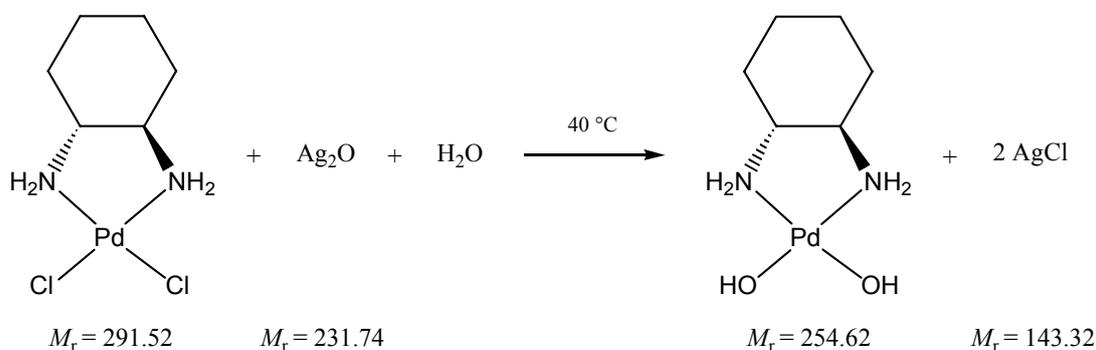
Zu einer Suspension von 5.00 g (28.2 mmol) PdCl₂ in 50 mL Wasser werden bei 45 °C 4.20 g (56.4 mmol) KCl zugegeben und für ca. 10 Minuten gerührt, bis sich eine braune Lösung von K₂PdCl₄ gebildet hat. Hierzu wird unter Rühren eine Lösung von 3.22 g (28.2 mmol) Cyclohexan-1*R*,2*R*-diamin in einer Mischung aus 5 mL konzentrierter Salzsäure (37 %ig) und 95 mL Wasser langsam zugegeben. Das erhaltene Gemisch mit einem pH-Wert von ca. 0.7 lässt man für eine Stunde bei 45 °C rühren. Im Anschluss wird so lange 1 M Natronlauge langsam hinzugegeben, bis der pH-Wert knapp unter sieben liegt. Der pH-Wert der dabei erhaltenen – vom ausfallenden gelben [Pd(*R,R*-chxn)Cl₂] – Suspension wird noch für etwa eine Stunde kontrolliert und bei Überschreitung von pH = 7 verdünnte Salzsäure zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden bei 45 °C lässt man die Suspension abkühlen und filtriert den gelben Feststoff anschließend über eine G4-Fritte ab. Der Feststoff wird fünfmal mit je 30 mL Wasser gewaschen und über CaCl₂ im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 7.81 g (26.8 mmol), 95 % der Theorie.

Analytik:EA: $C_6H_{14}Cl_2N_2Pd$ (291.52 g/mol).

ber.: C 24.72 %, H 4.84 %, N 9.61 %, Cl 24.32 %.

gef.: C 24.64 %, H 4.78 %, N 9.57 %, Cl 24.20 %.

 ^{13}C -NMR: (100 MHz, DMSO- d_6 , Nr.: 10ARE17/2003) $\delta = 23.7$ (2C, γ -CH $_2$), 32.2 (2C, β -CH $_2$), 61.0 (2C, α -CH $_2$).**5.3.2 Dihydroxido-(1*R*,2*R*)-diaminocyclohexan-palladium(II),
[Pd(*R,R*-chxn)(OH) $_2$] 0.3 M/[Pd(*R,R*-chxn)(OD) $_2$] 0.5 M****Durchführung:***[Pd(*R,R*-chxn)(OH) $_2$] 0.3 M*

4.37 g (15.0 mmol) Dichlorido-cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-palladium(II) und 3.62 g (15.6 mmol) Silber(I)-oxid werden in einem 100-mL-Schlenkkolben unter Schutzgas und Lichtausschluß vorgelegt. Man gibt 50 mL entgastes Wasser dazu und lässt die Suspension bei 40 °C 2 Stunden rühren. Dabei sollte nach einer halben Stunde Reaktionszeit nur noch leicht gerührt und der Kolben gelegentlich geschwenkt werden. Im Anschluss lässt man Abkühlen und filtriert die Suspension über eine Schlenkfritte (G4) unter Schutzgas ab. Man erhält eine gelbe, klare, wässrige Lösung von Cyclohexan-(1*R*,2*R*)-diamin-dihydroxido-palladium(II), die unter Schutzgas bei 4 °C mehrere Monate haltbar ist.

*[Pd(*R,R*-chxn)(OD) $_2$] 0.5 M*

Die Darstellung von [Pd(*R,R*-chxn)(OD) $_2$] erfolgt analog der oben beschriebenen Darstellung von [Pd(*R,R*-chxn)(OH) $_2$] unter Verwendung von D $_2$ O. Für die Herstellung von 20 ml einer

0.5 M [Pd(*R,R*-chxn)(OD)₂]-Lösung werden 2.92 g (10.0 mmol) [Pd(*R,R*-chxn)Cl₂] und 2.41 g (10.4 mmol) Ag₂O eingesetzt.

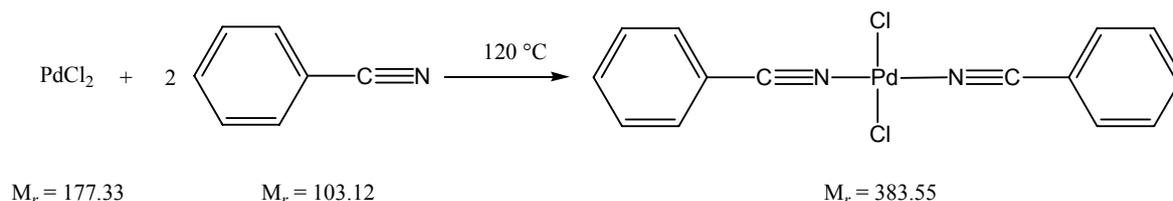
Analytik:

¹H-NMR: (400 MHz, D₂O, Nr.: 37ARE5/2003) δ = 1.02–1.21 (m, 4H, β -CH₂, γ -CH₂), 1.56–1.59 (m, 2H, γ -CH₂), 1.90–1.93 (m, 2H, β -CH₂), 2.32–2.35 (m, 2H, α -CH₂).

¹³C-NMR: (100 MHz, D₂O, Nr.: 37ARE4/2003) δ = 23.6 (2C, γ -CH₂), 33.0 (2C, β -CH₂), 60.2 (2C, α -CH₂).

¹³C-NMR: (100 MHz, H₂O, Nr.: 11ARE1/2003) δ = 24.0 (2C, γ -CH₂), 33.5 (2C, β -CH₂), 60.9 (2C, α -CH₂).

5.3.3 *trans*-Bis(benzonitril)-dichlorido-palladium(II)



Literatur:

G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. Band, 1981.

Durchführung:

In einem 250-mL-Rundkolben werden 4.10 g (23.1 mmol) PdCl₂ bei Raumtemperatur vorgelegt und in 100 mL Benzonitril suspendiert. Die Suspension wird für 30 min bei 120 °C unter Rückfluss erhitzt, wobei sich eine braune Lösung bildet, die im Anschluss heiss über eine vorgewärmte Porzellannutsche filtriert wird. Man lässt das Filtrat auf Raumtemperatur abkühlen, gibt unter Rühren 600 mL Pentan zu und kühlt zur Vervollständigung der Fällung das Gemisch für 1.5 Stunden auf 4 °C. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird über einen Glasfiltertiegel abfiltriert, zweimal mit je 15 mL Pentan gewaschen und anschließend im Exsikkator über CaCl₂ getrocknet.

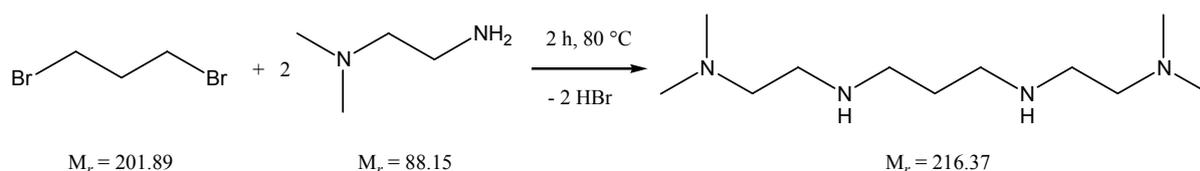
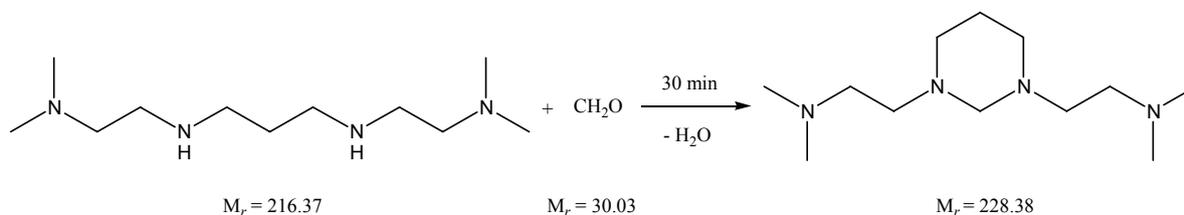
Ausbeute: 94.0–98.0 % der Theorie.

Eigenschaften:

An der Luft beständiger, gelber Feststoff. Löslich in Benzol und Chloroform, wenig löslich in Aceton und unlöslich in Alkoholen, Diethylether und aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Analytik:

EA: $C_{14}H_{10}Cl_2N_2Pd$ (383.55 g/mol).
 ber.: C 43.84 %, H 2.63 %, N 7.30 %, Cl 18.49 %.
 gef.: C 43.81 %, H 2.59 %, N 7.28 %, Cl 18.40 %.

5.3.4 1,3-Bis{2'-N,N-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin*1. Stufe: 1,3-Bis{2'-N,N-(dimethylamino)ethylamino}-propan**2. Stufe: 1,3-Bis{2'-N,N-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin***Literatur:**

G. J. Huber, R. A. Alberto, P. Bläuenstein, G. Anderegg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 13, 879–881.

J.-P. Dutasta, G. Gellon, C. Leuchter, J.-L. Pierre, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1817–1819.

T. Kunte, Dissertation **2002**, Universität München (LMU).

Darstellung:*1. Stufe: 1,3-Bis{2'-N,N-(dimethylamino)ethylamino}-propan*

100 mL (80.7 g, 0.92 mol) 2-N,N-Dimethylamino-ethylamin werden in einem 250-mL-Rundkolben vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Unter kräftigem Rühren tropft man über einen

Zeitraum von zwei Stunden 28 mL (55.4 g, 0.27 mol) 1,3-Dibrompropan zu und erhitzt im Anschluss 1 Stunde auf 80 °C. Nach dem Abkühlen löst man die Suspension in 400 mL Wasser und 100 mL 1.0 M Natronlauge und extrahiert die entstandene wässrige Lösung sechsmal mit je 100 mL Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und verwendet die so entstandene farblose, leicht viskose Flüssigkeit von 1,3-Bis{2'-*N,N*-(dimethylamino)ethylamino}-propan ohne weitere Reinigung durch fraktionierte Vakuumdestillation für die anschließende 2. Stufe.

*2. Stufe: 1,3-Bis{2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin*

10.60 g (49.0 mmol) 1,3-Bis{2'-*N,N*-(dimethylamino)ethylamino}-propan (1. Stufe) werden in 15 mL Wasser gelöst. Man kühlt die Lösung im Eisbad und lässt langsam 4.5 mL (53.00 mmol) Formaldehyd zutropfen. Nach erfolgter Zugabe lässt man noch 30 Minuten Rühren und extrahiert die Lösung anschließend sechsmal mit je 50 mL Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die entstandene hellgelbe, leicht viskose Flüssigkeit wird über eine Vigreux-Kolonnen im Vakuum destilliert (74 °C, 1.0×10^{-3} mbar) und ergibt 1,3-Bis{2'-*N,N*-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin als farblose, leicht viskose Flüssigkeit.

Eigenschaften:

Das Produkt ist eine farblose, leicht ölige Flüssigkeit, die bei längerer Aufbewahrung bei 4 °C leicht gelblich wird.

Ausbeute:

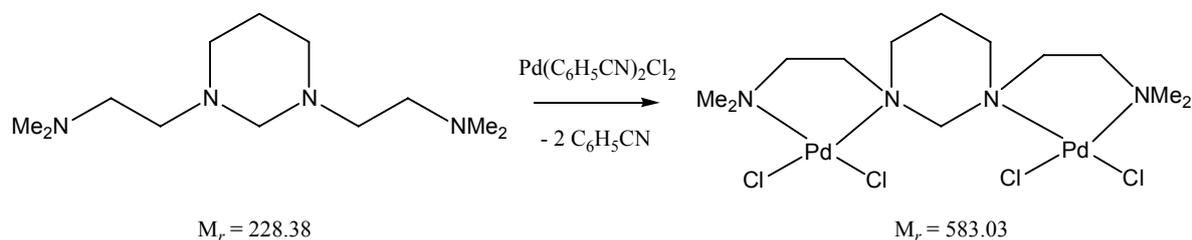
9.60 g (42.0 mmol); 85.8 % der Theorie (bzgl. 1,3-Bis{2'-*N,N*-(dimethylamino)ethylamino}-propan).

Analytik:

¹³C-NMR: (67.5 MHz, CDCl₃, Nr.: 28YA1/2002) δ = 23.5 (1C, CH₂CH₂CH₂), 46.1 (4C, CH₃), 53.0 (2C), 53.4 (2C), 57.7 (2C), 76.9 (1C, NCH₂N).

EA: C₁₂H₂₈N₄ (228.38 g/mol).
ber.: C 63.11 %, H 12.35 %, N 24.53 %.
gef.: C 62.81 %, H 12.51 %, N 24.67 %.

5.3.5 Tetrachlorido-1,3-bis{2'-N,N-(dimethylamino)ethyl}-hexahydro-pyrimidin-dipalladium(II)



Literatur: T. Kunte, Dissertation **2002**, Universität München (LMU).

Durchführung:

In einem 1-L-Zweihalskolben wird bei Raumtemperatur 5.00 g (13.0 mmol) *trans*-Bis(benzonitril)-dichlorido-palladium(II) in 250 mL Dichlormethan und 250 mL Acetonitril gelöst. Man tropft unter Rühren eine Lösung von 1.49 g (6.5 mmol) 1,3-Bis{2'-N,N-(dimethylamino)ethylamino}-hexahdropyrimidin in 100 mL Dichlormethan über ca. 20 Minuten zu, wobei ein gelb-oranger Feststoff ausfällt. Die Suspension wird anschließend noch für zwei Stunden gerührt. Nach dem Rühren filtriert man den Feststoff über einen Glasfildertiegel ab, wäscht dreimal mit Dichlormethan und lässt ihn über CaCl_2 im Exsikkator trocknen.

Ausbeute: 3.64 g (6.3 mmol), 96.0 % der Theorie.

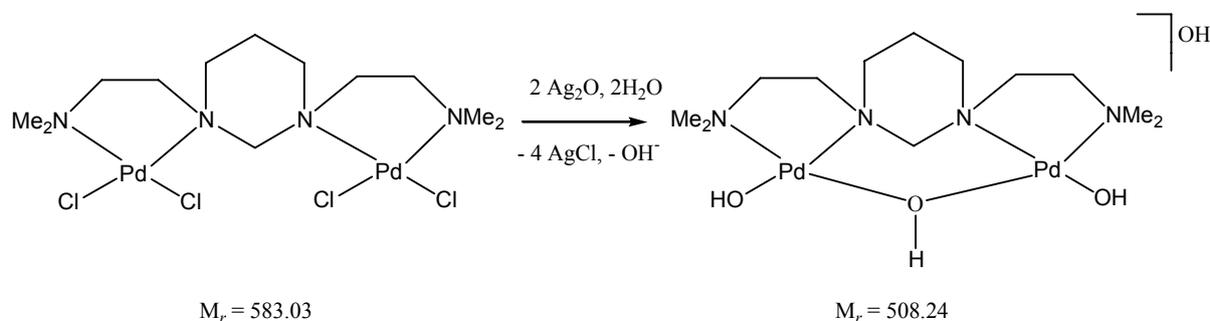
Eigenschaften:

An der Luft beständiger, gelb-oranger Feststoff. Unlöslich in Wasser und Alkoholen, wenig löslich in Chloroform und DMSO.

Analytik:

EA: $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Pd}_2$ (583.03 g/mol).
 ber.: C 24.72 %, H 4.84 %, N 9.62 %, Cl 24.32 %.
 gef.: C 24.91 %, H 4.92 %, N 9.70 %, Cl 23.70 %.

5.3.6 Dihydroxido- μ -hydroxido-1,3-bis{2'-N,N-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)-hydroxid, [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(μ -OH)(OH)₂]OH 0.2 M [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(μ -OD)(OD)₂]OD 0.3 M



Durchführung:



In einem 50-mL-Schlenkcolben werden 3.50 g (6.0 mmol) Tetrachlorido-1,3-bis{2'-N,N-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) und 2.90 g (12.5 mmol) Ag₂O unter Stickstoff und Lichtausschluss vorgelegt. Man gibt 30 mL entgastes Wasser dazu und lässt die Suspension bei Raumtemperatur für eine Stunde rühren. Das entstandene AgCl lässt man absetzen und filtriert anschließend über eine Schlenkfritte (G4) unter Schutzgas ab. Die erhaltene, gelb-orange, klare, wässrige Lösung von Dihydroxido- μ -hydroxido-1,3-bis{2'-N,N-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) ist unter Schutzgas bei 4 °C mehrere Monate haltbar.



Die Darstellung von [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(μ -OD)(OD)₂]OD erfolgt analog der oben beschriebenen Darstellung von [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(μ -OH)(OH)₂]OH unter Verwendung von D₂O. Für die Herstellung von 20 mL einer 0.3 M [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(μ -OD)(OD)₂]OD Lösung werden 3.50 g (6.0 mmol) Tetrachlorido-1,3-bis{2'-N,N-(dimethylamino)ethyl}-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) und 2.90 g (12.5 mmol) Ag₂O eingesetzt.

Analytik:

¹³C-NMR: (67.5 MHz, H₂O, Nr.: 29YA3/2002) δ = 20.2 (1C, CH₂CH₂CH₂), 49.3 (2C, CH₃), 51.0 (2C, CH₃), 57.5 (2C), 60.2 (2C), 60.6 (2C), 80.8 (1C, NCH₂N).

^{13}C -NMR: (100 MHz, D_2O , Nr.: 34A8/2003) $\delta = 20.0$ (1C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 49.1 (2C, CH_3), 50.8 (2C, CH_3), 57.4 (2C), 60.0 (2C), 60.4 (2C), 80.7 (1C, NCH_2N).

5.4 Herstellung und Charakterisierung der Pd(*R,R*-chxn)-Komplexe

5.4.1 Darstellung von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})_2]\text{CO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)

Kristalle von $1 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wurden vermehrt aus Kristallisationsansätzen der Umsetzungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ mit Methyl-glycopyranosiden erhalten. Der untersuchte Kristall wurde aus einem Ansatz der Umsetzung mit Methyl- β -L-arabinopyranosid gewonnen.

74 mg (0.53 mmol) Methyl- β -L-arabinopyranosid werden unter Eiskühlung in 4.5 mL (0.3 M, 1.35 mmol) $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ gelöst und die Lösung für 24 Stunden rühren gelassen. Zu 1 mL der Lösung gibt man 0.2 mL gekühltes Wasser und sättigt anschließend mit gekühltem Aceton (ca. 6.8 mL). Durch weitere Eindiffusion von Aceton aus der Gasphase erhält man innerhalb von 2 Wochen bei 4 °C Kristalle von $1 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Nr.: in006).

5.4.2 Polyolkomplexe

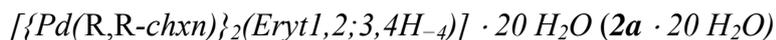
5.4.2.1 Erythritkomplexe

Man löst 64.7 mg (0.53 mmol) Erythritol unter Eiskühlung in 6 mL 0.18 M $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ (1.08 mmol) und lässt die Lösung bei 4 °C für 24 Stunden rühren. Es bildet sich eine Suspension, aus der sich ein blaßgelber Niederschlag abscheidet. Der erhaltene Niederschlag löst sich gut in Wasser und mäßig in Methanol. Aus dem Filtrat sowie von wässrigen Lösungen des wiederaufgelösten Niederschlags werden identische ^{13}C -NMR spektroskopische Daten erhalten. (Nr.: 11ARE6/2003).

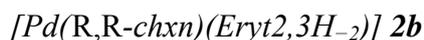
FAB⁺-MS: (Lsgm.: Methanol) $m/z = 559.5$ $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})_2(\text{ErytH}_{-4})]$, 340.7 $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{ErytH}_{-2})]$.

$[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\text{Eryt}1,2;3,4\text{H}_{-4})]$ **2a**

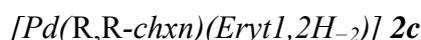
^{13}C -NMR: (100 MHz, H_2O) $\delta = 75.1$ (C1, C4), 83.3 (C2, C3).



Aus dem oben beschriebenen Ansatz werden 1.5 mL der sich bildenden Suspension entnommen und bei einer Temperatur von 45 °C mit so viel Wasser versetzt, bis eine klare Lösung entsteht. Durch langsames Abkühlen dieser Lösung auf Raumtemperatur bilden sich innerhalb von zwei Tagen Kristalle von $\mathbf{2a} \cdot 20 H_2O$ (Nr.: h052).



^{13}C -NMR: (100 MHz, H_2O) $\delta = 63.2$ (C1, C4), 83.5 (C2, C3).



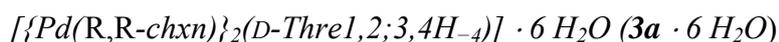
^{13}C -NMR: (100 MHz, H_2O) $\delta = 64.2$ (C4), 73.1 (C1), 73.4 (C3), 81.6 (C2).

5.4.2.2 D-Threitkomplexe

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten für die molaren Reaktionsverhältnisse 1:1 und 3:1 von $[Pd(R,R\text{-chxn})(OD)_2]$ zu D-Threit. Man löst dafür 55 mg (0.45 mmol) bzw. 18 mg (0.15 mmol) D-Threit unter Eiskühlung in 0.9 mL (0.5 M, 0.45 mmol) $[Pd(R,R\text{-chxn})(OD)_2]$ und lässt die Lösungen für 12 Stunden rühren. Die angegebenen ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen für die Komplexe $\mathbf{3a}$ – $\mathbf{3c}$ wurden dem ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:1-Umsetzung entnommen. (1:1-Umsetzung: Nr.: 87802.jdf/2004 (^{13}C), Nr.: 87805.jdf/2004 (DEPT-135); 3:1-Umsetzung Nr.: 11ARE3/2003 (^{13}C), Nr.: 13A2/2003 (DEPT-135)).



^{13}C -NMR: (100 MHz, D_2O) $\delta = 72.1$ (C1, C4), 83.6 (C2, C3).



43 mg (0.35 mmol) D-Threit werden unter Eiskühlung in 6 mL (0.18 M, 1.06 mmol) $[Pd(R,R\text{-chxn})(OH)_2]$ gelöst und für 24 Stunden bei 4 °C gerührt. Man sättigt anschließend die Lösung mit Aceton (Eiskühlung) und lässt weiteres Aceton über die Gasphase bei 4 °C eindiffundieren. Schwach gelbgefärbte Kristalle von $\mathbf{3a} \cdot 6 H_2O$ bilden sich innerhalb eines Monats (Nr.: h074).

[Pd(R,R-chxn)(Thre2,3H₂)] 3b

¹³C-NMR: (100 MHz, D₂O) δ = 64.3 (C1, C4), 81.5 (C2, C3).

[Pd(R,R-chxn)(Thre1,2H₂)] 3c

¹³C-NMR: (100 MHz, D₂O) δ = 63.1 (C4), 71.5 (C1), 73.1 (C3), 81.3 (C2).

5.4.2.3 Anhydroerythritkomplex

26 mg (0.25 mmol) werden in 1 mL (0.5 M, 0.5 mmol) [Pd(R,R-chxn)(OD)₂] gelöst und für 12 Stunden bei 4 °C rühren gelassen.

[Pd(R,R-chxn)(AnEryt2,3H₂)] 4

¹³C-NMR: (100 MHz, D₂O, Referenz: CH₃OH als Kapillare δ = 50.2 ppm, Nr.: 31A8/2004) δ = 73.5/74.0 (C1/C4), 84.2/84.3 (C2/C3).

[Pd(R,R-chxn)(AnEryt2,3H₂)] · 6 H₂O (4 · 6 H₂O)

Man löst 73 mg (0.70 mmol) Anhydroerythrit in 6 mL (0.23 M, 1.40 mmol) [Pd(R,R-chxn)-(OH)₂] und lässt die Lösung bei 4 °C für 24 Stunden rühren. Durch Eindiffusion von Aceton in die zuvor mit Aceton gesättigte Lösung (Eiskühlung) erhält man innerhalb von wenigen Tagen bei 4 °C Kristalle von 4 · 6 H₂O (Nr.: hn066).

5.4.3 Methyl-glycopyranosidkomplexe

Allgemeine Darstellung der Komplexe in Lösung:

Bis auf die Methyl- β -L-arabinopyranosidkomplexe wurden für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen 0.25 mmol des Methylglycopyranosids in 1 mL (0.5 M, 0.5 mmol) [Pd(R,R-chxn)(OD)₂] bzw. für das Lösungsmittel Wasser 0.15 mmol des Zuckerderivats in 1 mL (0.3 M, 0.3 mmol) [Pd(R,R-chxn)(OH)₂] unter Eiskühlung gelöst und für 12 Stunden rühren gelassen. Die Darstellung der Methyl- β -L-arabinopyranosidkomplexe erfolgte in einer 3:1-Umsetzung unter Verwendung von 27 mg (0.17 mmol) Methyl- β -L-arabinopyranosid welches

man in 1 mL (0.5 M, 0.5 mmol) $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OD})_2]$ unter Eiskühlung löst und die Lösung anschließend für 12 Stunden rühren lässt.

5.4.3.1 Methyl- β -D-xylopyranosidkomplexe

2D-NMR-Messung (2003) für **5a** und **5b**: are27307pfg.1 (COSY-45), are273pfg_tocsy.1 (TOCSY), are27308Qpfg.1 (HMQC).

$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H-}_2)]$ **5a**

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D_2O , Nr.: are27301.1/2003) $\delta = 2.93$ (dd, 1H, H_2 , $^3J_{1,2} = 7.7$, $^3J_{2,3} = 9.3$), 3.03 (dd, 1H, H_{5A} , $^3J_{4,5A} = 10.2$, $^2J_{5A,5B} = -11.3$), 3.16 (t, 1H, H_3 , $^3J_{2,3} = 9.3$, $^3J_{3,4} = 10.4$), 3.44 (s, 3H, OCH_3), 3.45 (m, 1H, H_4 , $^3J_{3,4} = 10.4$, $^3J_{4,5A} = 10.2$, $^3J_{4,5B} = 5.2$), 3.73 (dd, 1H, H_{5B} , $^3J_{4,5B} = 5.2$, $^2J_{5A,5B} = -11.3$), 4.13 (d, 1H, H_1 , $^3J_{1,2} = 7.7$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, D_2O , Nr.: are27302.1/2003) $\delta = 57.2$ (OCH_3), 66.2 (C_5), 71.2 (C_4), 82.2 (C_2), 85.8 (C_3), 105.6 (C_1).

$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H-}_2)] \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (**5a** $\cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$)

164 mg (0.75 mmol) Methyl- β -D-xylopyranosid werden in 5 mL (0.3 M, 1.5 mmol) $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ unter Eiskühlung gelöst und für 24 Stunden bei 4 °C gerührt. 1 mL dieser Lösung wird mit 0.6 mL kaltem Wasser verdünnt und anschließend mit 1.5 mL gekühltem Aceton versetzt. Durch zusätzliche Eindiffusion von Aceton aus der Gasphase erhält man innerhalb von drei Wochen bei 4 °C Kristalle von **5a** $\cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (Nr.: hn165).

$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3,4H-}_2)]$ **5b**

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D_2O , Nr.: are27301.1/2003) $\delta = 3.11$ (dd, 1H, H_2 , $^3J_{1,2} = 7.7$, $^3J_{2,3} = 9.3$), 3.14–3.20 (1H, H_{5A}), 3.17 (t, 1H, H_3 , $^3J_{2,3} = 9.3$, $^3J_{3,4} = 9.1$), 3.31 (m, 1H, H_4 , $^3J_{3,4} = 9.1$, $^3J_{4,5B} = 4.7$), 3.48 (s, 3H, OCH_3), 3.70 (dd, 1H, H_{5B} , $^3J_{4,5B} = 4.7$, $^2J_{5A,5B} = -11.0$), 4.09 (d, 1H, H_1 , $^3J_{1,2} = 7.4$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, D_2O , Nr.: are27302.1/2003) $\delta = 57.6$ (OCH_3), 65.4 (C_5), 74.7 (C_2), 79.2 (C_4), 85.8 (C_3), 104.9 (C_1).

5.4.3.2 Methyl- α/β -D-glucopyranosidkomplexe

2D-NMR-Messung (2003) für **6a** und **6b**: 45A8 (^1H), 45A10 (^{13}C), 45A11 (COSY-45), 45A12 (TOCSY), 45A13 (HMQC), 45A14 (HMBC).

[Pd(R,R-chxn)(Me- α -D-Glcp3,4H₋₂)] 6a

^{13}C -NMR: (100 MHz, H₂O, Nr.: 39ARE3/2003) δ = 55.4 (OCH₃), 61.4 (C6), 73.9 (C2), 74.3 (C5), 79.6 (C4), 82.5 (C3), 99.9 (C1).

[Pd(R,R-chxn)(Me- α -D-Glcp2,3H₋₂)] 6b

^{13}C -NMR: (100 MHz, H₂O, Nr.: 39ARE3/2003) δ = 55.5 (OCH₃), 60.9 (C6), 72.1 (C4), 72.6 (C5), 81.5 (C2), 81.7 (C3), 100.9 (C1).

2D-NMR-Messung (2003) für **7a–7c**: are28402.1 (^{13}C), are28407pfg.1 (COSY-45), are284pfg_tocsy.1 (TOCSY), are28408Qpfg.1 (HMQC), are28408Bpfg.1 (HMBC).

[Pd(R,R-chxn)(Me- β -D-Glcp3,4H₋₂)] 7a

^1H -NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are28401.1/2003) δ = 3.05 (t, 1 H, H4, $^3J_{3,4} = ^3J_{4,5} = 9.3$), 3.13 (dd, 1H, H2, $^3J_{1,2} = 7.7$, $^3J_{2,3} = 9.3$), 3.30 (t, 1H, H3, $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 9.3$), 3.33 (m, 1H, H5, $^3J_{4,5} = 9.3$, $^3J_{5,6A} = ^3J_{5,6B} = 1.9$), 3.51 (s, 3H, OCH₃), 3.52 (1H, H6B), 3.65 (dd, 1H, H6A, $^3J_{5,6A} = 1.9$, $^2J_{6A,6B} = -12.1$), 4.16 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 7.7$).

^{13}C -NMR: (100 MHz, H₂O, Nr.: 31ARE1/2003) δ = 57.8 (OCH₃), 61.7 (C6), 75.3 (C2), 76.8 (C5), 79.9 (C4), 86.1 (C3), 104.7 (C1).

[Pd(R,R-chxn)(Me- β -D-Glcp3,4H₋₂)] · 9 H₂O (7a · 9 H₂O)

Man löst 203 mg (1.0 mmol) Methyl- β -D-glucopyranosid unter Eiskühlung in 5 mL (0.3 M, 1.5 mmol) [Pd(R,R-chxn)(OH)₂] und lässt die Lösung für 24 Stunden bei 4 °C rühren. Zu 1 mL dieser Lösung werden 0.6 mL gekühltes Wasser und 1.5 mL gekühltes Aceton gegeben. Nach Eindiffusion von weiterem Aceton aus der Gasphase erhält man innerhalb von 2 Wochen bei 4 °C Kristalle von **7a** · 9 H₂O (Nr.: hn160).

[Pd(R,R-chxn)(Me-β-D-Glcp2,3H₂)] 7b

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, are28401.1/2003) δ = 2.96 (dd, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 8.0, ³J_{2,3} = 9.3), 3.18–3.20 (2H, H₄, H₅), 3.26 (t, 1H, H₃, ³J_{2,3} = ³J_{3,4} = 9.3), 3.47 (s, 3H, OCH₃), 3.64 (dd, 1H, H_{6B}, ³J_{5,6B} = 6.0, ²J_{6A,6B} = -12.1/12.4), 3.87 (dd, 1H, H_{6A}, ³J_{5,6A} = 1.9, ²J_{6A,6B} = -11.8), 4.18 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 8.0).

¹³C-NMR: (100 MHz, H₂O, Nr.: 31ARE1/2003) δ = 57.5 (OCH₃), 61.2 (C₆), 71.9 (C₄), 77.5 (C₅), 82.5 (C₂), 85.8 (C₃), 104.7 (C₁).

[{Pd(R,R-chxn)}₂(Me-β-D-Glcp2,3;4,6H₄)] 7c

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, are28401.1/2003) δ = 2.91 ((dd, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 8.0, ³J_{2,3} = 9.3), 3.11 (t, 1H, H₃), 3.40 (s, 3H, OCH₃), 4.12 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 8.0).

¹³C-NMR: (100 MHz, H₂O, Nr.: 31ARE1/2003) δ = 57.3 (OCH₃), 66.7 (C₆), 79.1/79.3 (C₅/C₄), 82.7 (C₂), 86.6 (C₃), 104.8 (C₁).

5.4.3.3 Methyl-β-L-arabinopyranosidkomplexe

2D-NMR-Messung (2003) für **8a** und **8b**: are25507.pfg (COSY-45), are255pfg_tocsy.1 (TOCSY), are25508Q.pfg (HMQC).

[Pd(R,R-chxn)(Me-β-L-Arap3,4H₂)] 8a

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are25501.1/2003) δ = 3.12 (dd, 1H, H₃, ³J_{2,3} = 8.9/9.2, ³J_{3,4} = 4.1), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 3.44 (dd, 1H, H_{5B}, ³J_{4,5B} = 2.1/2.3, ²J_{5A,5B} = -12.4), 3.71 (dd, 1H, H_{5A}, ³J_{4,5A} = 1.8/1.6, ²J_{5A,5B} = -12.4), 3.74 (dd, 1H, H₄, ³J_{3,4} = 4.1, ³J_{4,5A} = ³J_{4,5B} = 2.1), 4.24 (dd, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 3.7, ³J_{2,3} = 8.9/9.2), 4.77 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 3.7).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: are25502.1/2003) δ = 55.6 (OCH₃), 62.6 (C₅), 71.8 (C₂), 78.4 (C₃), 78.7 (C₄), 100.8 (C₁).

[Pd(R,R-chxn)(Me-β-L-Arap2,3H₂)] 8b

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are25501.1/2003) δ = 3.31 (s, 3H, OCH₃), 3.53 (dd, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 3.2, ³J_{2,3} = 10.3), 3.86–3.88 (1H, H₃), 4.69 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 3.2).

^{13}C -NMR: (125 MHz, D_2O , Nr.: are25502.1/2003) $\delta = 55.4$ (OCH_3), 63.2 (C5), 71.5 (C4), 76.4 (C3), 77.8 (C2), 102.0 (C1).

$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-L-Arap2,3H-}_2)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**8b** $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)

Zu 74 mg (0.45 mmol) Methyl- β -L-arabinopyranosid gibt man unter Eiskühlung 4.5 mL (0.3 M, 1.35 mmol) $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OH})_2]$ und lässt die Lösung für 2 Stunden bei 4 °C rühren. Man versetzt anschließend 1 mL dieser Lösung mit 0.2 mL kaltem Wasser und 6.85 mL eisgekühltem Aceton und gibt die Lösung für 2 Tage bei 4 °C in den Kühlschrank. Nach dem Überschichten mit 3 mL *iso*-Propanol bilden sich in ca. 10 Tagen bei 4 °C Kristalle von **8b** $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Nr.: in132).

5.4.3.4 Methyl- β -D-ribopyranosidkomplexe

2D-NMR-Messung (2003) für **9a–9c**: are80102.1 (^{13}C), are80107.1 (COSY-45), are801pfg_tocsy.1 (TOCSY), are80108Q.1 (HMQC), are80108B.1 (HMBC).

$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp2,3H-}_2)]$ **9a**

^1H -NMR: (500 MHz, D_2O , Nr.: are80101.1/2003) $\delta = 3.10$ (t, 1H, H2, $^3J_{1,2} = ^3J_{2,3} = 4.4$), 3.46 (s, 3H, OCH_3), 3.58 (t, 1H, H3, $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 3.3$), 3.71–3.76 (1H, H4), 4.76 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 5.2$).

^{13}C -NMR: (100 MHz, H_2O , Nr.: 32A1/2003) $\delta = 56.5$ (OCH_3), 63.5 (C5), 68.1 (C4), 77.9 (C3), 80.5 (C2), 103.6 (C1).

$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp3,4H-}_2)]$ **9b**

^1H -NMR: (500 MHz, D_2O , Nr.: are80101.1/2003) $\delta = 3.42$ (1H, H4), 3.44 (s, 3H, OCH_3), 3.45 (dd, 1H, H2, $^3J_{1,2} = 6.0$, $^3J_{2,3} = 2.7$), 3.68 (t, 1H, H3, $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 3.3$), 3.73 (dd, 1H, H5B, $^3J_{4,5B} = 4.4/4.1$, $^2J_{5A,5B} = -11.5/-11.3$), 3.93 ((dd, 1H, H5A, $^3J_{4,5A} = 7.1/7.4$, $^2J_{5A,5B} = -11.8/-11.5$), 4.61 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 6.0$).

^{13}C -NMR: (100 MHz, H_2O , Nr.: 32A1/2003) $\delta = 56.6$ (OCH_3), 64.7 (C5), 70.4 (C2), 77.6 (C4), 77.9 (C3), 102.2 (C1).

[Pd(R,R-chxn)(Me-β-D-Ribp2,4H₋₂)] 9c

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are80101.1/2003) δ = 2.80 (dd, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 1.4/1.6, ³J_{2,3} = 3.8/3.6), 2.88 (t, 1H H₄, ³J_{3,4} = 3.6, ³J_{4,5A} = 1.6, ³J_{4,5B} = 1.9), 3.37 (s, 3H, OCH₃), 3.55 (dd, 1H, H_{5A}, ³J_{4,5A} = 1.6), 3.73–3.77 (1H, H_{5B}), 3.82 (t, 1H, H₃, ³J_{2,3} = 3.8, ³J_{3,4} = 3.6), 4.60 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 1.4).

¹³C-NMR: (100 MHz, H₂O, Nr.: 32A1/2003) δ = 55.1 (OCH₃), 65.6 (C₅), 65.9 (C₄), 67.2 (C₂), 67.6 (C₃), 103.9 (C₁).

[Pd(R,R-chxn)(Me-β-D-Ribp2,4H₋₂)] · 3 H₂O (9c · 3 H₂O)

123 mg (0.75 mmol) Methyl-β-D-ribosepyranosid wird inert unter Eiskühlung vorgelegt, in 5 mL (0.3 M, 1.5 mmol) [Pd(R,R-chxn)(OH)₂] gelöst und anschließend für 2.5 Stunden bei 4 °C rühren gelassen. Diffusion von 3 mL Aceton in 1 mL der Lösung führt innerhalb von 6 Tagen bei 4 °C zur Bildung von Kristallen der Röntgenstruktur **9c** · 3 H₂O (Nr.: hn189).

5.4.3.5 Methyl-α-D-mannopyranosidkomplexe

2D-NMR-Messung (2003) für **10a–10c**: are26907pfg.1 (COSY-45), are269tocsy.1 (TOCSY), are26909.1 (NOESY), are26908Qpfg.1 (HMQC).

[Pd(R,R-chxn)(Me-α-D-Manp2,3H₋₂)] 10a

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are26901.1/2003) δ = 2.91 (dd, 1H, H₃, ³J_{2,3} = 4.1, ³J_{3,4} = 8.8), 3.29 (s, 3H, OCH₃), 3.42 (ddd, 1H, H₅, ³J_{4,5} = 9.9/10.2, ³J_{5,6A} = 2.2, ³J_{5,6B} = 6.3/6.0), 3.64 (dd, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 1.2, ³J_{2,3} = 4.1), 3.75 (dd, 1H, H_{6B}, ³J_{5,6B} = 6.3/6.0, ²J_{6A,6B} = -12.1), 3.87 (dd, 1H, H_{6A}, ³J_{5,6A} = 2.2, ²J_{6A,6B} = -12.1), 4.06 (dd, 1H, H₄, ³J_{3,4} = 8.8, ³J_{4,5} = 9.9/10.2), 4.44 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 1.2).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: are26902.1/2003) δ = 54.8 (OCH₃), 61.5 (C₆), 70.5 (C₄), 72.4 (C₅), 80.3 (C₂, C₃), 101.2 (C₁).

[Pd(R,R-chxn)(Me-α-D-Manp2,3H₋₂)] · 3 H₂O (10a · 3 H₂O)

Man löst 131 mg (0.68 mmol) Methyl-α-D-mannopyranosid unter Eiskühlung in 4.5 mL (0.3 M, 1.35 mmol) [Pd(R,R-chxn)(OH)₂] und lässt die Lösung für 24 Stunden bei 4 °C rühren. 1 mL dieser Lösung wird mit 7.4 mL gekühltem Aceton gesättigt. Durch Diffusion

von weiterem Aceton bei einer Temperatur von 4 °C erhält man innerhalb einer Woche Kristalle von **10a** · 3 H₂O (Nr.: in043).

*[Pd(R,R-*chxn*)]₂(Me- α -D-Manp2,3;4,6H₋₄)] **10b***

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are26901.1/2003) δ = 3.21 (t, 1H, H₄, ³J_{3,4} = 9.9, ³J_{4,5} = 9.6), 3.31 (s, 3H, OCH₃), 3.35 (dd, 1H, H₃, ³J_{2,3} = 3.0, ³J_{3,4} = 9.9), 3.79 (dd, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 1.4, ³J_{2,3} = 3.0), 4.28 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 1.3).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: are26902.1/2003) δ = 54.7 (OCH₃), 67.2 (C₆), 74.3 (C₅), 74.3 (C₅), 77.3 (C₄), 80.8 (C₃), 80.9 (C₂), 101.4 (C₁).

*[Pd(R,R-*chxn*)(Me- α -D-Manp3,4H₋₂)] **10c***

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are26901.1/2003) δ = 2.75 (dd, 1H, H₃, ³J_{2,3} = 4.1, ³J_{3,4} = 8.2), 3.25 (s, 3H, OCH₃), 3.55 (dd, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 1.4, ³J_{2,3} = 4.4), 4.33 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 1.1).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: are26902.1/2003) δ = 54.9 (OCH₃), 61.4 (C₆), 72.5 (C₂), 74.6 (C₄), 75.6 (C₅), 80.9 (C₃), 101.7 (C₁).

5.4.3.6 Methyl- β -D-galactopyranosidkomplexe

2D-NMR-Messung (2003) für **11a** und **11b**: are27407pfg.1 (COSY-45), are274pfg_tocsy.1 (TOCSY), are27408Qpfg.1 (HMQC), 04A12 (HMBC)/2004.

*[Pd(R,R-*chxn*)(Me- β -D-Galp3,4H₋₂)] **11a***

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are27401.1/2003) δ = 2.89 (dd, 1H, H₃, ³J_{2,3} = 8.9, ³J_{3,4} = 3.9), 3.54 (s, 3H, OCH₃), 3.57–3.64 (m, 3H, H₅, H_{6A}, H_{6B}), 3.72 (d, 1H, H₄, ³J_{3,4} = 4.1, ³J_{4,5} < 1.0), 4.05 (t, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 8.2, ³J_{2,3} = 8.7), 4.12 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 8.0).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: are27402.1/2003) δ = 57.2 (OCH₃), 62.2 (C₆), 74.4 (C₂), 74.5 (C₅), 79.8 (C₄), 83.3 (C₃), 104.2 (C₁).

[Pd(R,R-chxn)(Me-β-D-Galp2,3H₋₂)] 11b

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are27401.1/2003) δ = 3.27 (dd, 1H, *H3*, ³*J*_{2,3} = 10.1/10.3, ³*J*_{3,4} = 2.9/3.2), 3.34 (dd, 1H, *H2*, ³*J*_{1,2} = 7.6, ³*J*_{2,3} = 10.1/10.3), 3.45–3.43 (m, 1H, *H5*, ³*J*_{4,5} = 0.9), 3.46 (s, 3H, OCH₃), 3.65–3.73 (m, 2H, *H6A*, *H6B*), 3.75 (dd, 1H, *H4*, ³*J*_{3,4} = 3.0/2.7, ³*J*_{4,5} = 0.9/0.7), 4.10 (d, 1H, *H1*, ³*J*_{1,2} = 7.6).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: are27402.1/2003) δ = 57.2 (OCH₃), 61.2 (C₆), 71.2 (C₄), 76.5 (C₅), 78.5 (C₂), 83.8 (C₃), 105.5 (C₁).

5.4.4 Furanose- und D-Fructosekomplexe

5.4.4.1 Methyl-β-D-ribofuranosidkomplex

Die Messung der 2D-NMR Spektren erfolgte mit einer 2:1-Umsetzung von [Pd(R,R-chxn)(OD)₂] zu Methyl-β-D-ribofuranosid. Dafür werden 40.5 mg (0.25 mmol) des Zuckers unter Eiskühlung in 1 mL (0.5 M, 0.5 mmol) [Pd(R,R-chxn)(OD)₂] gelöst und die Lösung für 12 Stunden bei 4 °C gerührt.

2D-NMR-Messung (2004) der 2:1-Umsetzung: 08A3 (COSY-45-*ps*), 08A4 (HMQC), 08A5 (HMBC), 08A6 (HMQC-*ps*), 08A7 (HSQC-*ps*).

[Pd(R,R-chxn)Me-β-D-Ribf2,3H₋₂] 12

¹H-NMR: (400 MHz, D₂O, Nr.: 08A1.1/2004) δ = 3.34 (s, 3H, OCH₃), 3.48 (dd, 1H, *H5B*, ³*J*_{4,5B} = 7.3, ²*J*_{5A,5B} = -12.1), 3.58 (dd, 1H, *H3*, ³*J*_{2,3} = 4.6, ³*J*_{3,4} = 5.7), 3.73 (dd, 1H, *H5A*, ³*J*_{4,5A} = 3.1, ²*J*_{5A,5B} = -12.1), 3.77 (dd, 1H, *H2*, ³*J*_{1,2} = 1.1, ³*J*_{2,3} = 4.6), 4.43 (m, 1H, *H4*, ³*J*_{3,4} = 5.7, ³*J*_{4,5A} = 3.1, ³*J*_{4,5B} = 7.3), 4.76 (d, 1H, *H1*, ³*J*_{1,2} = 1.1).

¹³C-NMR: (100 MHz, D₂O, 08A2.1/2004) δ = 55.3 (OCH₃), 63.9 (C₅), 83.5 (C₃), 86.3 (C₄), 86.7 (C₂), 109.0 (C₁).

[Pd(R,R-chxn)(Me-β-D-Ribf2,3H₋₂)] H₂O (12 · H₂O)

123 mg (0.75 mmol) Methyl-β-D-ribofuranosid wird unter Stickstoff und Eiskühlung vorgelegt und in 5 mL (0.3 M, 1.5 mmol) [Pd(R,R-chxn)(OH)₂] gelöst. Man lässt die Lösung bei

4 °C für 2.5 Stunden rühren und überschichtet dann 1 mL der Lösung mit 3 mL Aceton. Nach 6 Tagen bei 4 °C werden Kristalle von **12** · H₂O beobachtet (Nr.: in118).

5.4.4.2 L-Threosekomplexe

Für die Probenvorbereitung der 2D-NMR-Messung werden 0.48 mL (1.04 M, 0.5 mmol) L-Threose unter Eiskühlung in 1 mL (0.5 M, 0.5 mmol) [Pd(*R,R*-chxn)(OD)₂] gelöst und für 2 Stunden bei 4 °C rühren gelassen.

2D-NMR-Messung (2004) der 1:1-Umsetzung: are96707pfg.1 (COSY-45), are967pfg_tocsy.1 (TOCSY), are96708Qpfg.1 (HMQC), are96708Bpfg.1 (HMBC).

[Pd(*R,R*-chxn)(α -L-Threof 1,3H₋₂)] **13a**

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr. are96701.1/2004) δ = 3.31 (d, 1H, H3, ³J_{2,3} = ³J_{3,4A} <1, ³J_{3,4B} = 3.8), 3.57 (s, 1H, H2, ³J_{1,2} = ³J_{2,3} <1), 3.89 (d, 1H, H4A, ³J_{3,4A} <1, ²J_{4A,4B} = -9.6), 3.94 (dd, 1H, H4B, ³J_{3,4B} = 3.8, ²J_{4A,4B} = -9.6), 4.48 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} <1).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: are96702.1/2004) δ = 75.2 (C3), 75.8 (C4), 82.3 (C2), 104.1 (C1).

[Pd(*R,R*-chxn)(β -L-Threof 1,2H₋₂)] **13b**

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are96701.1/2004) δ = 3.63 (dd, 1H, H4A, ³J_{3,4A} = 1.1, ²J_{4A,4B} = -9.9), 3.67 (dd, 1H, H2, ³J_{1,2} = 2.5, ³J_{2,3} = 1.4), 4.09 (m, 1H, H3), 4.56 (dd, 1H, H4B, ³J_{3,4B} = 3.9, ²J_{4A,4B} = -9.9), 5.05 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 2.5).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: are96702.1/2004) δ = 71.2 (C4), 77.9 (C3), 88.4 (C2), 112.8 (C1).

[Pd(*R,R*-chxn)(α -L-Threof 1,3H₋₂)] · 2 H₂O (**13a** · 2 H₂O)

Man löst unter Eiskühlung 48 mg (0.4 mmol) L-Threose in 2.4 mL (0.166 M, 0.4 mmol) [Pd(*R,R*-chxn)(OH)₂] und lässt die Lösung für 2 Stunden bei 4 °C rühren. Durch Sättigung der Lösung mit Aceton und anschließender Überschichtung mit 2 mL Ethanol erhält man nach 3 Tagen bei 4 °C Kristalle von **13a** · 2 H₂O (Nr.: in373).

5.4.4.3 D-Fructosekomplexe

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der D-Fructosekomplexe erfolgte in den molaren Reaktionsverhältnissen 1:1, 2:1 und 3:1 von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OD})_2]$ zu D-Fructose. Man löst dafür unter Eiskühlung 90 mg (0.5 mmol), 45 mg (0.25 mmol) bzw. 30 mg (0.17 mmol) D-Fructose in 1 mL (0.5 M, 0.5 mmol) $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{OD})_2]$ und lässt die Lösung bei 4 °C für 2 Stunden rühren.

2D-NMR-Messung (2004) der 1:1-Umsetzung: 10A8 (COSY-45), 10A9 (COSY-45-*ps*), 10A10 (HMQC), 10A11 (HMBC), 10A12 (^1H nach Messung), 10A13 (^{13}C nach Messung).

2D-NMR-Messung (2003) der 2:1-Umsetzung: 48A3 (^1H), 48A4 (^{13}C), 48A5 (COSY-45), 48A6 (TOCSY), 48A7 (HMQC), 48A8 (HMBC), 48A9 (^1H nach Messung).

2D-NMR-Messung (2004) der 3:1-Umsetzung: 14A5 (COSY-45), 14A6 (COSY-45-*ps*), 14A7 (TOCSY), 14A8 (DQF-COSY), 20A3 (HMBC), 20A4 (HMQC).

Messung der 3:1-Umsetzung mit ($1\text{-}^{13}\text{C}$)-D-Fructose (2004): are88202.1 (^{13}C entkoppelt), are88202gek.1 (^{13}C gekoppelt).

$[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\beta\text{-D-Fruf}2,3\text{H}_2)]$ **14a**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 10A6.1/2004) $\delta = 3.31$ (d, 1H, $H1\text{B}$, $^2J_{1\text{A},1\text{B}} = -11.9$), 3.54 (d, 1H, $H3$, $^3J_{3,4} = 6.8$), 3.67–71 (m, 1H, $H5$), 3.73 (dd, 1H, $H6\text{B}$, $^3J_{5,6\text{B}} = 2.6$, $^2J_{6\text{A},6\text{B}} = -11.9$), 3.73 (d, 1H, $H1\text{A}$, $^2J_{1\text{A},1\text{B}} = -11.9$), 3.79 (1H, $H6\text{A}$), 4.57 (t, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 6.8$, $^3J_{4,5} = 7.3$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 10A7.1/2004) $\delta = 62.4$ (C6), 63.5 (C1), 78.8 (C4), 81.6 (C5), 87.1 (C3), 113.8 (C2).

$[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Frup}2,3;4,5\text{H}_4)]$ **14b**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 14A3.1/2004) $\delta = 2.96$ (dd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 9.2$, $^3J_{4,5} = 4.2$), 3.33 (d, 1H, $H1\text{B}$, $^2J_{1\text{A},1\text{B}} = -11.9$), 3.54–3.58 (1H, $H6\text{A}$), 3.65–3.72 (m, 1H, $H5$), 3.86 (dd, 1H, $H6\text{B}$, $^3J_{5,6\text{B}} = 2.2$, $^2J_{6\text{A},6\text{B}} = -12.1$), 3.91 (d, 1H, $H3$, $^3J_{3,4} = 9.2$), 4.23 (d, 1H, $H1\text{A}$, $^2J_{1\text{A},1\text{B}} = -11.2$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 14A4.1/2004) $\delta = 63.5$ (C6), 67.1 (C1), 71.9 (C3), 78.2 (C5), 79.4 (C4), 107.5 (C2).

$[Pd(R,R\text{-chxn})]_2(\alpha\text{-D-Fruf1,3;2,4H-4})$ **14c**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 14A3.1/2004) $\delta = 3.01$ (d, 1H, H_{1B} , $^2J_{1A,1B} = -10.1$), 3.37–3.41 (1H, H_{6B}), 3.54–3.58 (2H, H_3 , H_4), 3.65–3.72 (1H, H_5), 3.75–3.78 (1H, H_{6A}), 3.81 (d, 1H, H_{1A} , $^2J_{1A,1B} = -10.1$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 14A4.1/2004) $\delta = 62.0$ (C6), 75.8 (C1), 79.3 (C4), 79.8 (C5), 82.8 (C3), 110.2 (C2).

5.4.5 D-Aldosekomplexe

Für die 2D-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der D-Aldosekomplexe wurden bis zu drei verschiedene molare Reaktionsverhältnisse von $[Pd(R,R\text{-chxn})(\text{OD})_2]$ zu D-Aldose verwendet. Es werden dafür 0.5 mmol (1:1), 0.25 mmol (2:1) oder 0.17 mmol (3:1) der D-Aldose unter Eiskühlung in 1 mL (0.5 M, 0.5 mmol) $[Pd(R,R\text{-chxn})(\text{OD})_2]$ gelöst und für 2 Stunden bei 4 °C im Kühlschrank rühren gelassen.

5.4.5.1 D-Xylosekomplexe

2D-NMR-Messung (2003) der 3:1-Umsetzung: 31A3 (COSY-45), 31A4 (TOCSY), 31A5 (HMQC), 31A6 (HMBC), 31A7 (DQF-COSY), 31A8 (HMQC-TOCSY), 31A9 (NOESY).

2D-NMR-Messung (2004) der 1:1-Umsetzung: a86807pfg.1 (COSY), a86808Qpfg.1 (HMQC), a86808Bpfg.1 (HMBC).

 $[Pd(R,R\text{-chxn})]_2(\alpha\text{-D-Xylp1,2;3,4H-4})$ **15a**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 31A1/2003) $\delta = 2.64$ (dd, 1H, H_2 , $^3J_{1,2} = 3.7$, $^3J_{2,3} = 8.9$), 3.04–3.14 (1H, H_4), 3.39 (dd, 1H, H_{5B} , $^3J_{4,5B} = 4.8$, $^2J_{5A,5B} = -10.8$), 3.50 (dd, 1H, H_{5A} , $^3J_{4,5A} = 7.3/7.6$, $^2J_{5A,5B} = -10.5$), 4.14 (t, 1H, H_3 , $^3J_{2,3} = 8.9$, $^3J_{3,4} = 9.2$), 4.86 (d, 1H, H_1 , $^3J_{1,2} = 3.7$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 31A2/2003) $\delta = 63.7$ (C5), 78.7 (C4), 83.3 (C2), 86.3 (C3), 102.2 (C1).

$[Pd(R,R\text{-chxn})]_2(\beta\text{-D-Xylp}1,2;3,4H\text{-}_4)]$ **15b**

1H -NMR: (400 MHz, D₂O, Nr.: 31A1/2003) δ = 2.91 (dd, 1H, H₂, $^3J_{1,2}$ = 7.3, $^3J_{2,3}$ = 9.2), 3.09 (t, 1H, H₃, $^3J_{2,3}$ = $^3J_{3,4}$ = 9.0/9.1), 3.46–3.51 (1H, H₄), 4.19 (d, 1H, H₁, $^3J_{1,2}$ = 7.2).

^{13}C -NMR: (100 MHz, D₂O, Nr.: 31A2/2003) δ = 65.5 (C₅), 79.9 (C₄), 85.1 (C₂), 87.0 (C₃), 106.6 (C₁).

$[Pd(R,R\text{-chxn})]_2(\beta\text{-D-Xylp}1,3;2,4H\text{-}_4)]$ **15c**

1H -NMR: (400 MHz, D₂O, Nr.: 31A1/2003) δ = 2.25–2.42 (3H, H₂, H₃, H₄), 3.28 (dd, 1H, H_{5B}, $^3J_{4,5B}$ <1, $^2J_{5A,5B}$ = -12.0), 3.94 (d, 1H, H₁, $^3J_{1,2}$ <1), 5.41 (dd, 1H, H_{5A}, $^3J_{4,5A}$ = 1.4, $^2J_{5A,5B}$ = -11.9).

^{13}C -NMR: (100 MHz, D₂O, Nr.: 31A2/2003) δ = 59.1 (C₅), 68.2/70.4/74.5 (C₂, C₃, C₄), 95.6 (C₁).

$[Pd(R,R\text{-chxn})]_2(\alpha\text{-D-Xylf}1,2;3,5H\text{-}_4)]$ **15d**

1H -NMR: (400 MHz, D₂O, Nr.: 31A1/2003) δ = 3.17 (dd, 1H, H_{5A}, $^3J_{4,5A}$ = 2.3/2.5, $^2J_{5A,5B}$ = -12.2/-12.0), 3.69 (dd, 1H, H₃, $^3J_{2,3}$ = 2.1/2.2, $^3J_{3,4}$ = 5.9), 3.83 (t, 1H, H₂, $^3J_{1,2}$ = $^3J_{2,3}$ = 2.3/2.4), 4.60 (ddd, 1H, H₄, $^3J_{3,4}$ = 5.5/5.7, $^3J_{4,5A}$ = 2.4, $^3J_{4,5B}$ = 7.9/8.1), 5.89 (d, 1H, H₁, $^3J_{1,2}$ = 3.1).

^{13}C -NMR: (100 MHz, D₂O, Nr.: 31A2/2003) δ = 61.1 (C₅), 78.9 (C₃), 81.6 (C₄), 91.8 (C₂), 111.5 (C₁).

$[Pd(R,R\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Xylp}1,2H\text{-}_2)]$ **15e**

1H -NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: a86801.1/2004) δ = 3.06 (dd, 1H, H₂, $^3J_{1,2}$ = 2.9, $^3J_{2,3}$ = 6.6), 3.44 (m, 1H, H₄, $^3J_{3,4}$ = 7.1, $^3J_{4,5A}$ = 3.5, $^3J_{4,5B}$ = 10.7), 3.62–3.69 (2H, H_{5A}, H_{5B}), 4.02 (t, 1H, H₃, $^3J_{2,3}$ = 6.9, $^3J_{3,4}$ = 7.1), 4.83 (d, 1H, H₁, $^3J_{1,2}$ = 2.5).

^{13}C -NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: a86802.1/2004) δ = 62.9 (C₅), 69.0 (C₄), 73.7 (C₃), 81.1 (C₂), 102.7 (C₁).

$[Pd(R,R\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Xylp}1,2H\text{-}_2)] \cdot H_2O$ (**15e** · H₂O)

76.1 mg (0.51 mmol) D-Xylose werden in 4 mL (0.28 M, 1.12mmol) [Pd(R,R-chxn)(OH)₂] unter Eiskühlung gelöst und für 24 Stunden bei 4 °C rühren gelassen. Man sättigt die Lösung

anschließend mit gekühltem Aceton und lässt zusätzlich weiteres Aceton über die Gasphase bei 4 °C eindiffundieren. Nach 5 Tagen beobachtet man die Bildung gelber Kristalle von **15e** · H₂O (hn120).

*[Pd(R,R-*chxn*)(β-D-Xylp1,2H₋₂)] 15f*

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: a86801.1/2004) δ = 2.98 (dd, 1H, *H2*, ³*J*_{1,2} = 7.6, ³*J*_{2,3} = 9.4), δ = 3.18–3.26 (1H, *H5A*), 3.24 (t, 1H, *H3*, ³*J*_{2,3} = ³*J*_{3,4} = 8.9/9.6), 3.42–3.46 (1H, *H4*), 3.75 (dd, 1H, *H5B*, ³*J*_{4,5B} = 5.5, ²*J*_{5A,5B} = -11.5), 4.35 (d, 1H, *H1*, ³*J*_{1,2} = 7.56).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: a86802.1/2004) δ = 66.3 (*C5*), 70.0 (*C4*), 76.9 (*C3*), 83.6 (*C2*), 105.8 (*C1*).

*[Pd(R,R-*chxn*)(β-D-Xylf1,3H₋₂)] 15g*

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: a86801.1/2004) δ = 3.29 (dd, 1H, *H3*, ³*J*_{2,3} = 1.1, ³*J*_{3,4} = 3.4), 3.62 (s, 1H, *H2*, ³*J*_{1,2} = ³*J*_{2,3} ≈ 1), 3.93 (m, 1H, *H4*, ³*J*_{3,4} = ³*J*_{4,5B} = 3.9/4.1, ³*J*_{4,5A} = 7.8/8.0), 4.11 (dd, 1H, *H5B*, ³*J*_{4,5B} = 4.8, ²*J*_{5A,5B} = -11.7), 4.44 (s, 1H, *H1*, ³*J*_{1,2} < 1), 4.47 (dd, 1H, *H5A*, ³*J*_{4,5A} = 8.0, ²*J*_{5A,5B} = -11.7).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: a86802.1/2004) δ = 62.6 (*C5*), 75.3 (*C3*), 82.7 (*C4*), 83.3 (*C2*), 104.2 (*C1*).

*[Pd(R,R-*chxn*)(α-D-Xylf1,2H₋₂)] 15h*

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: a86801.1/2004) δ = 3.05–3.07 (*H1*, *H4*), 3.72 (dd, 1H, *H2*, ³*J*_{1,2} = 3.0, ³*J*_{2,3} = 1.8), 4.06 (dd, 1H, *H3*, ³*J*_{2,3} = 1.8/1.6, ³*J*_{3,4} = 3.7/3.4), 5.10 (d, 1H, *H1*, ³*J*_{1,2} = 3.0).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: a86802.1/2004) δ = 60.8 (*C5*), 78.1 (*C3*), 78.7 (*C4*), 88.9 (*C2*), 112.3 (*C1*).

5.4.5.2 D-Glucosekomplexe

2D-NMR-Messung (2003) der 3:1-Umsetzung: 32A5 (COSY-45), 32A6 (TOCSY), 32A7 (HMQC), 32A8 (HMBC).

2D-NMR-Messung (2004) der 1:1-Umsetzung: are86507pfg.1 (COSY-45), are86508Qpfg.1 (HMQC), are86508Bpfg.1 (HMBC).

$[Pd(R,R\text{-chxn})]_2(\alpha\text{-D-Glcp1,2;3,4H-4})$ **16a**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 32A3/2003) $\delta = 2.68$ (dd, 1H, H_2 , $^3J_{1,2} = 3.7$, $^3J_{2,3} = 8.8$), 2.92 (t, 1H, H_4 , $^3J_{3,4} = ^3J_{4,5} = 9.5$), 3.53 (dd, 1H, H_{6B} , $^3J_{5,6B} = 6.2/5.7$, $^2J_{6A,6B} = -12.1/-11.7$), 3.64–3.72 (1H, H_5), 3.70 (dd, 1H, H_{6A} , $^3J_{5,6A} = 2.2$, $^2J_{6A,6B} = -11.9$), 4.34 (t, 1H, H_3 , $^3J_{2,3} = 9.0$, $^3J_{3,4} = 9.5$), 4.92 (d, 1H, H_1 , $^3J_{1,2} = 3.7$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 32A4/2003) $\delta = 61.1$ (C6), 74.7 (C5), 79.0 (C4), 83.4 (C2), 86.3 (C3), 102.5 (C1).

$[Pd(R,R\text{-chxn})]_2(\beta\text{-D-Glcp1,2;3,4H-4})$ **16b**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 32A3/2003) $\delta = 2.93$ (dd, 1H, H_2 , $^3J_{1,2} = 7.5/7.7$, $^3J_{2,3} = 9.0/9.2$), 2.95 (t, 1H, H_4 , $^3J_{3,4} = ^3J_{4,5} = 9.2/9.0$), 3.18 (t, 1H, H_3 , $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 9.2/9.0$), 3.22–3.26 (1H, H_5), 3.47 (dd, 1H, H_{6B} , $^3J_{5,6B} = 7.3$, $^2J_{6A,6B} = -12.1$), 3.69 (1H, H_{6A}), 4.25 (d, 1H, H_1 , $^3J_{1,2} = 7.0$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 32A4/2003) $\delta = 61.5$ (C6), 76.7 (C5), 80.3 (C4), 85.2 (C2), 87.0 (C3), 106.0 (C1).

$[Pd(R,R\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Glcp1,2,H-2})]$ **16c**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: are86501.1/2004) $\delta = 2.73$ (dd, 1H, H_2 , $^3J_{1,2} = 3.9$, $^3J_{2,3} = 8.9$), 4.20 (t, 1H, H_3 , $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 9.2$), 5.13 (d, 1H, H_1 , $^3J_{1,2} = 3.9$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: are86502.1/2004) $\delta = 61.2$ (C6), 69.5 (C4), 71.9 (C5), 76.8 (C3), 80.3 (C2), 102.2 (C1).

$[Pd(R,R\text{-chxn})(\beta\text{-D-Glcp1,2H-2})]$ **16d**

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: are86501.1/2004) $\delta = 61.2$ (C6), 69.9 (C4), 76.8 (C3), 77.0 (C5), 83.5 (C2), 104.8 (C1).

5.4.5.3 D-Arabinosekomplexe

2D-NMR-Messung (2003) der 3:1-Umsetzung: 31A12 (COSY-45), 31A13 (TOCSY), 31A14 (HMQC), 31A15 (HMBC), 31A16 (DQF-COSY), 31A17 (HMQC-TOCSY).

2D-NMR-Messung (2004) der 1:1-Umsetzung: are86107pfg.1 (COSY-45), are86108Qpfg.1 (HMQC), are86108Bpfg.1 (HMBC).

$[Pd(R,R\text{-chxn})_2(\beta\text{-D-Arap1,2;3,4H-4})] \mathbf{17a}$

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 31A10/2003) $\delta = 3,28$ (ddd, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 4.5$, $^3J_{4,5A} = 10.2$, $^3J_{4,5B} = 5.3$), $3,34$ (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 1.9$, $^3J_{2,3} = 3.0$), $3,57$ (t, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = 3.2$, $^3J_{3,4} = 3.4$), $3,61$ (dd, 1H, $H5B$, $^3J_{4,5B} = 5.4$, $^2J_{5A,5B} = -10.9$), $3,90$ (t, 1H, $H5A$, $^3J_{4,5A} = 10.8$, $^2J_{5A,5B} = -10.8$), $4,36$ (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 1.6$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 31A11/2003) $\delta = 64.8$ (C5), 73.2 (C4), 82.2 (C3), 83.9 (C2), 104.2 (C1).

$[Pd(R,R\text{-chxn})_2(\beta\text{-D-Arap1,2;3,4H-4})] \cdot 10 \text{H}_2\text{O} (\mathbf{17a} \cdot 10 \text{H}_2\text{O})$

Zu 55.6 mg (0.37 mmol) D-Arabinose werden unter Eiskühlung 4 mL (0.28 M, 1.12 mmol) $[Pd(R,R\text{-chxn})(OH)_2]$ gegeben und die Lösung für 24 Stunden bei 4 °C gerührt. Durch anschließende Sättigung der Lösung mit gekühltem Aceton und zusätzlicher Eindiffusion von weiterem Aceton aus der Gasphase bilden sich innerhalb von 2 Tagen bei 4 °C Kristalle von $\mathbf{17a} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (hn097).

$[Pd(R,R\text{-chxn})_2(\alpha\text{-D-Arap1,2;3,4H-4})] \mathbf{17b}$

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 31A10/2003) $\delta = 2.76$ (dd, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = 9.2$, $^3J_{3,4} = 4.1$), 3.44 (m, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 4.1$, $^3J_{4,5A} = ^3J_{4,5B} = 3.4$), 3.81 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 7.6$, $^3J_{2,3} = 9.1$), 4.02 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 7.6$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 31A11/2003) $\delta = 67.2$ (C5), 78.9 (C4), 84.3 (C3), 84.7 (C2), 105.3 (C1).

$[Pd(R,R\text{-chxn})(\beta\text{-D-Arap1,2H-2})] \mathbf{17c}$

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: are86101.1/2004) $\delta = 3.37$ (dd, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = 2.7$, $^3J_{2,3} = 5.5$), ≈ 3.94 , 4.70 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 2.7$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: are86102.1/2004) $\delta = 62.5$ (C5), 68.8 (C4), 71.5 (C3), 80.5 (C2), 103.3 (C1).

*[Pd(R,R-*chxn*)(α -D-Araf1,3H₂)] 17d*

¹³C-NMR: (100 MHz, D₂O, Nr.: are86102.1/2004) δ = 62.5 (C5), 77.1 (C3), 82.4 (C2), 89.0 (C4), 104.5 (C1).

*[Pd(R,R-*chxn*)(β -D-Araf1,2H₂)] 17e*

¹³C-NMR: (100 MHz, D₂O, Nr.: are86102.1/2004) δ = 62.9 (C5), 78.4 (C3), 82.4 (C4), 88.9 (C2) 110.2 (C1).

5.4.5.4 D-Ribosekomplexe

2D-NMR-Messung (2003) der 3:1-Umsetzung: 43A3 (COSY-45), 43A4 (TOCSY), 45A4 (HMQC), 45A6 (HMBC).

2D-NMR-Messung (2004) der 1:1-Umsetzung: are97007pfg.1 (COSY-45), are97008Qpfg.1 (HMQC), are97008Bpfg.1 (HMBC).

*[{Pd(R,R-*chxn*)}₂(β -D-Ribp1,2;3,4H₄)] 18a*

¹H-NMR: (400 MHz, D₂O, Nr.: 43A1/2003) δ = 3.12 (dd, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 7.9, ³J_{2,3} = 2.9), 3.14 (m, 1H, H₄), 3.51 (dd, 1H, H_{5B}, ³J_{4,5B} = 5.5/5.7, ²J_{5A,5B} = -11.0/-11.2), 3.96 (t, 1H, H₃, ³J_{2,3} = 2.9, ³J_{3,4} = 3.1), 4.13 (t, 1H, H_{5A}, ³J_{4,5A} = 10.8, ²J_{5A,5B} = -11.0), 4.71 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 7.9).

¹³C-NMR: (100 MHz, D₂O, Nr.: 43A2/2003) δ = 66.2 (C5), 77.3 (C4), 81.8 (C2), 83.8 (C3), 101.5 (C1).

*[Pd(R,R-*chxn*)(α -D-Ribp1,2H₂)] 18b*

¹H-NMR: (400 MHz, D₂O, Nr.: are97001.1/2004) δ = 3.44 (dd, 1H, H_{5B}, ³J_{4,5B} = 0.7, ²J_{5A,5B} = -12.5), 3.64–3.67 (2H, H₃, H₄), 3.84 (m, 1H, H₂, ³J_{2,3} = 2.4), 3.91 (dd, 1H, H_{5A}, ³J_{4,5A} = 2.6, ²J_{5A,5B} = -12.5), 4.26 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 1.3).

¹³C-NMR: (100 MHz, D₂O, Nr.: are97002.1/2004) δ = 66.3 (C5), 66.9 (C4), 70.0 (C3), 83.4 (C2), 106.1 (C1).

[Pd(R,R-chxn)(α -D-Ribp1,2H₋₂)] · 2.25 H₂O (18b · 2.25 H₂O)

Man löst 15 mg (1 mmol) D-Ribose unter Eiskühlung in 2 mL (0.5 M, 1 mmol) [Pd(R,R-chxn)(OH)₂] und lässt die Lösung bei 4 °C für 1 Stunde rühren. 0.4 mL dieser Lösung sättigt man anschließend mit gekühltem Aceton, überschichtet zusätzlich mit gekühltem Ethanol und gibt die Lösung bei 4 °C in den Kühlschrank. Nach 2 Tagen wird nochmals mit 2 mL gekühltem Ethanol überschichtet. Nach weiteren 2–3 Tagen bei 4 °C erhält man nadelförmige Kristalle von **18b** · 2.25 H₂O (in414). Die entstandenen Kristalle sind äußerst empfindlich und zersetzen sich außerhalb der Mutterlösung innerhalb weniger Sekunden/Minuten.

[Pd(R,R-chxn)(α -D-Ribf1,3H₋₂)] 18c

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are97001.1/2004) δ = 3.10 (d, 1H, H3, ³J_{2,3} = 5.3, ³J_{3,4} <1), 3.48–3.56 (2H, H5A, H5B), 3.88–3.91 (1H, H2), 4.20 (t, 1H, H4, ³J_{3,4} <1, ³J_{4,H5A} = 4.8, ³J_{4,H5B} = 4.6), 4.43 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 4.4).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: are97002.1/2004) δ = 62.5 (C5), 70.4 (C3), 72.8 (C2), 87.0 (C4), 96.5 (C1).

[Pd(R,R-chxn)(α -D-Ribf1,2H₋₂)] 18d

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are97001.1/2004) δ = 3.04 (t, 1H, H3, ³J_{2,3} = ³J_{3,4} = 3.0), 3.68 (t, H2, ³J_{1,2} = 3.0, ³J_{2,3} = 2.7), 4.55 (ddd, 1H, H4, ³J_{3,4} = 3.0, ³J_{4,5A} = 5.3, ³J_{4,5B} = 8.0/7.8), 5.03 (d, 1H, H1, ³J_{1,2} = 3.0).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: are97002.1/2004) δ = 61.9 (C5), 67.5 (C3), 80.7 (C4), 82.6 (C2), 111.7 (C1).

5.4.5.5 D-Mannosekomplexe

2D-NMR-Messung (2003) der 2:1-Umsetzung: 48A12 (COSY), 48A13 (TOCSY), 48A14 (HMQC), 48A15 (HMBC).

2D-NMR-Messung (2004) der 1:1-Umsetzung: are97507pfg.1 COSY, are97508Qpfg.1 HMQC, are97508Bpfg.1 (HMBC).

Messung der 1:1-Umsetzung mit (1-¹³C)-D-Mannose (2004): 50A4 (¹H), 50A5 (¹³C entkoppelt), 50A6 (¹³C gekoppelt), 50A7 (HMBC).

*[Pd(R,R-*chxn*)₂(β-D-Manp1,2;3,4*H*-₄)] 19a*

¹H-NMR: (400 MHz, D₂O, Nr.: 48A10/2003) δ = 3.07 (ddd, 1H, *H*5, ³*J*_{4,5} ≈ 9.4, ³*J*_{5,6A} = 2.2, ³*J*_{5,6B} = 8.3), 3.26–3.30 (2H, *H*3, *H*4), 3.61 (dd, 1H, *H*6B, ³*J*_{5,6B} = 8.3, ²*J*_{6A,6B} = -12.1), 3.77–3.78 (t, 1H, *H*2), 3.79 (dd, 1H, *H*6A, ³*J*_{5,6A} = 2.2, ²*J*_{6A,6B} = -12.1), 4.19 (d, 1H, *H*1, ³*J*_{1,2} = 1.4).

¹³C-NMR: (100 MHz, D₂O, Nr.: 48A11/2003) δ = 62.0 (*C*6), 75.3 (*C*4), 76.8 (*C*5), 84.1 (*C*3), 85.9 (*C*2), 108.0 (*C*1).

*[Pd(R,R-*chxn*)(β-D-Manp1,2*H*-₂)] 19b*

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are97501.1/2004) δ = 3.16 (ddd, 1 H, *H*5, ³*J*_{4,5} = 8.9, ³*J*_{5,6A} = 1.8, ³*J*_{5,6B} = 7.1), 3.49–3.55 (2H, *H*3, *H*4), 3.74 (dd, 1H, *H*6B, ³*J*_{5,6B} = 6.9, ²*J*_{6A,6B} = -12.1), 3.83 (dd, 1H, *H*2, ³*J*_{1,2} = 1.1, ³*J*_{2,3} = 3.2), 3.88 (dd, 1H, *H*6A, ³*J*_{5,6A} = 2.3, ²*J*_{6A,6B} = -12.1), 4.29 (d, 1H, *H*1, ³*J*_{1,2} = 1.4).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: are97502.1/2004) δ = 61.7 (*C*6), 67.6 (*C*4), 72.8 (*C*3), 75.8 (*C*5), 82.9 (*C*2), 106.3 (*C*1).

*[Pd(R,R-*chxn*)(α-D-Manp2,3*H*-₂)] 19c*

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are97501.1/2004) δ = 3.00 (dd, 1H, *H*3, ³*J*_{2,3} = 4.1, ³*J*_{3,4} = 8.7), 3.61 (m, 1H, *H*5), 3.66 (dd, 1H, *H*2, ³*J*_{1,2} = 1.4, ³*J*_{2,3} = 4.1), 4.09 (dd, 1H, *H*4, ³*J*_{3,4} = 8.7, ³*J*_{4,5} = 9.9), 4.88 (s, 1H, *H*1, ³*J*_{1,2} < 1).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: are97502.1/2004) δ = 61.5 (*C*6), 70.5 (*C*4), 72.8 (*C*5), 80.0 (*C*3), 81.3 (*C*2), 94.3 (*C*1).

5.4.5.6 D-Galactosekomplexe

2D-NMR-Messung (2003) der 3:1-Umsetzung: 32A10 (¹H), are26802.1 (¹³C), are26807pfg.1 (COSY-45), are268tocsy.1 (TOCSY), are26808Qpfg.1 (HMQC).

2D-NMR-Messung (2004) der 1:1-Umsetzung: are86601.1 (¹H), are86602.1 (¹³C), are86607pfg.1 (COSY-45), are86608Qpfg.1 (HMQC), are86608Bpfg.1 (HMBC).

$[Pd(R,R\text{-chxn})_2(\beta\text{-D-Galp1,2;3,4H-4})]$ **20a**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 32A10/2003) $\delta = 2.74$ (dd, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = 9.2$, $^3J_{3,4} = 3.9/4.0$), 3.41 (d, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} = 4.0$, $^3J_{4,5} < 1$), 3.94 (dd, 1H, $H2$, $^3J_{2,3} = 9.2$, $^3J_{1,2} = 7.7$), 4.13 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} = 7.5$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, D_2O , Nr.: are26802.1/2003) $\delta = 62.3$ (C6), 76.3 (C5), 79.6 (C4), 84.9 (C3), 85.0 (C2), 105.3 (C1).

$[Pd(R,R\text{-chxn})_2(\beta\text{-D-Galf1,3;5,6H-4})]$ **20b**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 32A10/2003) $\delta = 3.17$ (dd, 1H, $H6A$, $^3J_{5,6A} = 3.7$, $^2J_{6A,6B} = -10.1$), 3.18 (s, 1H, $H3$, $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} < 1$), 3.30 (s, 1H, $H2$, $^3J_{1,2} = ^3J_{2,3} < 1$), 3.49 (dd, 1H, $H6B$, $^3J_{5,6A} < 1$, $^2J_{6A,6B} = -10.1$), $3.54\text{--}3.61$ (m, 1H, $H5$), 4.12 (d, 1H, $H4$, $^3J_{3,4} < 1$, $^3J_{4,5} = 2.6$), 4.48 (d, 1H, $H1$, $^3J_{1,2} < 1$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, D_2O , Nr.: are26802.1/2003) $\delta = 72.9$ (C6), 78.8 (C3), 80.5 (C5), 81.1 (C2), 87.9 (C4), 105.3 (C1).

$[Pd(R,R\text{-chxn})_2(\alpha\text{-D-Galp1,2;3,4H-4})]$ **20c**

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, D_2O , Nr.: are26802.1/2003) $\delta = 62.3$ (C6), 71.1 (C5), 79.1 (C3), 81.4 (C4), 83.2 (C2), 102.0 (C1).

5.4.6 Disaccharidkomplexe

Die 2D-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der $Pd(R,R\text{-chxn})$ /Disaccharidkomplexe erfolgte in bis zu zwei verschiedenen molaren Reaktionsverhältnissen von $[Pd(R,R\text{-chxn})(\text{OD})_2]$ zum jeweiligen Disaccharid. Man löst dafür unter Eiskühlung 0.5 mmol (1:1) oder 0.17 mmol (3:1) des Disaccharids in 1 mL (0.5 M, 0.5 mmol) $[Pd(R,R\text{-chxn})(\text{OD})_2]$ und lässt die Lösung für 2 Stunden bei 4 °C rühren.

5.4.6.1 α,α -Trehalosekomplexe

Im Falle der Umsetzung mit α,α -Trehalose beobachtet man bei einem molaren Reaktionsverhältnis von 3:1 nach 1.5 Stunden die Bildung eines Feststoffes, welcher von der Lösung abfiltriert und getrocknet wird. Der Feststoff löst sich gut in Wasser und mäßig in Methanol.

2D-NMR (2004): 08A8 (^1H), 08A9 (^{13}C), 08A10 (COSY-45), 08A12 (TOCSY), 08A14 (HMQC), 08A16 (HMBC), 08A17 (DQF-COSY).

FAB⁺-MS: (Lsgm.: Methanol) $m/z = 779.5$ [$\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2(\text{TrehaloseH}_{-4})$], 561.5 [$\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\text{TrehaloseH}_{-2})$].

$[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp3,4H}_{-2}\text{-}(1\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp3',4'H}_{-2}\}]$ **21a**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 08A8/2004) $\delta = 3.02$ (t, 2H, H_4, H_4' , $^3J_{3,4} = ^3J_{4,5} = ^3J_{3',4'} = ^3J_{4',5'} = 9.4$), 3.48 (dd, 2H, H_2, H_2' , $^3J_{1,2} = ^3J_{1',2'} = 4.1$, $^3J_{2,3} = ^3J_{2',3'} = 9.9$), 3.57–3.61 (m, 2H, $H_{6B}, H_{6B'}$), 3.59 (t, 2H, H_3, H_3' , $^3J_{2,3} = ^3J_{2',3'} = 9.9$, $^3J_{3,4} = ^3J_{3',4'} = 9.2$), 3.69 (m, 2H, H_5, H_5' , $^3J_{5,6A} = ^3J_{5',6A'} = 2.1$), 3.81 (dd, 2H, $H_{6A}, H_{6A'}$, $^3J_{5,6A} = ^3J_{5',6A'} = 2.1$, $^2J_{6A,6B} = ^2J_{6A',6B'} = -12.3/-12.1$), 4.97 (d, 2H, H_1, H_1' , $^3J_{1,2} = ^3J_{1',2'} = 3.9$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, H_2O , 11ARE5/2003) $\delta = 61.4$ (C_6, C_6'), 74.0 (C_2, C_2'), 74.7 (C_5, C_5'), 79.7 (C_4, C_4'), 82.0 (C_3, C_3'), 93.5 (C_1, C_1').

$[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp2,3H}_{-2}\text{-}(1\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp3',4'H}_{-2}\}]$ **21b**

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, H_2O , 11ARE5/2003) $\delta = 61.4$ (C_6'), 61.5 (C_6), 72.1 (C_4), 72.9 (C_5), 74.0 (C_2'), 74.6 (C_5'), 79.8 (C_4'), 80.7 (C_2), 81.7 (C_3), 81.9 (C_3'), 93.1 (C_1'), 93.7 (C_1).

5.4.6.2 Methyl- β -lactopyranosidkomplexe

2D-NMR-Messung (2004) der 3:1-Umsetzung: 04A3 (COSY-45), 04A4 (TOCSY), 04A5 (HMQC), 04A6 (HMBC).

$[\{\text{Pd}(\text{R,R-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Galp3,4H}_{-2}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-Me-}\beta\text{-D-Glcp2',3'H}_{-2}\}]$ **22a**

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 04A1/2004) $\delta = 2.88$ (dd, 1H, H_3 , $^3J_{2,3} = 9.0$, $^3J_{3,4} = 3.9$), 3.00 (dd, 1H, H_2' , $^3J_{1',2'} = 7.9$, $^3J_{2',3'} = 9.5$), 3.31 (m, 1H, H_5' , $^3J_{4',5'} = 9.5$), 3.38 (t, 1H, H_3' , $^3J_{2',3'} = 9.5$, $^3J_{3',4'} = 9.2$), 3.47 (s, 3H, OCH_3'), 3.54 (t, 1H, H_4' , $^3J_{3',4'} = 9.2$, $^3J_{4',5'} = 9.5$), 3.68 (1H, H_4 , $^3J_{3,4} = 3.9$), 3.74 (dd, 1H, $H_{6B'}$, $^3J_{5',6B'} = 5.3$, $^2J_{6A',6B'} = -12.1$), 3.95 (dd, 1H, $H_{6A'}$, $^3J_{5',6A'} = 2.2$, $^2J_{6A',6B'} = -12.5$), 4.09 (t, 1H,

$H2$, ${}^3J_{1,2} = {}^3J_{2,3} = 8.4/8.6$, 4.18 (d, 1H, $H1$, ${}^3J_{1,2} = 8.1$), 4.20 (d, 1H, $H1'$, ${}^3J_{1',2'} = 7.7$).

${}^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 04A2/2004) $\delta = 57.2$ (OCH_3'), 59.8 ($\text{C6}'$), 62.5 (C6), 74.4 (C2), 74.6 (C5), 76.5 ($\text{C5}'$), 76.8 ($\text{C4}'$), 79.8 (C4), 82.1 ($\text{C2}'$), 83.0 (C3), 84.3 ($\text{C3}'$), 102.4 (C1), 104.5 ($\text{C1}'$).

$[\{Pd(\text{R,R-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Galp}2,3\text{H}_{-2}\text{-}(1\rightarrow4)\text{-Me-}\beta\text{-D-Glcp}2',3'\text{H}_{-2}\}]$ **22b**

${}^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 04A2/2004) $\delta = 57.2$ (OCH_3'), 59.8 ($\text{C6}'$), 61.7 (C6), 71.0 (C4), 76.5 ($\text{C5}'$), 76.8 ($\text{C4}'$), 77.5 (C5), 79.9 (C2), 82.1 ($\text{C2}'$), 82.3 (C3), 84.3 ($\text{C3}'$), 103.2 (C1), 104.5 ($\text{C1}'$).

5.4.6.3 Saccharosekomplex

2D-NMR-Messung (2004) der 1:1-Umsetzung: 12A1 (${}^1\text{H}$), 12A2 (${}^{13}\text{C}$), 12A3 (COSY-45-*ps*), 12A4 (COSY-45), 12A5 (TOCSY), 12A6 (HMQC), 12A7 (HMBC).

2D-NMR-Messung (2003) der 3:1-Umsetzung: 30A11 (${}^1\text{H}$), 30A12 (${}^{13}\text{C}$), 30A13 (COSY-45), 30A14 (TOCSY), 30A15 (HMQC), 30A16 (HMBC), 30A17 (HSQC).

$[\{Pd(\text{R,R-chxn})\}_2\{\beta\text{-D-Fruf}1,3\text{H}_{-2}\text{-}(2\leftrightarrow1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}3',4'\text{H}_{-2}\}]$ **23**

${}^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 30A11/2003) $\delta = 2.85$ (d, 1H, $H1\text{B}$, ${}^2J_{1\text{A},1\text{B}} = -11.0$), 2.99 (d, 1H, $H1\text{A}$, ${}^2J_{1\text{A},1\text{B}} = -11.0$), 3.09 (t, 1H, $H4'$, ${}^3J_{3',4'} = 9.5$, ${}^3J_{4',5'} = 9.7$), 3.35 (dd, 1H, $H2'$, ${}^3J_{1',2'} = 3.3/3.5$, ${}^3J_{2',3'} = 9.7/9.9$), 3.52 (d, 1H, $H3$, ${}^3J_{3,4} = 8.6$), 3.64 (dd, 1H, $H6\text{B}'$, ${}^3J_{5',6\text{B}'} \approx 5.4$, ${}^2J_{6\text{A}',6\text{B}'} = -12.6$), 3.68–3.83 (2H, $H6\text{A}$, $H6\text{B}$), 3.74–3.80 (1H, $H6\text{A}'$), 3.79–3.83 (1H, $H5$), 3.79–3.83 (1H, $H4$), 3.85–3.88 (m, 1H, $H5'$), 4.17 (t, 1H, $H3'$, ${}^3J_{2',3'} = 9.7$, ${}^3J_{3',4'} = 9.5$), 5.11 (d, 1H, $H1'$, ${}^3J_{1',2'} = 3.3$).

${}^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 30A12/2003) $\delta = 60.6$ ($\text{C6}'$), 63.1 (C6), 64.9 (C1), 73.9 (C4), 74.8 ($\text{C2}'$), 75.1 ($\text{C5}'$), 79.5 ($\text{C4}'$), 82.6 (C5), 82.9 (C3), 83.0 ($\text{C3}'$), 92.4 ($\text{C1}'$), 107.8 (C2).

5.4.6.4 Lactulosekomplexe

2D-NMR-Messung (2004) der 1:1-Umsetzung: are85001.1 (${}^1\text{H}$), are85002.1 (${}^{13}\text{C}$), are85007pfg.1 (COSY-45).

2D-NMR-Messung (2003) der 3:1-Umsetzung: 30A1 (^1H), 30A3 (^{13}C), 30A4 (COSY-45), 30A5 (TOCSY), 30A6 (HMQC), 30A7 (HMBC), 30A8 (HSQC), 30A9 (^1H nach Messung), 30A10 (^{13}C nach Messung).

*[Pd(R,R-*chxn*){ β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- β -D-Fruf2',3'H- $_2$ }]* **24a**

^{13}C -NMR: (100 MHz, H_2O , Nr.: 14ARE2/2004) $\delta = 61.7$ (C6), 63.1 (C6'), 63.4 (C1'), 69.2 (C4), 70.9 (C2), 73.0 (C3), 75.9 (C5), 81.3 (C5'), 85.6 (C4'), 86.1 (C3'), 102.2 (C1), 114.3 (C2').

*[Pd(R,R-*chxn*)] $_2$ { β -D-Galp3,4H- $_2$ -(1 \rightarrow 4)- β -D-Fruf2',3'H- $_2$ }]* **24b**

^1H -NMR: (400 MHz, D_2O , Nr.: 30A1/2003) $\delta = 2.90$ (dd, 1H, H3, $^3J_{2,3} = 8.8$, $^3J_{3,4} = 3.7$), 3.35 (d, 1H, H1B', $^2J_{1A',1B'} = -11.9$), 3.58–3.70 (m, 3H, H5, H6A, H6B), 3.72 (1H, H4, $^3J_{3,4} = 3.5$, $^3J_{4,5} < 1.0$), 3.74–3.79 (m, 1H, H6B'), 3.75 (d, 1H, H3', $^3J_{3',4'} = 5.5$), 3.76 (d, 1H, H1A', $^2J_{1A',1B'} = -11.9$), 3.84 (dd, 1H, H6A', $^3J_{5',6A'} = 2.2/2.4$, $^2J_{6A',6B'} = -12.1/12.3$), 3.95–4.00 (m, 1H, H5'), 4.08 (t, 1H, H2, $^3J_{1,2} = ^3J_{2,3} = 8.4$), 4.27 (d, 1H, H1, $^3J_{1,2} = 7.9$), 4.86 (t, 1H, H4', $^3J_{3',4'} = ^3J_{4',5'} = 5.6$).

^{13}C -NMR: (100 MHz, H_2O , Nr.: 14ARE2/2004) $\delta = 62.7$ (C6), 63.4 (C1', C6'), 74.7 (C2), 74.9 (C5), 79.9 (C4), 81.7 (C5'), 86.2 (C3', C4'), 83.2 (C3), 102.5 (C1), 114.3 (C2').

^{13}C -NMR: (100 MHz, D_2O , Nr.: 30A3/2003) $\delta = 62.3$ (C6), 63.0 (C6'), 63.1 (C1'), 74.4 (C2), 74.6 (C5), 79.7 (C4), 81.4 (C5'), 86.0 (C3', C4'), 83.0 (C3), 102.3 (C1), 114.1 (C2').

5.4.6.5 Palatinosekomplexe

2D-NMR-Messung (2004) der 3:1-Umsetzung: 32A4 (COSY-45), 32A5 (TOCSY), 32A6 (HMQC), 32A7 (HMBC).

2D-NMR-Messung (2004) der 1:1-Umsetzung: 30A5 (COSY-45), 30A6 (TOCSY), 30A7 (HMQC), 30A8 (HMBC).

*[Pd(R,R-*chxn*){ α -D-Glcp-(1 \rightarrow 6)- β -D-Fruf2',3'H- $_2$ }]* **25a**

^1H -NMR: (400 MHz, D_2O , Nr.: 30A3/2004) $\delta = 3.28$ (d, 1H, H1A', $^2J_{1A',1B'} = -11.9$), 3.42 (t, 1H, H4, $^3J_{3,4} = 9.5$, $^3J_{4,5} = 9.5$), 3.51 (dd, 1H, H2, $^3J_{1,2} = 3.5$, $^3J_{2,3} = 9.5$), 3.54

(d, 1H, $H3'$, ${}^3J_{3',4'} = 7.3$), 3.68 (d, 1H, $H1B'$, ${}^2J_{1A',1B'} = -11.9$), 3.70–3.72 (m, 2H, $H5'$, $H6B'$), 3.75 (dd, 1H, $H6A$, ${}^3J_{5,6A} = 5.50$, ${}^2J_{6A,6B} = -11.9/-12.1$), 3.80–3.84 (m, 1H, $H5$), 3.88 (dd, 1H, $H6B$, ${}^3J_{5,6B} = 1.67$, ${}^2J_{6A,6B} = -11.9/-12.1$), 3.95 (t, 1H, $H3$, ${}^3J_{2,3} = 9.45$, ${}^3J_{3,4} = 9.45$), 3.98 (dd, 1H, $H6A'$, ${}^3J_{5',6A'} = 5.50$, ${}^2J_{6A',6B'} = -12.09$), 4.70 (dd, 1H, $H4'$, ${}^3J_{3',4'} = 7.26$, ${}^3J_{4',5'} = 7.48$), 4.98 (d, 1H, $H1$, ${}^3J_{1,2} = 3.52$).

${}^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 30A4/2004) $\delta = 60.8$ (C6), 63.7 (C1'), 67.9 (C6'), 69.9 (C4), 71.8 (C2), 72.2 (C5), 73.7 (C3), 78.4 (C4'), 79.2 (C5'), 86.8 (C3'), 98.8 (C1), 114.1 (C2').

[{Pd(R,R-chxn)}₂{ α -D-Glcp3,4H₋₂-(1→6)- β -D-Fruf2',3'H₋₂}] 25b

${}^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: 32A3/2004) $\delta = 3.01$ (t, 1H, $H4$, ${}^3J_{3,4} = 9.5$, ${}^3J_{4,5} = 9.5$), 3.31 (d, 1H, $H1A'$, ${}^2J_{1A',1B'} = -11.7$), 3.43 (dd, 1H, $H2$, ${}^3J_{1,2} = 4.0$, ${}^3J_{2,3} = 10.0$), 3.58 (d, 1H, $H3'$, ${}^3J_{2',3'} = 7.3$), 3.59 (t, 1H, $H3$, ${}^3J_{2,3} = 10.0$, ${}^3J_{3,4} = 9.5$), 3.69 (d, 1H, $H1B'$, ${}^2J_{1A',1B'} = -11.7$), 3.60–3.94 (m, 6H, $H5$, $H6A$, $H6B$, $H5'$, $H6A'$, $H6B'$), 4.60 (dd, 1H, $H4'$, ${}^3J_{3',4'} = 7.3$, ${}^3J_{4',5'} = 7.5$), 4.8–4.87 (1H, $H1$).

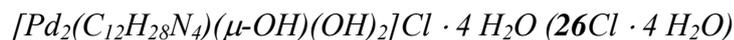
${}^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 32A2/2004) $\delta = 61.1$ (C6), 63.9 (C1'), 67.7 (C6'), 74.0 (C2), 74.3 (C5), 78.5 (C4'), 78.9 (C5'), 79.7 (C4), 82.4 (C3), 87.0 (C3'), 98.6 (C1), 114.2 (C2').

[{Pd(R,R-chxn)}₂{ α -D-Glcp2,3H₋₂-(1→6)- β -D-Fruf2',3'H₋₂}] 25c

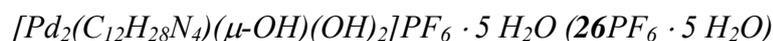
${}^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: 32A2/2004) $\delta = 60.7$ (C1), 64.0 (C1'), 68.4 (C6'), 71.9 (C4), 72.6 (C5), 78.7 (C4'), 81.3 (C5'), 81.5 (C2), 82.4 (C3), 87.0 (C3'), 99.4 (C1), 114.3 (C2').

5.5 Herstellung und Charakterisierung der $\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)$ -Komplexe

5.5.1 Kristallstrukturen $26\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $26\text{PF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und allgemeine Herstellung der $\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)$ -Komplexe in Lösung



Man löst 8 mg (0.2 mmol) NaCl bei 4 °C in 1 mL der 0.2 M (0.2 mmol) $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ -Lösung und lässt die Lösung für 24 Stunden bei 4 °C rühren. Durch Sättigung mit gekühltem Aceton und Eindiffusion von weiterem Aceton über die Gasphase bei 4 °C werden innerhalb von 1 Monat gelbe Kristalle von $26\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Nr.: gn240) erhalten.



Kristalle von $26\text{PF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wurden aus Kristallisationsansätzen der Umsetzungen von D-Threit mit $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ erhalten.

Man löst unter Eiskühlung 49 mg (0.4 mmol) D-Threit in 4 mL (0.2 M, 0.8 mmol) $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$ und lässt die Lösung bei 4 °C für 24 Stunden rühren. Zu 1 mL der Lösung werden anschließend 33 mg (0.2 mmol) NaPF_6 und 0.5 mL H_2O gegeben und unter Eiskühlung mit gekühltem *iso*-Propanol (ca. 8 mL) gesättigt. Nach 9 Tagen beobachtet man bei 4 °C Kristalle von $26\text{PF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Nr.: hn081).

Allgemeine Herstellung der Komplexe in Lösung:

Die Darstellung der $\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)$ -Kohlenhydratkomplexe erfolgt stets mit einem Überschuss von $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{OH}$. Die nachfolgenden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten beziehen sich dabei auf 2:1- bzw. 3:1-Umsetzungen. Es werden jeweils 0.15 mmol (2:1) oder 0.1 mmol (3:1) des Kohlenhydrats bzw. Kohlenhydratderivats unter Eiskühlung in 1 mL (0.3 M, 0.3 mmol) $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OD})(\text{OD})_2]\text{OD}$ gelöst und die Lösung für mindestens 24 Stunden bei 4 °C gerührt.

5.5.2 Methyl-glycopyranosidkomplexe

[Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-β-D-Xylp2,3,4H₋₃)]OD (27OD)

2D-NMR-Messung (2003) der 2:1-Umsetzung: A78107pfg.1 (COSY-45), A78108Qpfg.1 (HMQC), A78108Bpfg.1 (HMBC).

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: A78101.1/2003) $\delta = 2.95$ (dd, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 7.6, ³J_{2,3} = 9.6), 3.02 (t, 1H, H_{5A}, ³J_{4,5A} = 10.1, ²J_{5A,5B} = -11.0), 3.29 (ddd, 1H, H₄, ³J_{3,4} = 9.6, ³J_{4,5A} = 5.3, ³J_{4,5B} = 10.1), 3.41 (s, 3H, OCH₃), 3.64 (t, 1H, H₃, ³J_{2,3} = ³J_{3,4} = 9.6), 3.66 (dd, 1H, H_{5B}, ³J_{4,5B} = 5.3, ²J_{5A,5B} = -11.0), 4.07 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 7.6).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: A78102.1/2003) $\delta = 57.4$ (OCH₃), 65.8 (C₅), 77.3 (C₄), 80.4 (C₂), 99.9 (C₃), 105.9 (C₁).

[Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-β-D-Arap2,3,4H₋₃)]OD (28OD)

2D-NMR-Messung (2003) der 2:1-Umsetzung: are79707pfg.1 (COSY-45), are797pfg_tocsy.1 (TOCSY), are79708Qpfg.1 (HMQC), are79708Bpfg.1 (HMBC).

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: are79701.1/2003) $\delta = 3.00$ (dd, 1H, H₃, ³J_{2,3} ≈ 9.4/9.8, ³J_{3,4} ≈ 3.0/3.4), 3.25 (s, 3H, OCH₃), 3.33 (dd, 1H, H_{5B}, ³J_{4,5B} = 1.2/0.9, ²J_{5A,5B} = -13.1/-13.0), 3.45 (dd, 1H, H_{5A}, ³J_{4,5A} = 1.8/1.6, ²J_{5A,5B} = -12.8/-13.1), 4.03 (m, 1H, H₄), 4.17 (dd, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 3.4, ³J_{2,3} = 10.1), 4.77 (d, 1H, H₁, ³J_{1,2} = 3.2).

¹³C-NMR: (125 MHz, D₂O, Nr.: are79702.1/2003) $\delta = 55.6$ (OCH₃), 61.7 (C₅), 77.9 (C₂), 79.7 (C₄), 86.4 (C₃), 101.6 (C₁).

[Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-β-D-Ribp2,3,4H₋₃)]OD (29OD)

2D-NMR-Messung (2003) der 2:1-Umsetzung: A78507pfg.1 (COSY-45), A78508Qpfg.1 (HMQC), A78508Bpfg.1 (HMBC).

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O, Nr.: A78501.1/2003) $\delta = 2.31$ (dd, 1H, H₂, ³J_{1,2} = 7.6, ³J_{2,3} = 3.4), 2.81 (m, 1H, H₄, ³J_{3,4} = 3.2, ³J_{4,5A} = 10.8, ³J_{4,5B} = 6.0), 3.56 (s, 3H, OCH₃), 3.68 (dd, 1H, H_{5B}, ³J_{4,5B} = 6.0, ²J_{5A,5B} = -11.0), 3.97 (dd, 1H, H_{5A},

$^3J_{4,5A} = 10.8$, $^2J_{5A,5B} = -11.0$), 4.18 (t, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} = 3.5$, $^3J_{3,4} = 3.2$), 4.82 (d, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} = 7.8$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, D_2O , Nr.: A78502.1/2003) $\delta = 57.9$ (OCH_3), 65.8 (*C5*), 72.0 (*C4*), 76.2 (*C2*), 95.7 (*C3*), 105.4 (*C1*).

[Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-β-D-Glcp2,3,4H₋₃)]OD (30OD)

2D-NMR-Messung (2003) der 2:1-Umsetzung: are78807pfg.1 (COSY-45), are78808Qpfg.1 (HMQC), are78808Bpfg.1 (HMBC).

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D_2O , Nr.: are78801.1/2003) $\delta = 3.03$ (s, 3H, OCH_3), 3.03 (1H, *H2*), 3.24 (ddd, 1H, *H5*, $^3J_{4,5} = 9.4$, $^3J_{5,6A} = 2.0$, $^3J_{4,5B} = 7.5$), 3.49 (dd, 1H, *H6B*, $^3J_{5,6B} = 7.4$, $^2J_{6A,6B} = -12.4$), 3.79 (t, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} = 9.3$, $^3J_{3,4} = 9.9$), 3.80 (dd, 1H, *H6A*, $^3J_{5,6A} = 1.9/2.5$, $^2J_{6A,6B} = -11.8/12.4$), 4.15 (d, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} = 7.7$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, D_2O , Nr.: are78802.1/2003) $\delta = 60.1$ (OCH_3), 61.2 (*C6*), 77.4 (*C5*), 78.1 (*C4*), 80.8 (*C2*), 100.0 (*C3*), 104.9 (*C1*).

[Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-α-D-Manp2,3,4H₋₃)]OD (31OD)

2D-NMR-Messung (2003) der 2:1-Umsetzung: are79807pfg.1 (COSY-45), are798pfg_tocsy.1 (TOCSY), are79808Qpfg.1 (HMQC), are79808Bpfg.1 (HMBC).

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D_2O , Nr.: are79801.1/2003) $\delta = 2.78$ (dd, 1H, *H3*, $^3J_{2,3} = 4.1$, $^3J_{3,4} = 9.4$), 3.26 (s, 3H, OCH_3), 3.38 (ddd, 1H, *H5*, $^3J_{4,5} = 9.2$, $^3J_{5,6A} = 2.3$, $^3J_{4,5B} = 6.2$), 3.73 (dd, 1H, *H6B*, $^3J_{5,6B} = 6.2$, $^2J_{6A,6B} = -12.4$), 3.87 (dd, 1H, *H6A*, $^3J_{5,6A} = 2.3$, $^2J_{6A,6B} = -12.1$), 3.93 (dd, 1H, *H2*, $^3J_{1,2} = 1.1$, $^3J_{2,3} = 4.1$), 4.10 (t, 1H, *H4*, $^3J_{3,4} = ^3J_{4,5} = 9.6$), 4.45 (s, 1H, *H1*, $^3J_{1,2} < 1$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, D_2O , Nr.: are79802.1/2003) $\delta = 54.9$ (OCH_3), 61.3 (*C6*), 73.9 (*C5*), 76.2 (*C4*), 81.1 (*C2*), 90.6 (*C3*), 101.0 (*C1*).

[Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(Me-β-D-Galp3,4,6H₋₃)]OD (32aOD)

2D-NMR-Messung (2003) der 2:1-Umsetzung: are78907pfg.1 (COSY-45), are78908Qpfg.1 (HMQC), are78908Bpfg.1 (HMBC).

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D_2O , Nr.: are78901.1/2003) $\delta = 2.52\text{--}2.54$ (1H, H_3), 3.29 (dd, 1H, H_{6A} , $^3J_{5,6A} = 9.1$, $^2J_{6A,6B} = -13.5$), 3.56 (s, 3H, OCH_3), 3.66–3.70 (1H, H_{6B}), 3.79 (dd, 1H, H_4 , $^3J_{3,4} = 3.8/4.1$, $^3J_{4,5} = 0.5/0.8$), 3.96–3.99 (1H, H_5), 4.16 (d, 1H, H_1 , $^3J_{1,2} = 8.0$), 4.41 (dd, 1H, H_2 , $^3J_{1,2} = 8.0$, $^3J_{2,3} = 9.1$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, D_2O , Nr.: are78902.1/2003) $\delta = 57.4$ (OCH_3), 64.0 (C_6), 73.5 (C_5), 75.5 (C_2), 80.7 (C_4), 81.9 (C_3), 104.4 (C_1).

$[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp2,3,4H-}_3)]\text{OD}$ (**32bOD**)

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D_2O , Nr.: are78901.1/2003) $\delta = 2.86\text{--}2.92$ (1H, H_3), 3.39–3.42 (1H, H_5), 3.49 (s, 3H, OCH_3), 3.65–3.73 (2H, H_{6A} , H_{6B}), 4.03–4.40 (2H, H_2 , H_4), 4.04 (d, 1H, H_1 , $^3J_{1,2} \approx 6.9$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, D_2O , Nr.: are78902.1/2003) $\delta = 56.8$ (OCH_3), 61.7 (C_6), 74.1 (C_5), 79.9 (C_2), 80.4 (C_4), 92.6 (C_2), 104.0 (C_1).

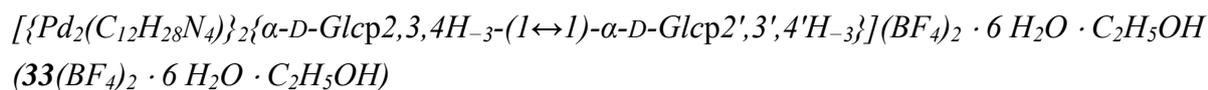
5.5.3 α,α -Trehalosekomplex

2D-NMR-Messung (2003) der 3:1-Umsetzung: are25707pfg.1 (COSY-45), are257pfg_tocsy.1 (TOCSY), are25708Qpfg.1 (HMQC), are25708Bpfg.1 (HMBC).

$[\{\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp2,3,4H-}_3\text{-}(1\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp2',3',4'H-}_3\}](\text{OD})_2$ (**33(OD)₂**)

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O , Nr.: are25701.1/2003) $\delta = 2.97$ (t, 2H, H_4 , H_4' , $^3J_{3,4} = ^3J_{4,5} = ^3J_{3',4'} = ^3J_{4',5'} = 9.4/9.9$), 3.32 (dd, 2H, H_2 , H_2' , $^3J_{1,2} = ^3J_{1',2'} = 4.1$, $^3J_{2,3} = ^3J_{2',3'} = 10.2$), 3.39–3.43 (m, 2H, H_5 , H_5' , $^3J_{4,5} = ^3J_{4',5'} = 9.1$, $^3J_{5,6A} = ^3J_{5',6A'} = 1.4/1.9$, $^3J_{5,6B} = ^3J_{5',6B'} = 6.3$), 3.50 (dd, 2H, H_{6B} , H_{6B}' , $^3J_{5,6B} = ^3J_{5',6B'} = 6.3/6.0$, $^2J_{6A,6B} = ^2J_{6A',6B'} = -12.6/-12.4$), 3.70 (dd, 2H, H_{6A} , H_{6A}' , $^3J_{5,6A} = ^3J_{5',6A'} = 1.6$, $^2J_{6A,6B} = ^2J_{6A',6B'} = -12.4$), 3.78 (t, 2H, H_3 , H_3' , $^3J_{2,3} = ^3J_{2',3'} = ^3J_{3,4} = ^3J_{3',4'} = 9.9/9.6$), 4.86 (d, 2H, H_1 , H_1' , $^3J_{1,2} = ^3J_{1',2'} = 3.8$).

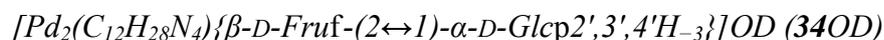
$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, D_2O , Nr.: are25702.1/2003) $\delta = 60.7$ (C_6 , C_6'), 75.5 (C_5 , C_5'), 77.3 (C_4 , C_4'), 79.8 (C_2 , C_2'), 92.1 (C_1 , C_1'), 95.2 (C_3 , C_3').



227 mg (0.6 mmol) α,α -Trehalose werden unter Stickstoff und Eiskühlung vorgelegt, in 6 mL (0.2 M, 1.2 mmol) [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(μ -OH)(OH)₂]OH gelöst und die Lösung bei 4 °C für 48 Stunden rühren gelassen. Zu 1 mL dieser Lösung werden 22 mg (0.2 mmol) NaBF₄ gegeben und die Lösung anschließend mit 1 mL *iso*-Propanol überschichtet. Nach 5 Monaten bei 4 °C wird die Lösung erneut mit 1 mL *iso*-Propanol überschichtet und weiter im Kühlschrank aufbewahrt. Man beobachtet nach weiteren 5 Monaten die Bildung eines orangefarbenen Öls, welches von der restlichen Lösung abgetrennt und anschließend mit 1 mL Ethanol überschichtet wird. Innerhalb von 1.5 Jahren bei 4 °C beobachtet man die Entstehung gelber, plättchenförmiger Kristalle von **33**(BF₄)₂ · 6 H₂O · C₂H₅OH (Nr.: in255).

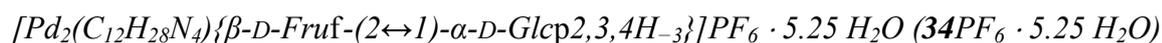
5.5.4 Saccharosekomplex

2D-NMR-Messung (2003) der 2:1-Umsetzung: are25807pfg.1 (COSY-45), are258pfg_tocsy.1 (TOCSY), are25808Qpfg.1 (HMQC), are25808Bpfg.1 (HMBC).



¹H-NMR: (400 MHz, D₂O, Nr.: are25801.1/2003) δ = 3.03 (t, 1H, H4', ³J_{3',4'} = 9.6, ³J_{4',5'} = 9.3), 3.21 (dd, 1H, H2', ³J_{1',2'} = 3.6, ³J_{2',3'} = 10.2), 3.58–3.61 (m, 1H, H5'), 3.63 (d, 1H, H1B, ²J_{1A,1B} = -12.4), 3.74 (d, 1H, H1A, ²J_{1A,1B} = -12.4), 3.78–3.82 (m, 1H, H5), 3.93 (d, 1H, H3, ³J_{3,4} = 8.2), 3.95 (t, 1H, H4, ³J_{3,4} = ³J_{4,5} ≈ 8.2), 4.22 (t, 1H, H3', ³J_{2',3'} = 9.9, ³J_{3',4'} = 9.6), 5.20 (d, 1H, H1', ³J_{1',2'} = 3.6).

¹³C-NMR: (100 MHz, D₂O, Nr.: are25802.1/2003) δ = 60.0 (C6'), 63.0 (C1), 63.5 (C6), 74.9 (C5'), 75.2 (C4), 76.7 (C4'), 79.1 (C2'), 80.3 (C3), 82.6 (C5), 91.7 (C1'), 95.2 (C3'), 103.2 (C2).



Kristalle von **34PF₆** · 5.25 H₂O wurden aus einer 1:1-Umsetzung erhalten. Man legt 274 mg (0.8 mmol) Saccharose unter Stickstoff und Eiskühlung vor, löst den Zucker in 4 mL (0.2 M, 0.8 mmol) [Pd₂(C₁₂H₂₈N₄)(μ -OH)(OH)₂]OH und lässt die Lösung bei 4 °C für 48 Stunden rühren. Zu 2 mL dieser Lösung werden anschließend 66 mg (0.39 mmol) NaPF₆ gegeben, wodurch innerhalb weniger Minuten ein Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird auf 40 °C erwärmt und so viel Wasser zugesetzt, bis sich der ausgefallene Niederschlag gerade wieder

auföst. Man lässt die Lösung zunächst auf Raumtemperatur abkühlen und gibt sie anschließend bei 4 °C in den Kühlschrank. Nach 1 Jahr beobachtet man Kristalle von $34\text{PF}_6 \cdot 5.25 \text{H}_2\text{O}$ (Nr.: in262).

Anhang

A1 Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

Tab. A.1.1: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})_2]\text{CO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**1** · 5 H₂O) und $[\{\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})\}_2(\text{Eryt1,2;3,4H}_4)] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (**2a** · 20 H₂O).

	1 · 5 H ₂ O	2a · 20 H ₂ O
Summenformel	C ₂₆ H ₇₆ N ₈ O ₁₆ Pd ₂	C ₁₆ H ₇₄ N ₄ O ₂₄ Pd ₂
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	969.77	919.61
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁
$a/\text{Å}$	6.82860(10)	6.9279(5)
$b/\text{Å}$	12.7168(2)	12.2913(6)
$c/\text{Å}$	14.1254(3)	23.1488(18)
$\alpha/^\circ$	116.5287(7)	90
$\beta/^\circ$	100.6232(7)	96.992(9)
$\gamma/^\circ$	93.2418(10)	90
$V/\text{Å}^3$	1065.12(3)	1956.5(2)
<i>Z</i>	1	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.51190(4)	1.56102(16)
μ/mm^{-1}	0.915	1.003
Kristallgröße/mm	0.16 × 0.035 × 0.03	0.28 × 0.06 × 0.02
Temperatur/K	293(2)	293(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4.125	2.75
θ -Bereich/ $^\circ$	3.21–27.52	1.77–25.87
N_{hkl} (Metrik)	10111	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9033–0.9767	0.6458–0.8465
N_{hkl} (gesamt, $I > 0$)	20188	13861
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	9169	6452
R_{int}	0.0367	0.0953
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0648	0.1915
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	8357	3553
x, y (Wichtung)	0, 0	0.0266, 0
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0.029(15)	–0.04(8)
$N_{\text{Parameter}}$	531	193
$N_{\text{Restraints}}$	33	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0312	0.0471
$R_w(F^2)$	0.0604	0.1039
S (goodness of fit)	1.030	0.778
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.002
max. Restdichte/e Å ^{–3}	0.379	0.955
min. Restdichte/e Å ^{–3}	–0.603	–0.695

[a] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.03769). Die O-H- und H-H-Abstände in den Kristallwassermolekülen wurden auf 0.83(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

[b] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.01276).

Tab. A.1.2: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [$\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2(\text{D-Thre1,2;3,4H}_4)$] \cdot 6 H₂O (**3a** \cdot 6 H₂O) und [$\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{AnEryt2,3H}_2)$] \cdot 6 H₂O (**4** \cdot 6 H₂O).

	3a \cdot 6 H ₂ O	4 \cdot 6 H ₂ O
Summenformel	C ₁₆ H ₄₆ N ₄ O ₁₀ Pd ₂	C ₁₀ H ₃₂ N ₂ O ₉ Pd
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	667.40	430.79
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	5.5417(3)	11.0660(2)
$b/\text{\AA}$	17.5646(9)	12.3123(2)
$c/\text{\AA}$	26.6679(19)	13.1523(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	2595.8(3)	1791.97(5)
Z	4	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.7077(2)	1.55196(4)
μ/mm^{-1}	1.439	1.076
Kristallgröße/mm	$0.29 \times 0.09 \times 0.03$	$0.24 \times 0.11 \times 0.07$
Temperatur/K	293(2)	293(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.75	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	1.92–25.80	3.31–27.51
N_{hkl} (Metrik)	5000	26359
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8637–0.9643	0.8215–0.9317
N_{hkl} (gesamt, $I > 0$)	18450	23729
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	4916	4086
R_{int}	0.1157	0.1266
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1455	0.0651
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	3045	3868
x, y (Wichtung)	0.0870, 0	0.0441, 0.7619
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	0.0011(4)	–
Flack-Parameter	0.03(9)	–0.01(3)
$N_{\text{Parameter}}$	276	201
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0578	0.0351
$R_w(F^2)$	0.1571	0.0881
S (goodness of fit)	0.892	1.083
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	5.112 ^[c]	0.631
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–1.430	–1.889

[a] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.02560).

[b] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.04148).

[c] Restdichte um C91, Pd2, O94, C61 und C3.

Tab. A.1.3: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H}_2)] \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**5a** · 2.5 H₂O) und $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp3,4H}_2)] \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (**7a** · 9 H₂O).

	5a · 2.5 H ₂ O	7a · 9 H ₂ O
Summenformel	C ₂₄ H ₅₈ N ₄ O ₁₅ Pd ₂	C ₁₃ H ₄₁ N ₂ O _{13.50} Pd
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	855.58	547.89
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2</i>	<i>C2</i>
$a/\text{Å}$	18.9330(5)	23.9692(5)
$b/\text{Å}$	6.8860(2)	12.0482(2)
$c/\text{Å}$	14.4389(4)	8.5329(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	115.3663(15)	103.9313(9)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	1700.95(8)	2391.70(8)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.67052(8)	1.52161(5)
μ/mm^{-1}	1.129	0.838
Kristallgröße/mm	0.25 × 0.18 × 0.02	0.28 × 0.08 × 0.06
Temperatur/K	293(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	3.19–27.51	3.27–27.49
N_{hkl} (Metrik)	17615	40405
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.7756–0.9749	0.8399–0.9580
N_{hkl} (gesamt, $I > 0$)	13959	25692
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	3745	5323
R_{int}	0.0406	0.0650
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0406	0.0477
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	3426	4853
x, y (Wichtung)	0.0220, 1.6177	0.0623, 3.4301
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0.04(3)	–0.02(3)
$N_{\text{Parameter}}$	225	282
$N_{\text{Restraints}}$	8	4
$R(F_{\text{obs}})$	0.0273	0.0406
$R_w(F^2)$	0.0607	0.1039
S (goodness of fit)	1.054	1.047
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ^{–3}	0.875	1.592
min. Restdichte/e Å ^{–3}	–0.667	–0.675

[a] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.03958). Die O-H- und H-H-Abstände in den Kristallwassermolekülen wurden auf 0.83(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

[b] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.03441). Die O-H- und H-H-Abstände in den Kristallwassermolekülen wurden auf 0.83(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

Tab. A.1.4: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-L-Arap2,3H}_2)] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**8b** · 2 H₂O) und $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribp2,4H}_2)] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**9c** · 3 H₂O).

	8b · 2 H ₂ O	9c · 3 H ₂ O
Summenformel	C ₁₂ H ₂₈ N ₂ O ₇ Pd	C ₁₂ H ₃₀ N ₂ O ₈ Pd
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	418.78	436.80
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1$
$a/\text{Å}$	6.62420(10)	10.1338(5)
$b/\text{Å}$	9.0132(2)	6.9394(3)
$c/\text{Å}$	27.3581(5)	12.6999(6)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	98.797(2)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	1633.42(5)	882.58(7)
Z	4	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.70296(5)	1.64365(13)
μ/mm^{-1}	1.171	1.091
Kristallgröße/mm	$0.14 \times 0.14 \times 0.13$	$0.27 \times 0.07 \times 0.02$
Temperatur/K	293(2)	293(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.050	3.850
θ -Bereich/ $^\circ$	3.18–27.49	3.25–25.16
N_{hkl} (Metrik)	47444	10801
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8404–0.8717	0.8313–0.9765
N_{hkl} (gesamt, $I > 0$)	27634	9457
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	3756	3118
R_{int}	0.0920	0.0807
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0595	0.0730
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	3185	2785
x, y (Wichtung)	0.0409, 2.1225	0.0189, 0
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	0.0008(4)	0.0179(17)
Flack-Parameter	−0.02(5)	−0.08(5)
$N_{\text{Parameter}}$	208	230
$N_{\text{Restraints}}$	3	7
$R(F_{\text{obs}})$	0.0435	0.0358
$R_w(F^2)$	0.0938	0.0792
S (goodness of fit)	1.030	1.049
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.002	0.001
max. Restdichte/ e Å^{-3}	1.552	0.662
min. Restdichte/ e Å^{-3}	−0.601	−0.535

[a] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.03108). Die O-H- und H-H-Abstände in den Kristallwassermolekülen wurden auf 0.83(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

[b] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.05199). Die O-H- und H-H-Abstände in den Kristallwassermolekülen wurden auf 0.83(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

Tab. A.1.5: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}2,3\text{H}_2)] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**10a** · 3 H₂O) und $[\text{Pd}(\text{R},\text{R}\text{-chxn})(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_2)] \text{ H}_2\text{O}$ (**12** · H₂O).

	10a · 3 H ₂ O	12 · H ₂ O
Summenformel	C ₁₃ H ₃₂ N ₂ O ₉ Pd	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₆ Pd
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	466.82	400.76
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	9.48220(10)	9.3845(2)
$b/\text{\AA}$	8.12840(10)	7.11390(10)
$c/\text{\AA}$	13.1084(3)	12.3037(3)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	108.0143(7)	91.8629(8)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	960.80(3)	820.97(3)
Z	2	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.61363(5)	1.62124(6)
μ/mm^{-1}	1.012	1.157
Kristallgröße/mm	$0.20 \times 0.11 \times 0.08$	$0.21 \times 0.06 \times 0.03$
Temperatur/K	293(2)	293(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.050	4.050
θ -Bereich/ $^\circ$	3.17–27.47	3.31–27.48
N_{hkl} (Metrik)	10444	10791
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8576–0.9435	0.8502–0.9689
N_{hkl} (gesamt, $I > 0$)	15679	15870
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	4250	3737
R_{int}	0.0465	0.0455
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0410	0.0384
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	4098	3520
x, y (Wichtung)	0.0395, 0.2336	0.0230, 0.1086
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0.01(2)	–0.02(3)
$N_{\text{Parameter}}$	246	198
$N_{\text{Restraints}}$	10	4
$R(F_{\text{obs}})$	0.0268	0.0249
$R_w(F^2)$	0.0681	0.0549
S (goodness of fit)	1.063	1.087
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.834	0.292
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	–0.991	–0.535

[a] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.03688). Die O-H- und H-H-Abstände in den Kristallwassermolekülen wurden auf 0.83(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

[b] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.04167). Die O-H- und H-H-Abstände in den Kristallwassermolekülen wurden auf 0.83(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

Tab. A.1.6: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-L-Threof1,3H}_2)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**13a** · 2 H₂O) und $[\text{Pd}(\text{R,R-chxn})(\alpha\text{-D-Xylp1,2H}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **15e** · H₂O.

	13a · 2 H ₂ O	15e · H ₂ O
Summenformel	C ₂₀ H ₄₈ N ₄ O ₁₂ Pd ₂	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₆ Pd
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	749.45	386.74
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1$
$a/\text{Å}$	5.45490(10)	8.85230(10)
$b/\text{Å}$	22.9461(6)	7.51400(10)
$c/\text{Å}$	11.7928(3)	12.0437(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	102.5462(8)	97.4640(10)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	1440.84(6)	794.313(19)
Z	2	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.72749(7)	1.61700(4)
μ/mm^{-1}	1.312	1.192
Kristallgröße/mm	0.12 × 0.04 × 0.02	0.35 × 0.06 × 0.04
Temperatur/K	293(2)	293(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.000	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	3.20–27.45	3.20–27.50
N_{hkl} (Metrik)	52438	18149
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8965–0.9722	0.8698–0.9751
N_{hkl} (gesamt, $I > 0$)	20269	18827
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	6207	3641
R_{int}	0.0801	0.0461
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1023	0.0409
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	4584	3375
x, y (Wichtung)	0.0363, 0	0.0413, 0.3684
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	0.00(3)	0.00(4)
$N_{\text{Parameter}}$	371	191
$N_{\text{Restraints}}$	13	4
$R(F_{\text{obs}})$	0.0497	0.0286
$R_w(F^2)$	0.0945	0.0748
S (goodness of fit)	1.004	1.071
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001
max. Restdichte/ e Å^{-3}	0.942	1.343
min. Restdichte/ e Å^{-3}	–0.726	–0.570

[a] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.03272). Die O-H- und H-H-Abstände in den Kristallwassermolekülen wurden auf 0.83(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

[b] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.03007). Die O-H- und H-H-Abstände in den Kristallwassermolekülen wurden auf 0.83(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

Tab. A.1.7: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\{\text{Pd}(R,R\text{-chxn})\}_2(\beta\text{-D-Arap1,2;3,4H}_4)] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (**17a** · 10 H₂O) und $[\text{Pd}(R,R\text{-chxn})(\alpha\text{-D-Ribp1,2H}_2)] \cdot 2.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**18b** · 2.25 H₂O).

	17a · 10 H ₂ O	18b · 2.25 H ₂ O
Summenformel	C ₁₇ H ₄₂ N ₄ O ₁₅ Pd ₂	C ₄₄ H ₁₀₆ N ₈ O ₂₉ Pd ₄
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	755.37	1637.03
Kristallsystem	hexagonal	triklin
Raumgruppe	$P6_1$	$P1$
$a/\text{Å}$	14.9420(2)	13.2049(5)
$b/\text{Å}$	14.942	13.9351(8)
$c/\text{Å}$	24.4539(2)	13.9134(7)
$\alpha/^\circ$	90	64.272(2)
$\beta/^\circ$	90	66.188(2)
$\gamma/^\circ$	120	81.8750(18)
$V/\text{Å}^3$	4728.23(10)	2108.30(18)
Z	6	1
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.59173(3)	1.28938(11)
μ/mm^{-1}	1.206	0.906
Kristallgröße/mm	$0.10 \times 0.08 \times 0.07$	$0.35 \times 0.06 \times 0.03$
Temperatur/K	293(2)	293(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	3.750
θ -Bereich/ $^\circ$	3.15–27.47	3.15–27.53
N_{hkl} (Metrik)	43477	95864
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8859–0.9539	0.8935–0.9801
N_{hkl} (gesamt, $I > 0$)	56543	26347
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	7221	17010
R_{int}	0.0573	0.0563
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0395	0.1157
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	6767	12014
x, y (Wichtung)	0.0256, 11.9925	0.1740, 11.6777
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	–	0.0195(19)
Flack-Parameter	0.04(4)	0.04(6)
$N_{\text{Parameter}}$	364	706
$N_{\text{Restraints}}$	13	3
$R(F_{\text{obs}})$	0.0395	0.1060
$R_w(F^2)$	0.0930	0.2997
S (goodness of fit)	1.154	1.051
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å^{-3}	1.014	2.572 ^[c]
min. Restdichte/e Å^{-3}	–0.740	–0.980

[a] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.05947). Die O-H- und H-H-Abstände in den Kristallwassermolekülen wurden auf 0.83(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

[b] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.05840).

[c] Restdichte um Palladium(II).

Tab. A.1.8: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**26Cl** · 4 H₂O) und $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]\text{PF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**26PF₆** · 5 H₂O).

	26Cl · 4 H ₂ O	26PF₆ · 5 H ₂ O
Summenformel	C ₆ H _{23.5} Cl _{0.5} N ₂ O _{5.5} Pd	C ₁₂ H ₄₁ F ₆ N ₄ O ₈ PPd ₂
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	335.91	727.28
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/m$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	6.10990(10)	6.68330(10)
$b/\text{Å}$	25.7990(3)	12.8203(2)
$c/\text{Å}$	8.84590(10)	15.4036(3)
$\alpha/^\circ$	90	81.0575(6)
$\beta/^\circ$	107.1380(10)	78.1205(6)
$\gamma/^\circ$	90	89.5200(10)
$V/\text{Å}^3$	1332.46(3)	1275.46(4)
Z	4	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.67448(4)	1.89374(6)
μ/mm^{-1}	1.501	1.559
Kristallgröße/mm	$0.17 \times 0.10 \times 0.07$	$0.16 \times 0.10 \times 0.07$
Temperatur/K	293(2)	293(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	3.16–27.48	3.22–27.44
N_{hkl} (Metrik)	17933	18145
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8959–0.9510	0.8054–0.9427
N_{hkl} (gesamt, $I > 0$)	26161	21008
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	3105	5786
R_{int}	0.0377	0.0356
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0269	0.0393
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	2770	5163
x, y (Wichtung)	0.0104, 0.7727	0.0256, 2.3926
Verfeinerung	[a]	[a]
Extinktionsparameter	0.0036(3)	0.0050(5)
Flack-Parameter	–	–
$N_{\text{Parameter}}$	176	334
$N_{\text{Restraints}}$	14	16
$R(F_{\text{obs}})$	0.0194	0.0295
$R_w(F^2)$	0.0434	0.0753
S (goodness of fit)	1.039	1.054
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å^{-3}	0.462	1.754
min. Restdichte/e Å^{-3}	–0.465	–0.908

[a] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.04186). Die O-H- und H-H-Abstände in den Kristallwassermolekülen wurden auf 0.83(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

[b] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.04564). Die O-H- und H-H-Abstände in den Kristallwassermolekülen wurden auf 0.83(2) Å und 1.31(2) Å fixiert.

Tab. A.1.9: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\{\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\}_2\{\alpha\text{-D-Glcp}2,3,4\text{H}_3\text{-}(1\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}2',3',4'\text{H}_3\}](\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**33** $(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) und $[\text{Pd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\{\beta\text{-D-Fruf-(}2\leftrightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}2,3,4\text{H}_3\}]\text{PF}_6 \cdot 5.25 \text{H}_2\text{O}$ (**34** $\text{PF}_6 \cdot 5.25 \text{H}_2\text{O}$).

	33 $(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	34 $\text{PF}_6 \cdot 5.25 \text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{90}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Pd}_4$	$\text{C}_{96}\text{H}_{230}\text{F}_{36}\text{N}_{16}\text{Na}_2\text{O}_{65}\text{P}_6\text{Pd}_8$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1546.45	4416.05
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P1$
$a/\text{\AA}$	11.3529(2)	12.8298(2)
$b/\text{\AA}$	14.1520(3)	15.3282(3)
$c/\text{\AA}$	17.4393(4)	21.4902(3)
$\alpha/^\circ$	90	75.6408(12)
$\beta/^\circ$	95.5624(10)	77.8612(12)
$\gamma/^\circ$	90	89.6386(6)
$V/\text{\AA}^3$	2788.71(10)	3997.96(11)
Z	2	1
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.84170(7)	1.83422(5)
μ/mm^{-1}	1.370	1.078
Kristallgröße/mm	$0.21 \times 0.15 \times 0.10$	$0.26 \times 0.26 \times 0.20$
Temperatur/K	293(2)	293(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.050	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	3.16–27.47	3.15–27.35
N_{hkl} (Metrik)	165785	68568
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.7510–0.8893	0.7610–0.8841
N_{hkl} (gesamt, $I > 0$)	46056	51292
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	11566	31472
R_{int}	0.0727	0.0413
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0534	0.0912
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	10330	22578
x, y (Wichtung)	0.0764, 2.8258	0.1334, 0
Verfeinerung	[a]	[b]
Extinktionsparameter	0.0018(3)	0.00138(19)
Flack-Parameter	–0.04(3)	–0.06(3)
$N_{\text{Parameter}}$	678	1463
$N_{\text{Restraints}}$	12	3
$R(F_{\text{obs}})$	0.0479	0.0679
$R_w(F^2)$	0.1242	0.2134
S (goodness of fit)	1.042	1.014
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.002
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	1.127	2.095
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–1.158	–1.867

[a] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome sowie der Fluoratome eines Tetrafluoroborat-Anions erfolgte auf jeweils gemeinsame U_{iso} -Werte (H-Atome: 0.04727, F-Atome: 0.32863). Die B-F- und F-F-Abstände dieses Tetrafluoroborat-Anions wurden auf 1.35(2) \AA und 2.12(2) \AA fixiert.

[b] Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome sowie aller Fluoratome erfolgte auf jeweils gemeinsame U_{iso} -Werte (H-Atome: 0.03791, F-Atome: 0.10215).

A2 Abbildungen der Kristallstrukturen

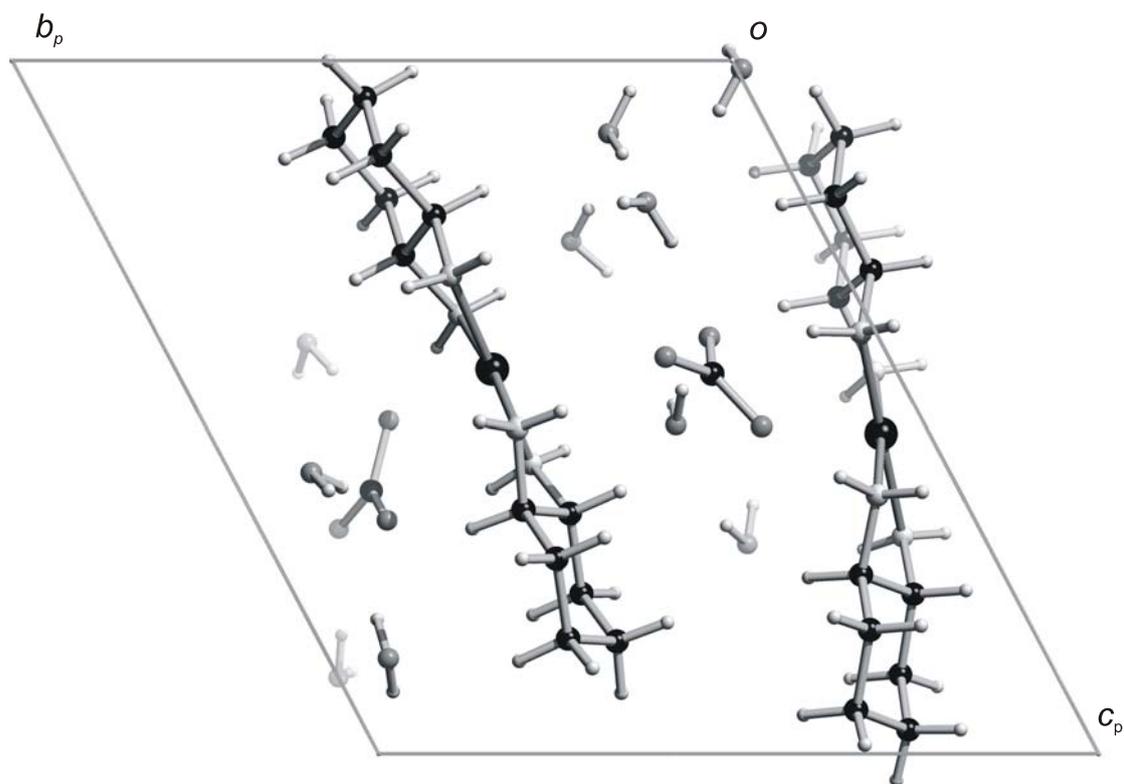


Abb. A.2.1: Die Kristallstruktur von $1 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P1$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

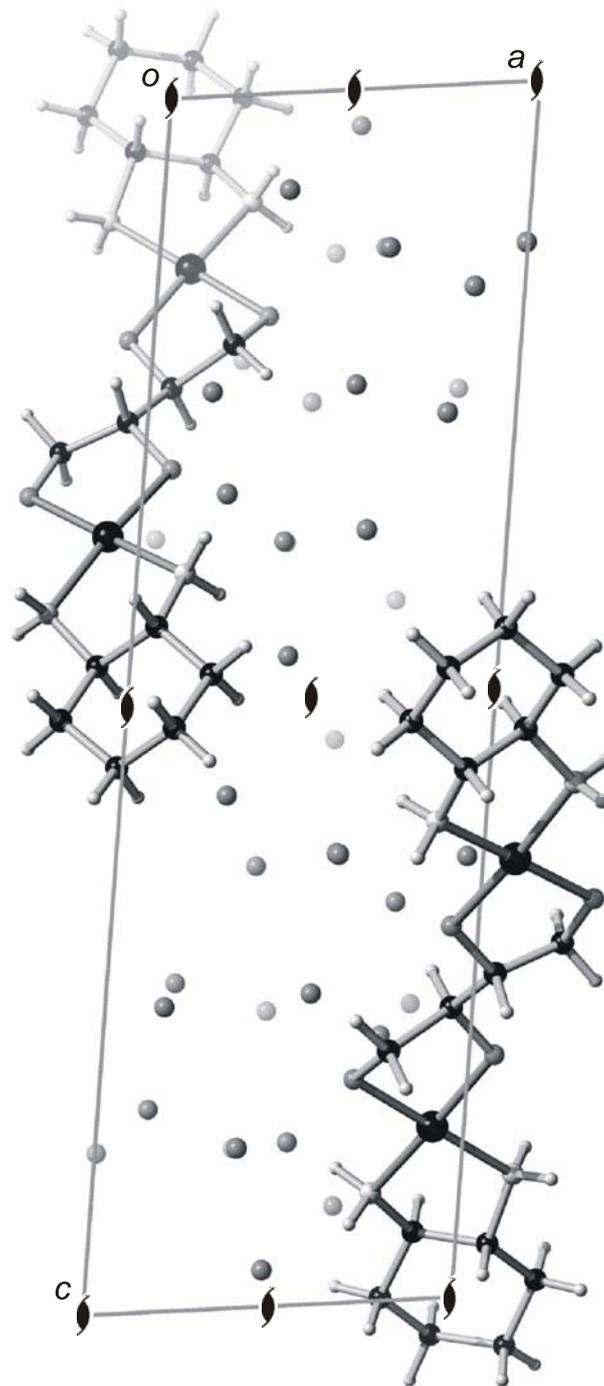


Abb. A.2.2: Die Kristallstruktur von $2a \cdot 20 H_2O$ in der Raumgruppe $P2_1$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

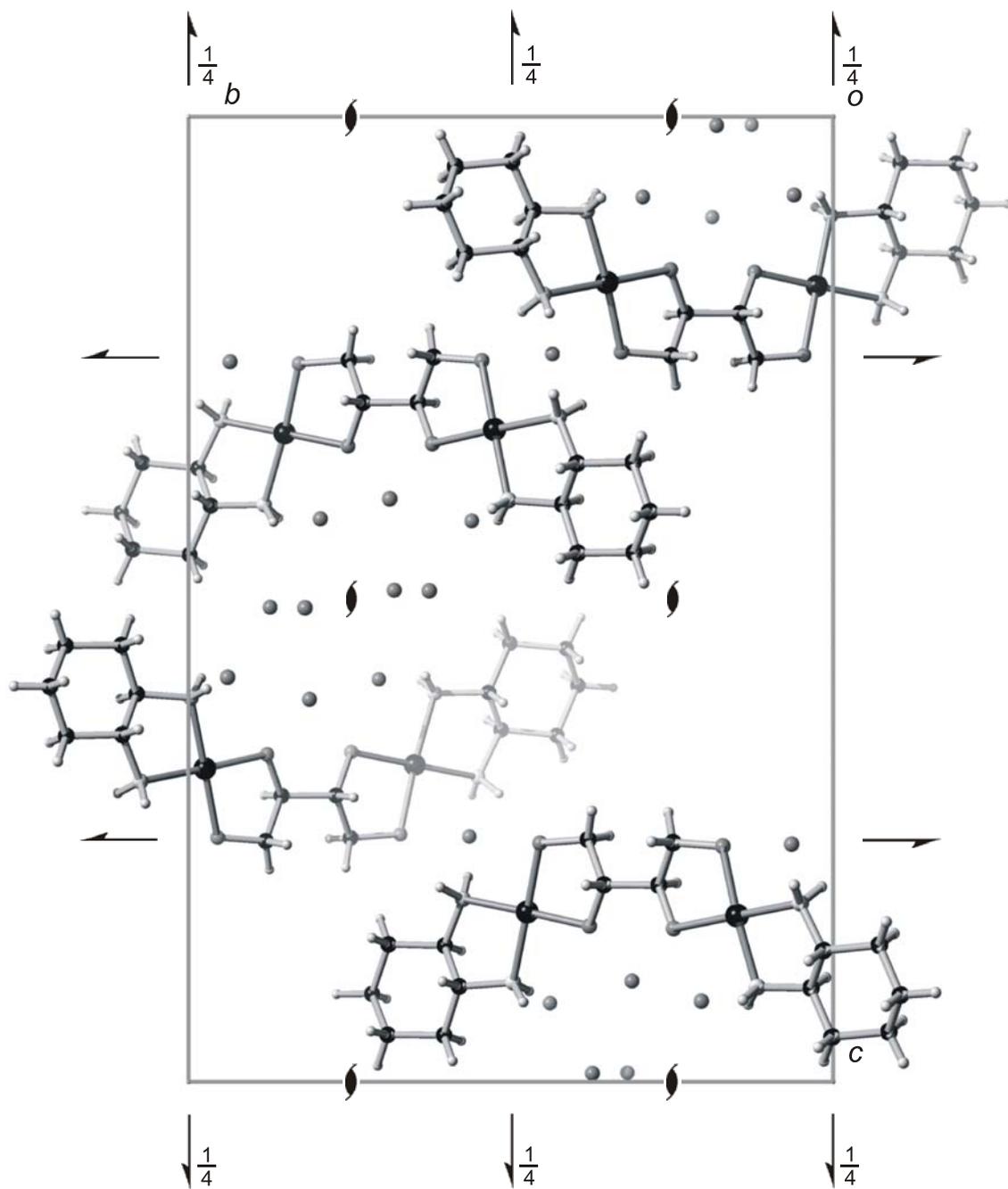


Abb. A.2.3: Die Kristallstruktur von $3a \cdot 6 H_2O$ in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

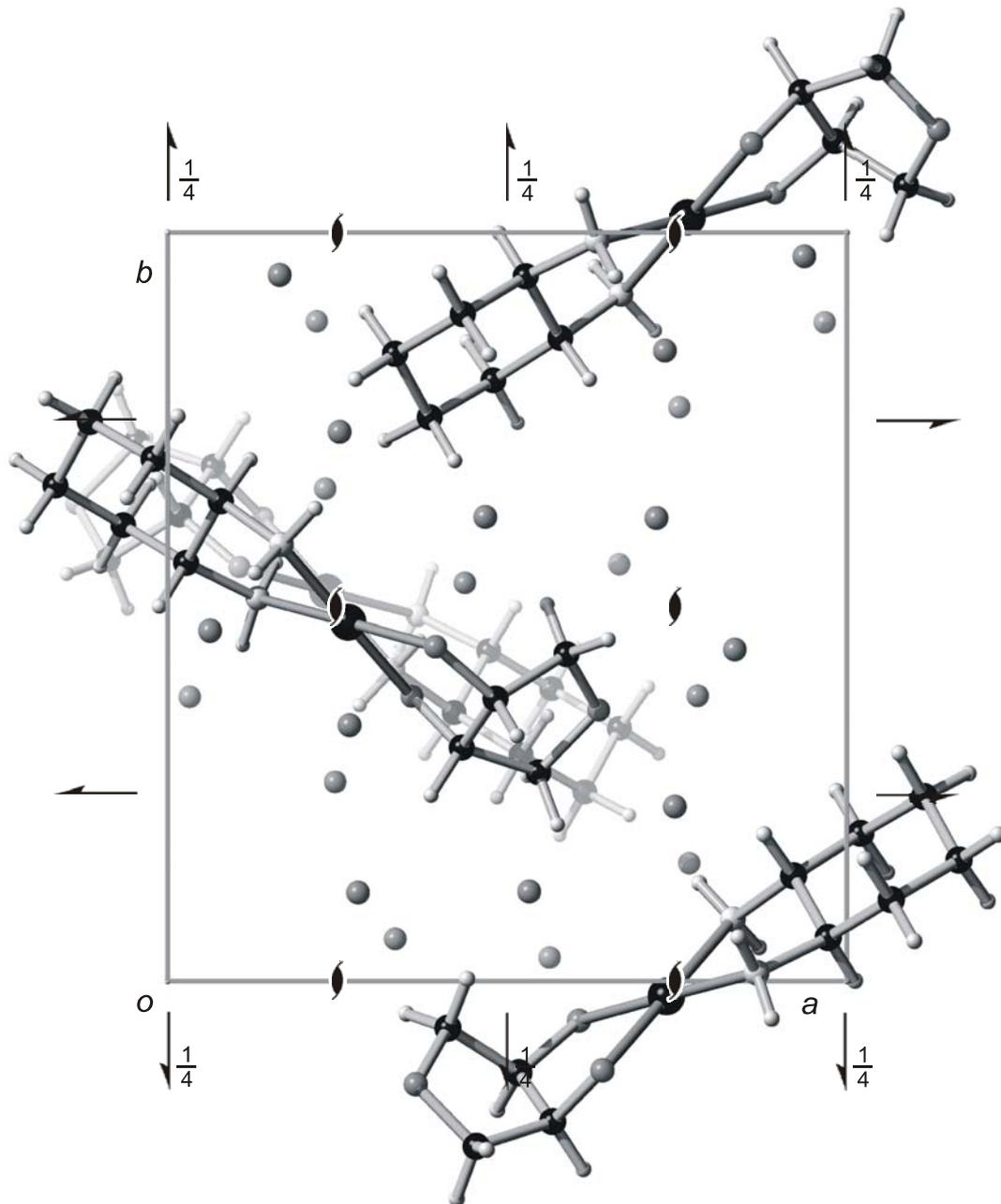


Abb. A.2.4: Die Kristallstruktur von $4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

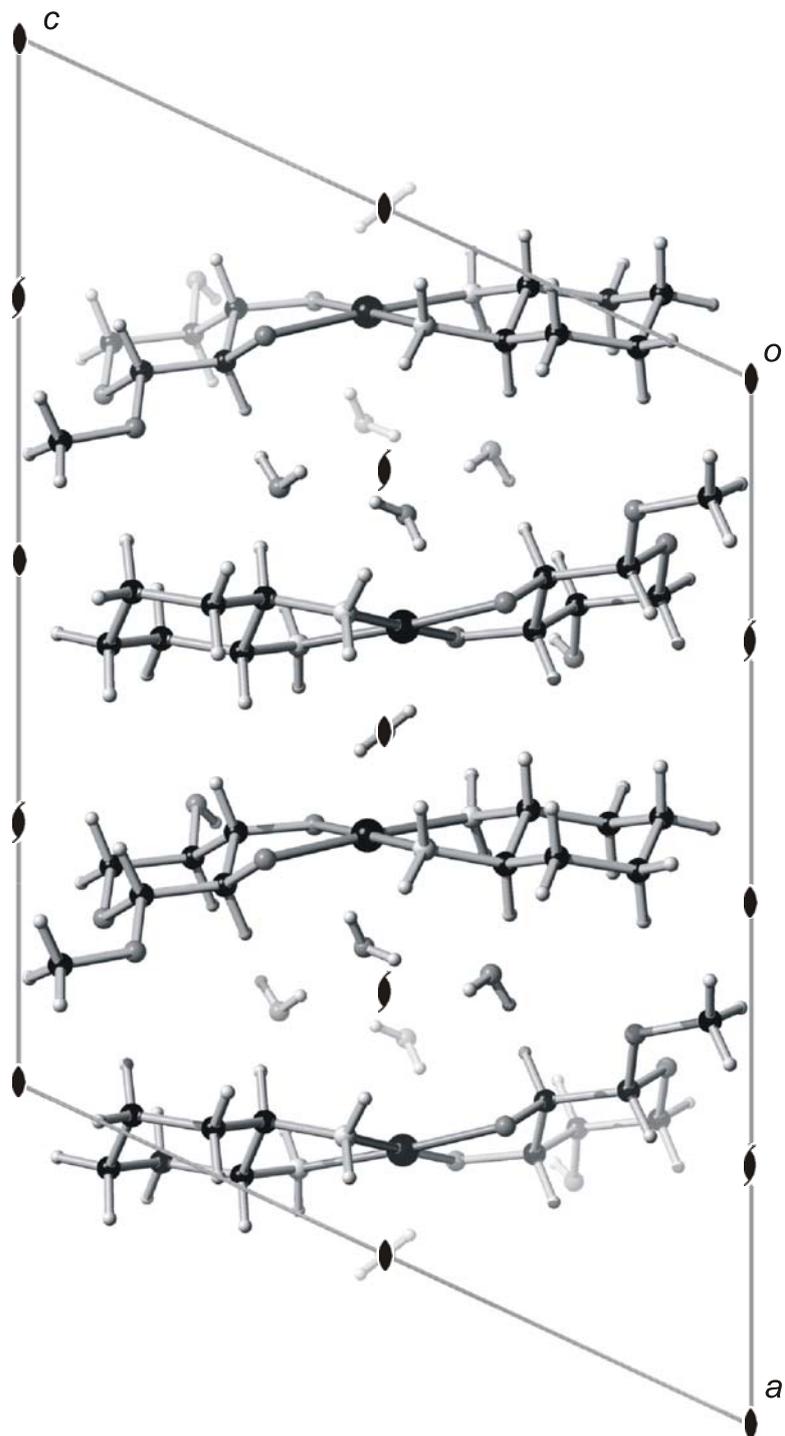


Abb. A.2.5: Die Kristallstruktur von **5a** · 2.5 H₂O in der Raumgruppe C2 mit Blick entlang [0 $\bar{1}$ 0]. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

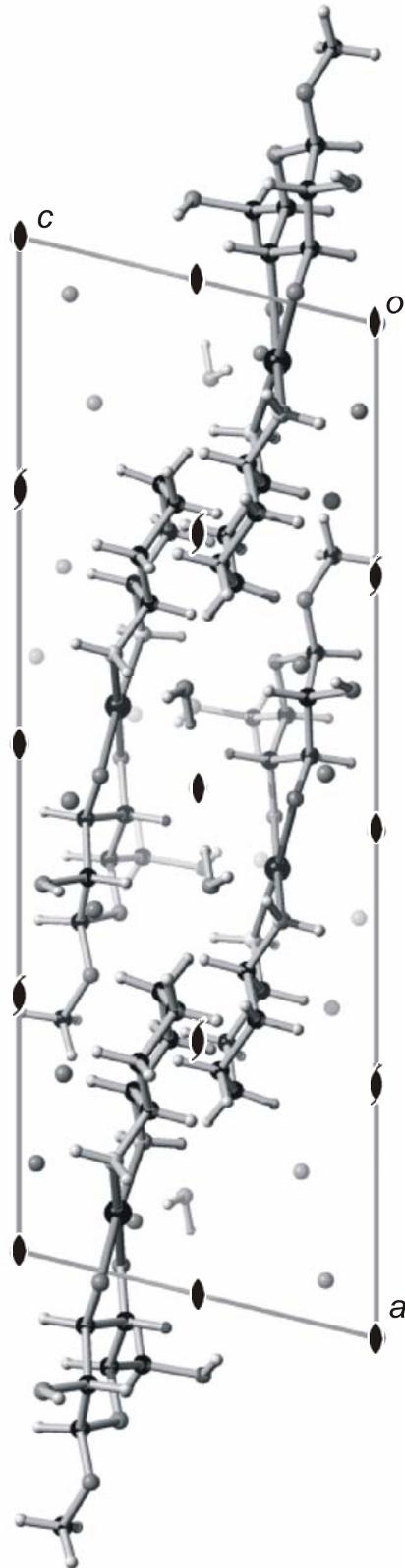


Abb. A.2.6: Die Kristallstruktur von $7a \cdot 9 H_2O$ in der Raumgruppe $C2$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

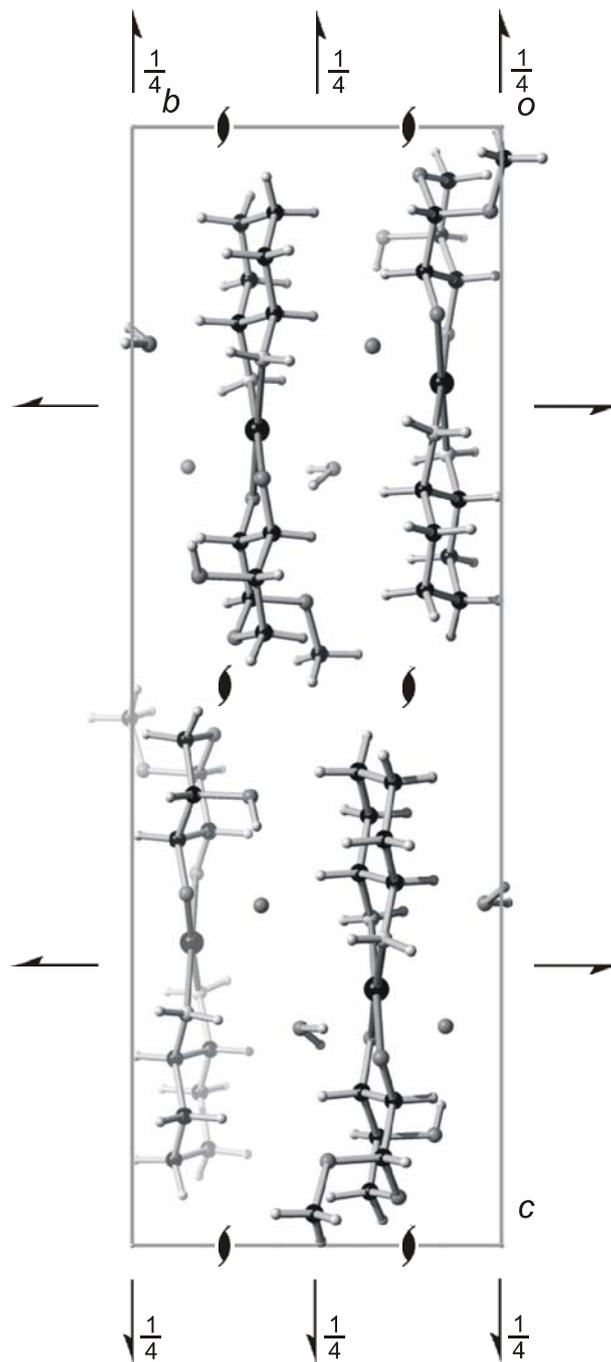


Abb. A.2.7: Die Kristallstruktur von $8b \cdot 2 H_2O$ in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

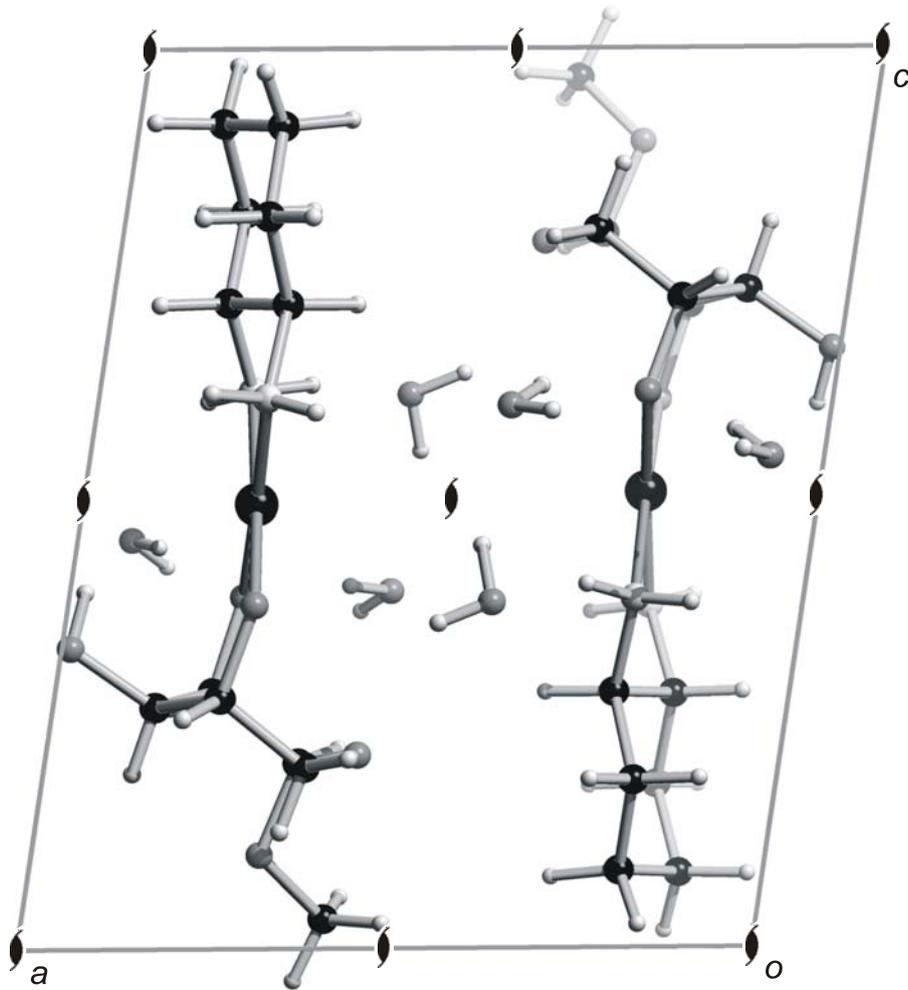


Abb. A.2.8: Die Kristallstruktur von $9c \cdot 3 H_2O$ in der Raumgruppe $P2_1$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

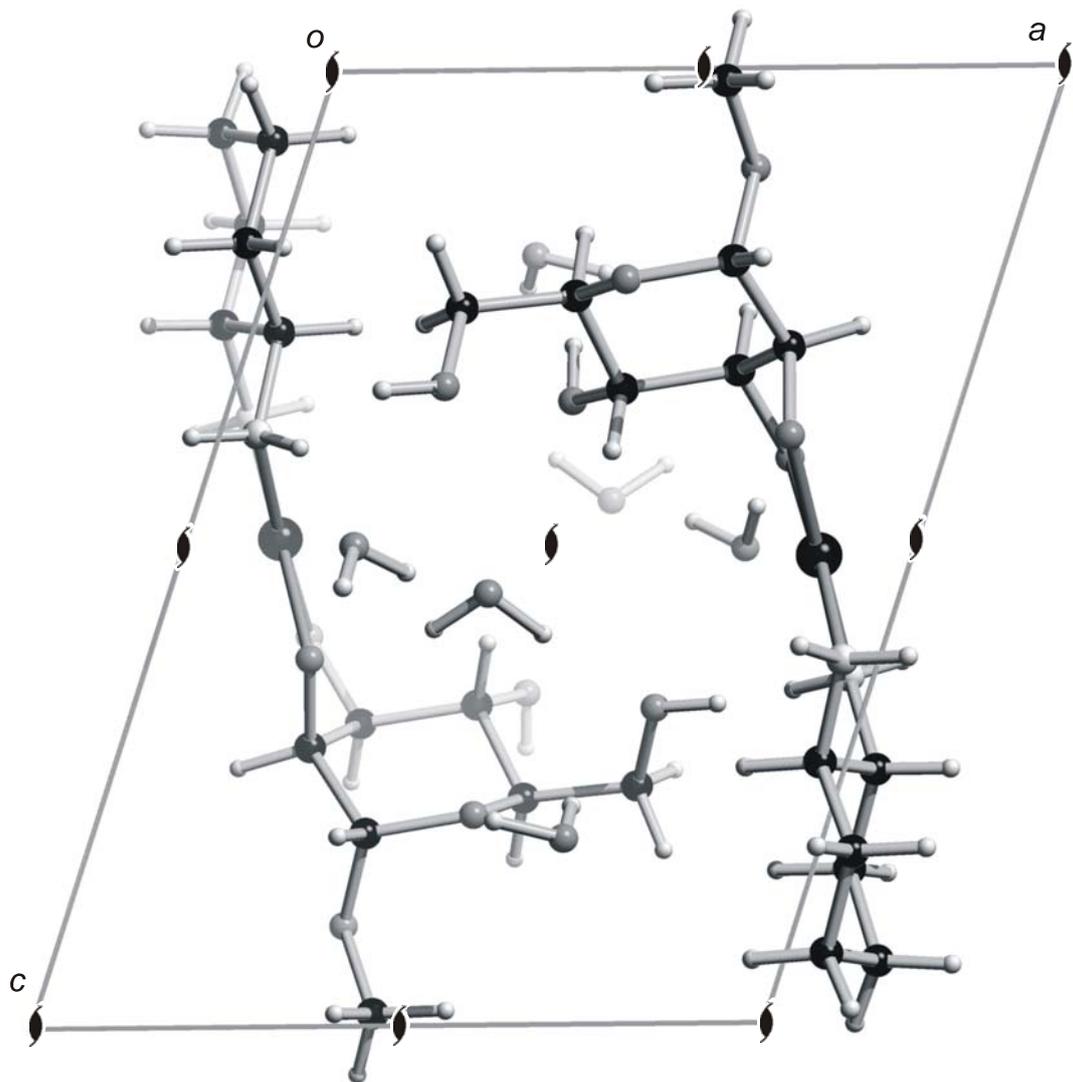


Abb. A.2.9: Die Kristallstruktur von $10a \cdot 3 H_2O$ in der Raumgruppe $P2_1$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

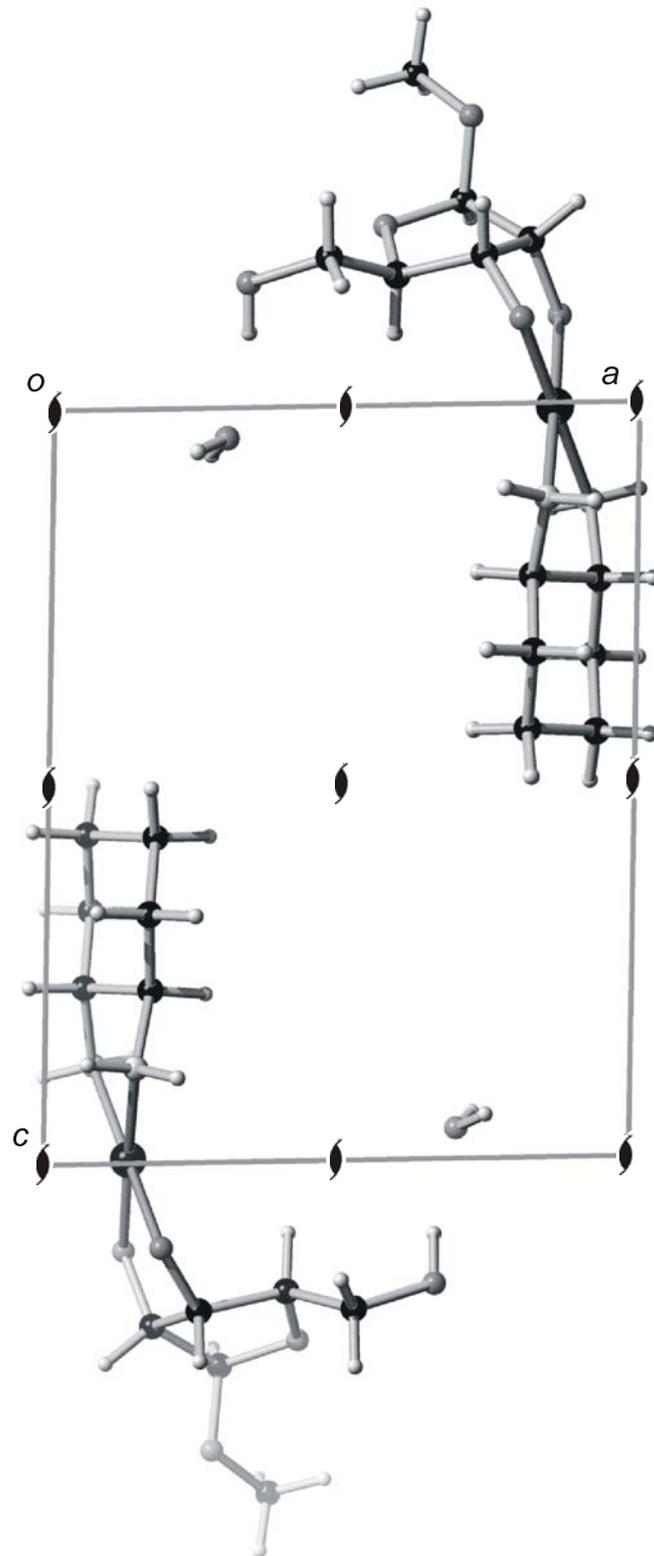


Abb. A.2.10: Die Kristallstruktur von $12 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P2_1$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

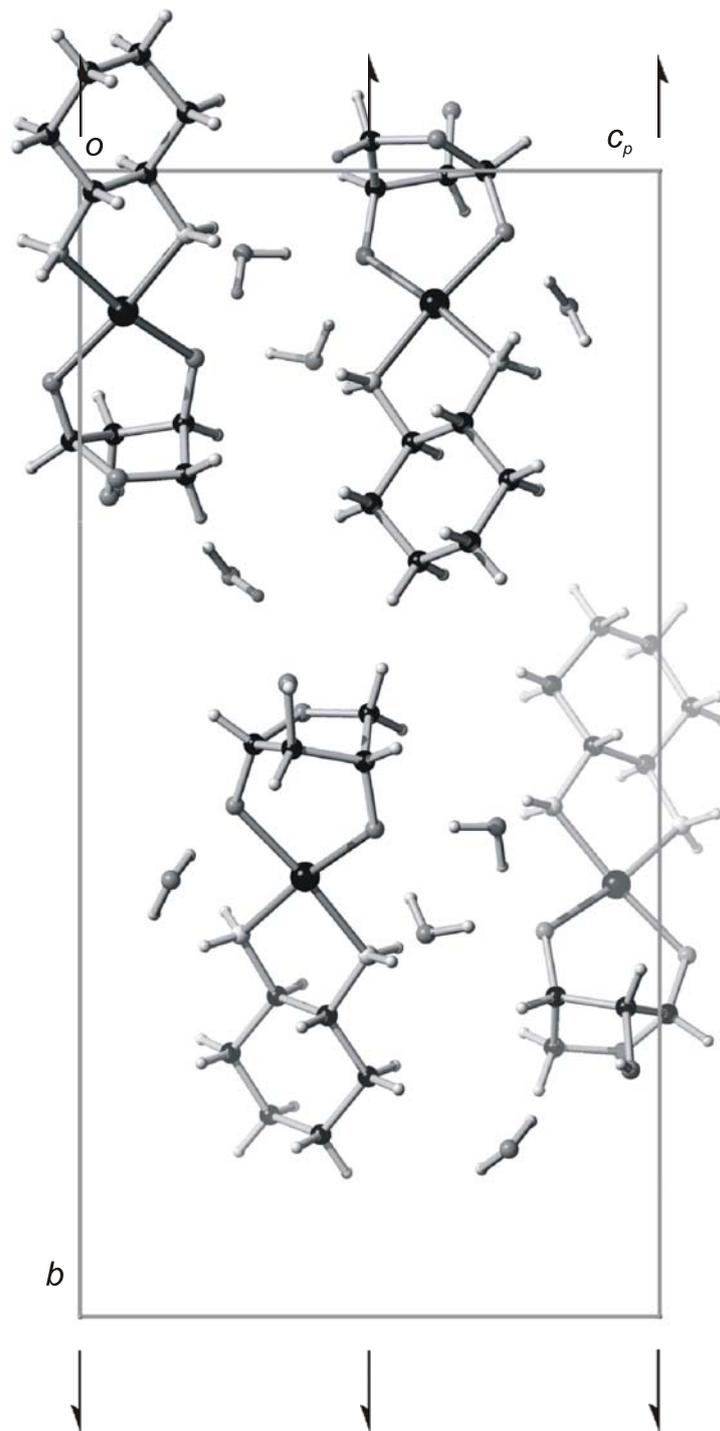


Abb. A.2.11: Die Kristallstruktur von $13a \cdot 2 H_2O$ in der Raumgruppe $P2_1$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

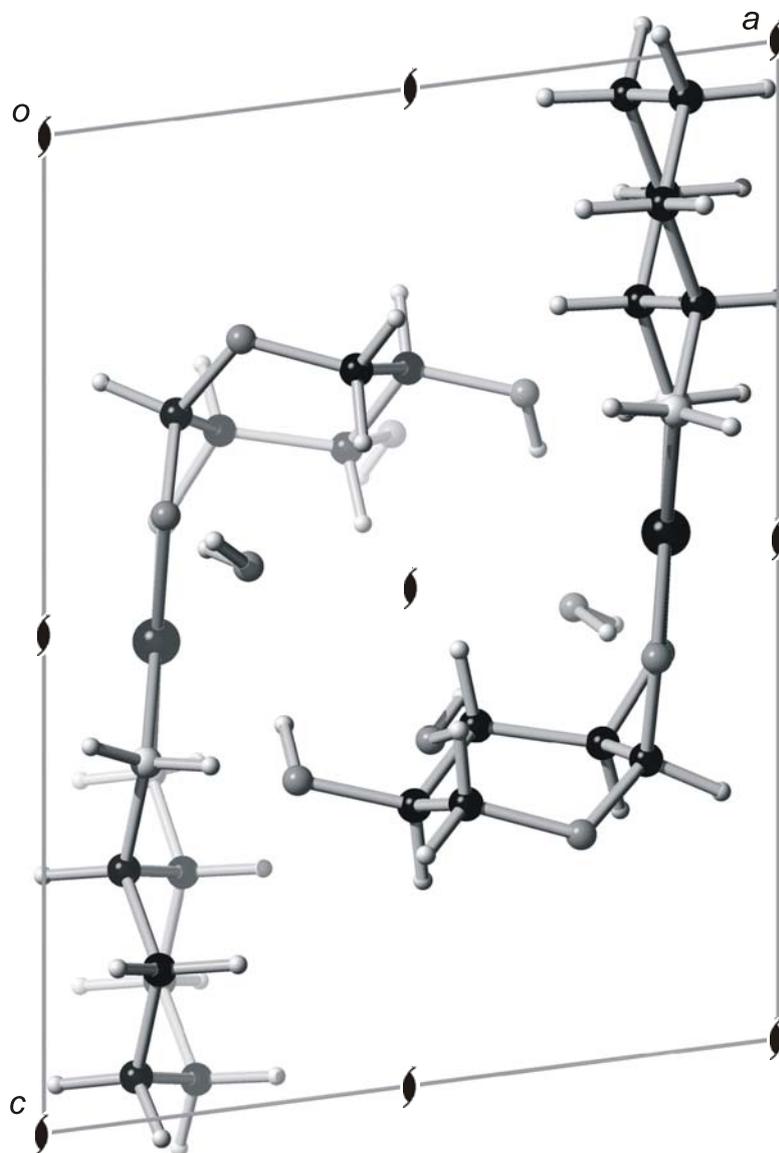


Abb. A.2.12: Die Kristallstruktur von $15e \cdot H_2O$ in der Raumgruppe $P2_1$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

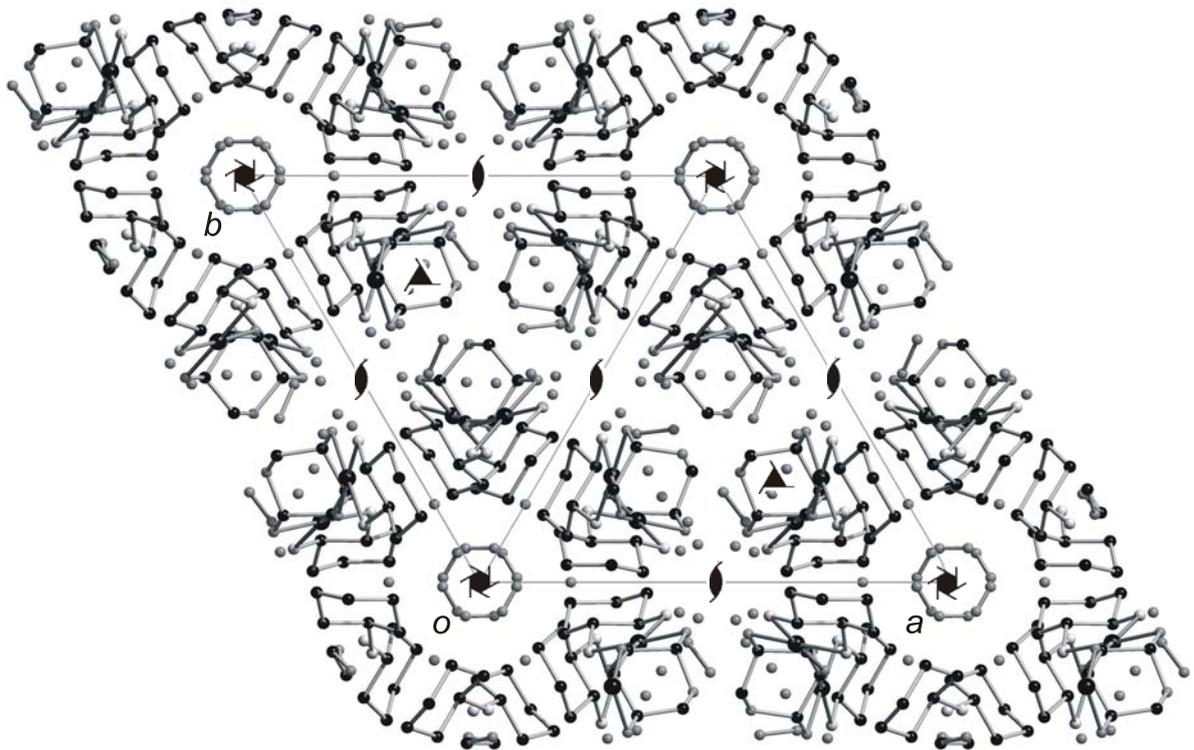


Abb. A.2.13: Die Kristallstruktur von $17a \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P6_1$ mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (nicht abgebildet).

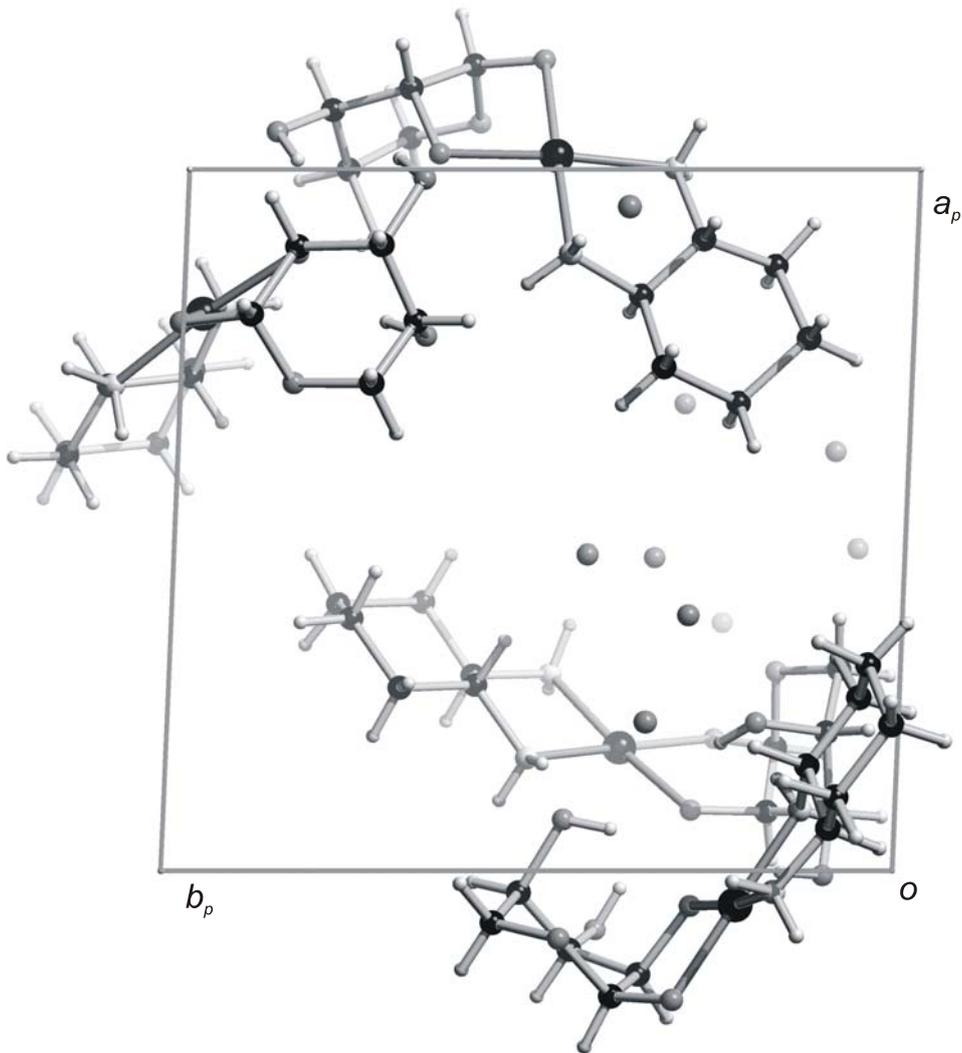


Abb. A.2.14: Die Kristallstruktur von **18b** · 2.25 H₂O in der Raumgruppe *P1* mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

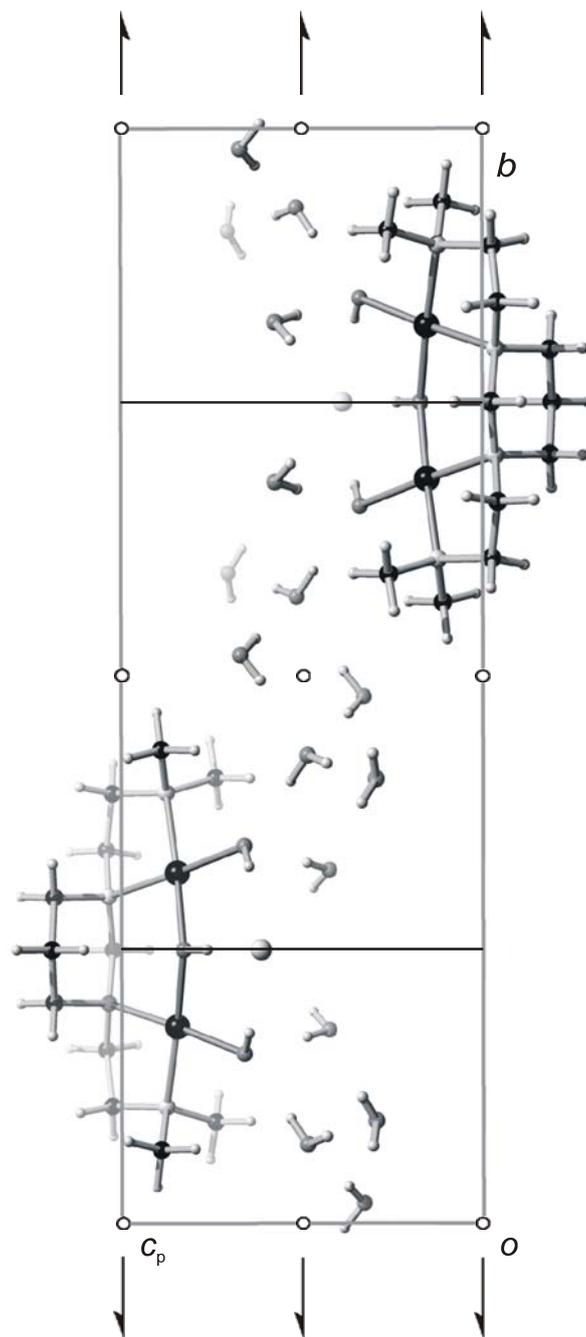


Abb. A.2.15: Die Kristallstruktur von $26\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (schwarz, mittel), Sauerstoff (grau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Chlor (hellgrau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

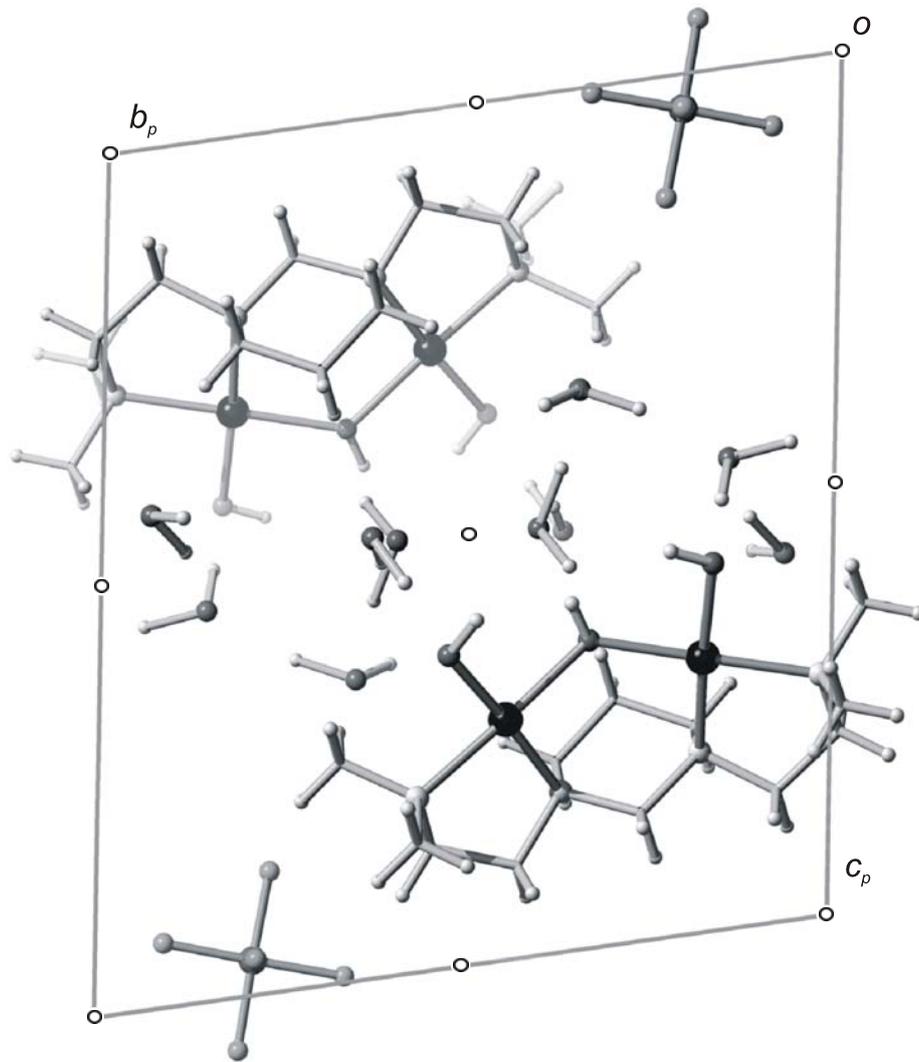


Abb. A.2.16: Die Kristallstruktur von $26\text{PF}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (als Verbindungspunkte), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Phosphor (schwarz, mittel), Fluor (grau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

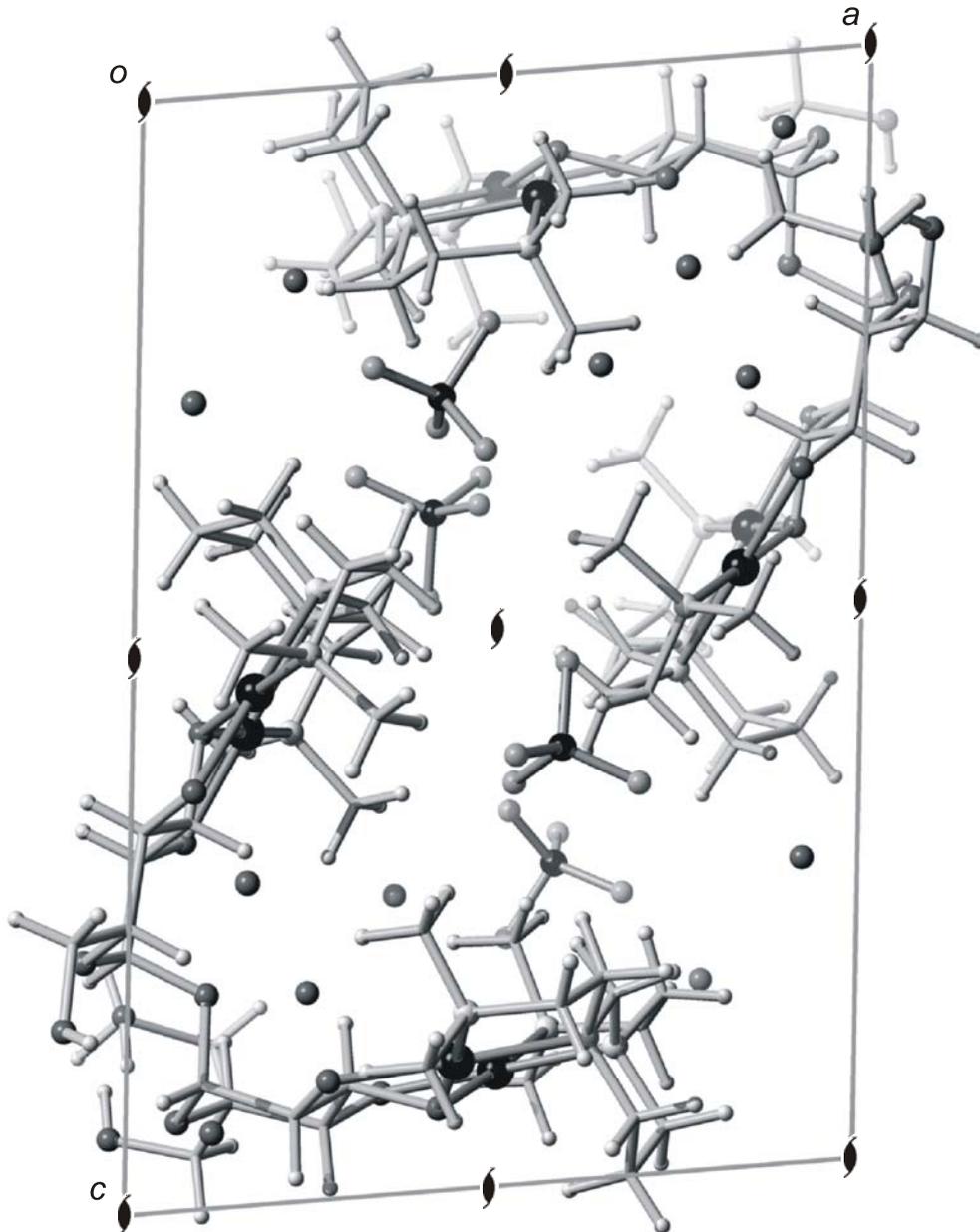


Abb. A.2.17: Die Kristallstruktur von $33(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in der Raumgruppe $P2_1$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (als Verbindungspunkte), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Bor (schwarz, mittel), Fluor (grau, mittel), Wasserstoff (hellgrau, klein).

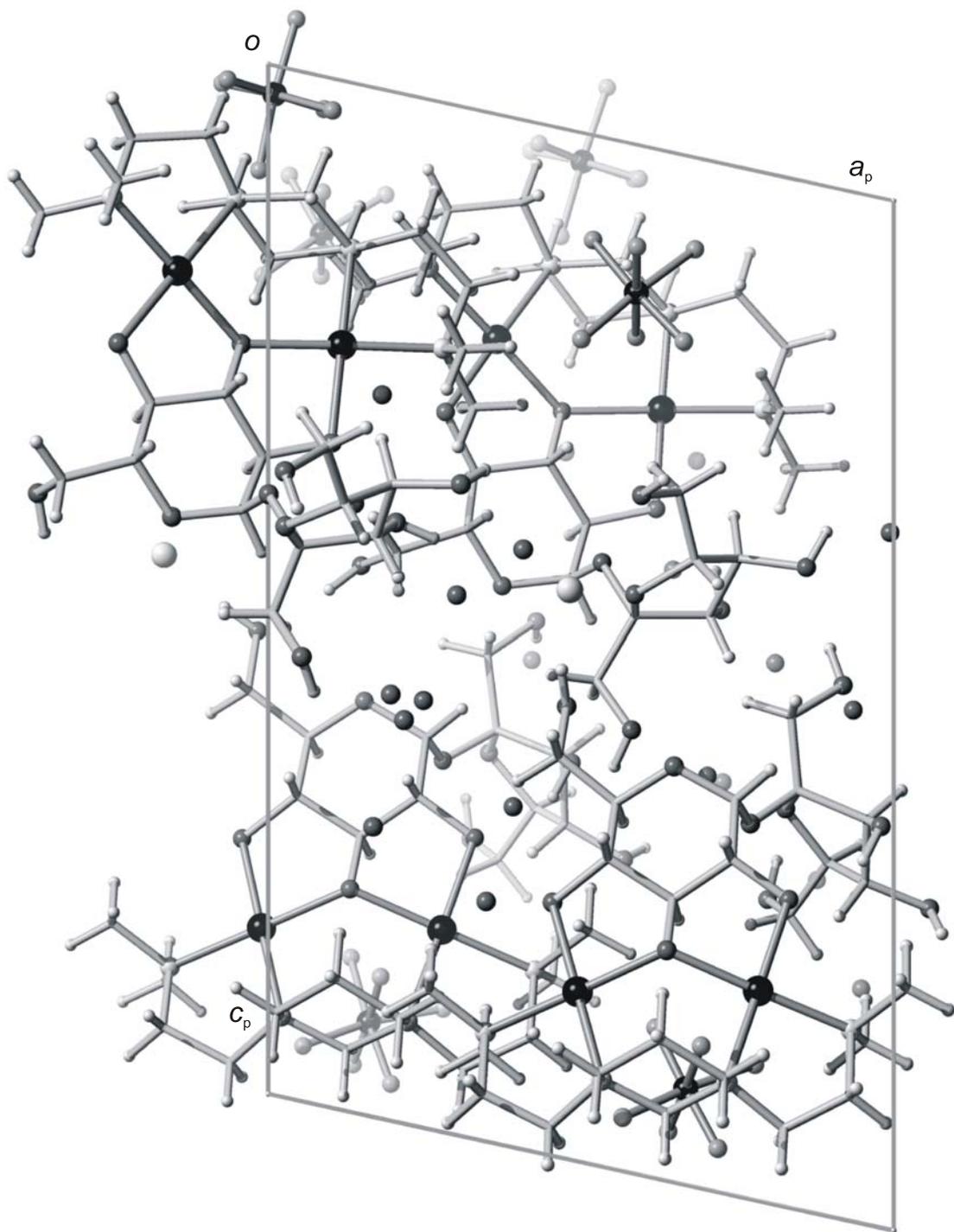


Abb. A.2.18: Die Kristallstruktur von $34\text{PF}_6 \cdot 5.25 \text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P1$ mit Blick entlang $[010]$ Atome (in Kugeldarstellung): Palladium (schwarz, groß), Kohlenstoff (als Verbindungspunkte), Sauerstoff (dunkelgrau, mittel), Stickstoff (hellgrau, mittel), Phosphor (schwarz, mittel), Fluor (grau, mittel), Natrium (hellgrau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

Literaturverzeichnis

- [1] a) B. Rosenberg, L. Van Camp, T. Krigas, *Nature* **1965**, *205*, 698–699. b) B. Rosenberg, L. Van Camp, *Nature* **1969**, *222*, 385–386.
- [2] R. B. Weiss, M. C. Christian, *Drugs* **1993**, *46*, 360–377.
- [3] M. A. Jakupec, M. Galanski, B. K. Keppler, *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.* **2003**, *146*, 1–53.
- [4] B. Rosenberg, B. Lippert (Editor), *Platinum complexes for the treatment of cancer: Why the search goes on*, Wiley-VCH, New York, **1999**, 1–27.
- [5] R. P. Perez, T. C. Hamilton, R. F. Ozols, R. C. Young, *Cancer, Suppl. 4*, **1993**, *71*, 1571–1580.
- [6] L. R. Kelland, *Drugs, Suppl. 4*, **2000**, *59*, 1–8.
- [7] a) S. D. Schaefer, J. D. Post, L. G. Close, C. G. Wright, *Cancer* **1985**, *56*, 1934–1939. b) M. P. Goren, R. K. Wright, M. E. Horowitz, *Cancer Chemother. Pharmacol.* **1986**, *18*, 69–73. c) D. S. Alberts, J. K. Noel, *Anticancer Drugs* **1995**, *6*, 369–383.
- [8] a) M. J. Cleare, J. D. Hoeschele, *Plat. Met. Rev.* **1973**, *17*, 2–13. b) M. J. Cleare, J. D. Hoeschele, *Bioinorg. Chem.* **1973**, *2*, 187–210.
- [9] a) K. R. Harrap, *Cancer Treat. Rev.* **1985**, *12*, 21–33. b) O. Rixe, W. Ortuzar, M. Alvarez, *Biochem. Pharmacol.* **1996**, *52*, 1855–1865.
- [10] a) A. Ibrahim, S. Hirschfeld, M. H. Cohen, D. J. Griebel, G. A. Williams, R. Pazdur, *Oncologist* **2004**, *9*, 8–12. b) C. R. Culy, D. Clemett, L. R. Wiseman, *Drugs* **2000**, *60*, 895–924. c) J. Graham, M. Muhsin, P. Kirkpatrick, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2004**, *3*, 11–12.
- [11] B. Stordal, N. Pavlakis, R. Davey, *Cancer Treat. Rev.* **2007**, *33*, 347–357.
- [12] a) L. Pendyala, Y. Kidani, R. Perez, J. Wilkes, R. J. Bernacki, P. J. Creaven, *Cancer Lett.* **1995**, *97*, 177–184. b) A. M. Di Francesco, A. Ruggiero, R. Riccardi, *Cell. Mol. Life Sci.* **2002**, *59*, 1914–1927.
- [13] a) D. Wang, S. J. Lippard, *Nat. Rev. Drug. Discover.* **2005**, *4*, 307–320. b) S. Van Zuthphen, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2845–2853. c) M. Fuertes, C. Alonso, J. M. Perez, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 645–662. d) Y.-P. Ho, S. C. F. Au-Yeung, K. K. W. To, *Med. Res. Rev.*, **2003**, *23*, 633–655. e) S.-K. Pang, C.-W. Yu, S. C. F. Au-Yeung, Y.-P. Ho, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **2007**, *363*, 235–240.
- [14] M. J. Cleare, J. D. Hoeschele, *Bioinorg. Chem.* **1973**, *2*, 187–210.
- [15] N. Farrell, *Cancer Invest.* **1993**, *11*, 578–589.
- [16] M. D. Hall, T. W. Hambley, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *232*, 49–67.
- [17] a) A. S. Abu-Surrah, M. Kettunen, *Current Med. Chem.* **2006**, *13*, 1337–1357. b) A. C. F. Caires, *Anticancer Agents Med. Chem.* **2007**, *7*, 484–491.

- [18] B. T. Khan, J. Bhatt, K. Najmuddin, S. Shamsuddin, K. Annapoorna, *J. Inorg. Biochem.* **1991**, *44*, 55–63.
- [19] L. Tušek-Božić, I. Matijašić, G. Bocelli, G. Calestani, A. Furlani, V. Scarcia, A. Papaioannou, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2, 195–201.
- [20] A. Furlani, V. Scarcia, G. Faraglia, L. Sindellari, B. Zarli, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *67*, L41–L45.
- [21] a) A. S. Abu-Surrah, T. A. K. Al-Allaf, L. J. Rahan, M. Klinga, M. Leskelä, *Eur. J. Med. Chem.* **2002**, *37*, 919–922. b) A. S. Abu-Surrah, M. Klinga, M. Leskelä, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, *217*, 257.
- [22] M. Ćurić, L. Tušek-Božić, D. Vikić-Topić, V. Scarcia, A. Furlanu, J. Balzarini, E. De Clercq, *J. Inorg. Biochem.* **1996**, *63*, 125–142.
- [23] T. A. K. Al-Allaf, L. J. Rahan, *Eur. J. Med. Chem.* **1998**, *33*, 817–820.
- [24] C. Navarro-Ranninger, J. M. Pérez, F. Zamora, V. M. González, J. R. Masaguer, C. Alonso, *J. Inorg. Biochem.* **1993**, *52*, 37–49.
- [25] T. Rau, R. Alsfasser, A. Zahl, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4223–4230.
- [26] I. Brudzińska, Y. Mikata, M. Obata, C. Ohtsuki, S. Yano, *Bioorg. Medicinal. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 2533–2536.
- [27] F. Z. Wimmer, S. Wimmer, P. Castan, S. Cros, N. Johnson, E. Colacio-Rodriguez, *Anticancer Res.* **1989**, *9*, 791–793.
- [28] J. L. Butour, S. Wimmer, F. Wimmer, P. Castan, *Chem. Biol. Interact.* **1997**, *104*, 165–178.
- [29] A. K. Paul, H. Mansuri-Torshizi, T. S. Srivastava, S. J. Chavan, M. P. Chitnis, *J. Inorg. Biochem.* **1993**, *50*, 9–20.
- [30] G. Zhao, H. Sun, H. Lin, S. Zhu, X. Su, Y. Chen, *J. Inorg. Chem.* **1998**, *72*, 173–177.
- [31] E. Budzisz, U. Krajewska, M. Różalski, *Pol. J. Pharmacol.* **2004**, *56*, 473–478.
- [32] B. T. Khan, J. Bhatt, K. Najmuddin, S. Shamsuddin, K. Annapoorna, *J. Inorg. Biochem.* **1991**, *44*, 55–63.
- [33] D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, M. A. Demertzis, A. Papageorgiou, D. West, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3625–3633.
- [34] J. D. Higgins, L. Neely, S. Fricker, *J. Inorg. Biochem.* **1993**, *49*, 149–156.
- [35] E. G. Rodrigues, L. S. Silva, D. M. Fausto, M. S. Hayashi, S. Dreher, E. L. Santos, J. Pesquero, L. R. Travassos, A. C. F. Caires, *Int. J. Cancer* **2003**, *107*, 498–504.
- [36] a) H.-J. Gabius, H.-C. Siebert, S. André, J. Jiménez-Barbero, H. Rüdiger, *ChemBioChem* **2004**, *5*, 740–764. b) T. K. Lindhorst, *Chem. unserer Zeit* **2000**, *34*, 38–52. c) S. B. Oppenheimer, *Acta Histochem.* **2006**, *108*, 327–334.
- [37] a) S. B. Oppenheimer, M. Alvarez, J. Nnoli, *Acta Histochem.* **2008**, *110*, 6–13. b) S. F. Slovin, S. J. Keding, G. Ragupathi, *Immunol. Cell Biol.* **2005**, *83*, 418–428. c) K. D. McReynolds, J. Gevay-Hague, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1533–1552.

- [38] J. Finkelstein (editor), *Nature* **2007**, *446*, 999–1051.
- [39] P. H. Seeberger, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 19–28.
- [40] H. Guo, G. A. O'Doherty, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5298–5300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5206–5208.
- [41] a) G. Kettenbach, Dissertation **1997**, Universität Karlsruhe (TH). b) T. Kunte, Diplomarbeit **1999**, Universität München (LMU).
- [42] T. Kunte, Dissertation **2002**, Universität München (LMU).
- [43] J.-Y. Kim, *Arch. Pharm. Res.* **1992**, *15*, 336–342.
- [44] K. Bock, C. Pedersen, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1983**, *41*, 27–66.
- [45] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [46] S. T. Rao, E. Westhof, M. Sundaralingam, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1981**, *37*, 421–425.
- [47] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870–2871.
- [48] a) C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. de Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2783–2792. b) www.casper.organ.su.se/ke3690/jhh.html.
- [49] R. Stenutz, I. Carmichael, G. Widmalm, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 949–958.
- [50] V. S. Rao, A. S. Perlin, *Carbohydr. Res.* **1981**, *92*, 141–148.
- [51] a) R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 128–131. b) R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 710–714.
- [52] K. Bock, C. Pedersen, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1975**, *29*, 258–264.
- [53] P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4356–4358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4210–4212.
- [54] P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–2018.
- [55] D. Crich, Z. Dai, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1569–1580.
- [56] P. E. Pfeifer, K. M. Valentie, F. W. Parrish, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1265–1274.
- [57] M. L. Hayes, A. S. Serianni, R. Barker, *Carbohydr. Res.* **1982**, *100*, 87–101.
- [58] V. J. James, J. D. Stevens, *Carbohydr. Res.* **1972**, *21*, 334–335.
- [59] F. Franks, P. J. Lillford, G. Robinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 2417–2426.
- [60] L. Anderson, L. Kenne, *Carbohydr. Res.* **1998**, *313*, 157–164.
- [61] F. M. Winnik, J.-R. Brisson, J. P. Carver, J. J. Krepinsky, *Carbohydr. Res.* **1982**, *103*, 15–28.
- [62] a) P. C. Kline, A. S. Serianni, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 2171–2183. b) R. U. Lemieux, K. Bock, L. T. J. Delbaere, S. Koto, V. S. Rao, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 631–653.
- [63] C. Altona, M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8205–8212.
- [64] C. Altona, M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2333–2344.

- [65] C. A. Podlasek, W. A. Stripe, I. Carmichael, M. Shang, B. Basu, A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1413–1425.
- [66] A. S. Serianni, R. Barker, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3292–3300.
- [67] C. H. du Penhoat, A. Imberty, N. Roques, V. Michon, J. Mentech, G. Descotes, S. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3720–3727.
- [68] P. C. Kline, A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7373–7381.
- [69] C. A. Podlasek, W. A. Stripe, I. Carmichael, M. Shang, B. Basu, A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1413–1425.
- [70] R. George, S. Ritche, Cyr. Natsuko, B. Korsch, H. J. Koch, A. S. Perlin, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1424–1433.
- [71] A. S. Serianni, J. Pierce, S.-G. Huang, R. Barker, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4037–4044.
- [72] A. S. Serianni, E. L. Clark, R. Barker, *Carbohydr. Res.* **1979**, *72*, 79–91.
- [73] A. S. Serianni, R. Barker, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3292–3300.
- [74] M. J. King-Morris, A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3501–3509.
- [75] G.-J. Wolf, E. Breitmaier, *Chemiker-Zeitung* **1979**, *103*, 232–233.
- [76] P. E. Pfeffer, K. B. Hicks, *Carbohydr. Res.* **1982**, *102*, 11–22.
- [77] S. J. Angyal, G. S. Bethell, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 1249–1265.
- [78] S. Immel, *Ph.D. Thesis, chapter 5*, Technische Hochschule Darmstadt, **1995**.
- [79] J. M. Duker, A. S. Serianni, *Carbohydr. Res.* **1993**, *249*, 281–303.
- [80] G. A. Morris, L. D. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4703–4711.
- [81] K. N. Drew, J. Zajicek, G. Bondo, B. Bose, A. S. Serianni, *Carbohydr. Res.* **1998**, *307*, 199–209.
- [82] M. J. King-Morris, A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3501–3509.
- [83] R. G. S. Ritchie, N. Cyr, B. Korsch, H. J. Koch, A. S. Perlin, *Can. J. Chem.*, **1975**, *53*, 1424–1433.
- [84] J. R. Snyder, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2694–2702.
- [85] Y. Zhu, J. Zajicek, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6244–6251.
- [86] B. Mulloy, T. A. Frenkiel, D. B. Davies, *Carbohydr. Res.* **1988**, *184*, 39–46.
- [87] I. Tvaroska, M. Hricovini, E. Petrakova, *Carbohydr. Res.* **1989**, *189*, 359–362.
- [88] E. Tarelli, S. F. Wheeler, *Carbohydr. Res.* **1994**, *261*, 25–36.
- [89] R. Barker, A. S. Serianni, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 307–313.
- [90] R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844.
- [91] F. W. Lichtenthaler, S. Rönninger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1990**, 1489–1497.
- [92] J. Thompson, S. A. Robrish, A. Pikis, A. Brust, F. W. Lichtenthaler, *Carbohydr. Res.* **2001**, *331*, 149–161.

- [93] a) J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1937**, *56*, 835–840. b) J.-P. Dutasta, G. Gellon, C. Leuchter, J.-L. Pierre, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1817–1819. c) G. J. Huber, R. A. Alberto, P. Bläuenstein, G. Anderegg, *J. Chem. Soc. Commun.* **1989**, *13*, 879–881.
- [94] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. Band, **1981**.
- [95] G. A. Jeffrey, R. Nanni, *Carbohydr. Res.* **1985**, *137*, 21–30.
- [96] J. C. Hanson, L.C. Sieker, J. H. Jensen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1973**, *29*, 797–808.
- [97] P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1285–1289.
- [98] a) P. Klüfers, F. Kopp, M. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4538–4545. b) X. Kästele, P. Klüfers, F. Kopp, J. Schuhmacher, M. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6326–6346.
- [99] a) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1969**, *25*, 925–946. b) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1976**, *32*, 751–767.
- [100] U. Ellervik, G. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2340–2347.
- [101] a) J. Lehmann, *Kohlenhydrate*, Thieme, **1996**, 26–29. b) T. K. Lindhorst, *Essentials of Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Wiley, **2003**, 15–16.
- [102] B. Fraser-Reid, K. Tatsuta, J. Thiem, *Glycoscience, Chemistry and Chemical Biology Vol. I*, Springer, **2001**, 19.
- [103] M. Freytag, Dissertation **2004**, Universität München (LMU).
- [104] Delta NMR Processing and Control Software, *Jeol* **1990–2004**.
- [105] NUTS “NMR Data Processing Program”, Version 5.097, Acorn NMR, **1995**.
- [106] D. M. Sheldrick, SHELXS-97: “A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data”, Universität Göttingen, **1997**.
- [107] A. Altomare, M. C. Burla, G. M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97: “A new Tool for Crystal Structure Determination and Refinement”, Campus Universitario Bari, **1997**; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [108] D. M. Sheldrick, SHELXL-97: “A Program for Crystal Structures Determination”, Universität Göttingen, **1997**.
- [109] A. L. Spek, PLATON: “A Multipurpose Crystallographic Tool”, Universität Utrecht, **2002**; A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A, Suppl. C*, **1990**, *46*, 34.
- [110] K. Brandenburg, DIAMOND Version 2.1c, Crystal Impact GbR, **1996–1999**.
- [111] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III Version 1.0.3: “Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations”, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, **1996**; L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [112] E. Keller, SCHAKAL-99, “A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models”, Universität Freiburg, **1999**.
- [113] F. H. Otey, C. L. Mehlretter, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1673.

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. P. Klüfers danke ich für die Überlassung der überaus interessanten Themenstellung, den mir gewährten wissenschaftlichen Freiraum, aber auch für die vielen wertvollen Anregungen und Unterstützungen, sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Professor Dr. D. Steinborn möchte ich an dieser Stelle nicht nur für die Übernahme des Koreferats danken, sondern insbesondere für die ausgezeichnete Ausbildung und Förderung während meines Studiums, die die Grundlage der vorliegenden Arbeit darstellt.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. K. Karaghiosoff, Herrn Peter Mayer sowie der NMR-Abteilung des Departments Pharmazie für das unproblematische Messen der zahlreichen NMR-Spektren und für ihr stetes Bemühen bei der Erfüllung der damit verbundenen Sonderwünsche. Prof. Karaghiosoff möchte ich darüber hinaus für sein Engagement und seine stete Hilfsbereitschaft danken.

Den Mitarbeitern der Röntgenabteilung danke ich für das schnelle und gewissenhafte Aufsetzen der Kristalle, sowie für die zahlreichen Hilfestellungen bei Problemen rund ums Lösen und Verfeinern der Kristallstrukturanalysen.

Meinen beiden Laborkollegen Richard Betz und Evgenia Önem-Siakou danke ich für das sehr angenehme Arbeitsklima und für die vielen wertvollen, als auch aufmunternden wissenschaftlichen und privaten Gespräche. Mein ausdrücklicher Dank gilt insbesondere Dir Richard für Dein schnelles und gründliches Korrekturlesen meiner Arbeit und für Deine stete Hilfsbereitschaft.

Martin Freytag danke ich für die vielen wertvollen Tipps und Ratschläge für das Zusammenschreiben.

Den Computeradministratoren, insbesondere Thomas Hoffmann und Michael Bootz, möchte ich für die Behebung aller Arten von Computerproblemen danken.

Cristine Neumann danke ich für das schnelle Organisieren von Chemikalien und Geräten und für die Unterstützung im Laboralltag.

Allen Mitarbeiter des Arbeitskreises danke ich für die unkomplizierte und kollegiale Atmosphäre und für die nette Aufnahme in den Arbeitskreis auch als Nicht-Münchener und Nicht-Bayer.

Mein Dank gilt ebenso meinem F-Praktikanten Markus Fischer und Bachelor-Student Thorsten Allscher für ihr Interesse und ihre engagierte Mitarbeit.

• ~ •

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt meinem Freund Andrea Donati, meinen und seinen Eltern sowie meinem Bruder Carsten Arendt für ihre Unterstützung, ihre Geduld und ihr Vertrauen.

An dieser Stelle möchte ich ebenfalls Prof. I. Bertini danken für die mir gegebene Möglichkeit der Erlernung der NMR-spektroskopischen Strukturaufklärung von Proteinen am Centro di Risonanze Magnetiche (CERM), Sesto Fiorentino (I).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Yvonne Arendt
Geburtsdatum	19.01.1977
Geburtsort	Sangerhausen
Nationalität	deutsch

Schulausbildung

09/1983–09/1991	Polytechnische Oberschule Thomas Münzer Sangerhausen
09/1991–07/1995	Geschwister-Scholl-Gymnasium Sangerhausen Abschluss: Abitur

Studium

10/1995–09/2000	Chemiestudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Abschluss: Diplom-Chemikerin
11/1999–07/2000	Diplomarbeit bei Prof. Dr. D. Steinborn, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg: <i>„Synthese und Charakterisierung neuer Pt(IV)-Kohlenhydrat-Komplexe“</i>
04–05/2000	Aufenthalt am Department of Chemistry der University of Notre Dame, Indiana (USA) im Arbeitskreis von Prof. A. S. Serianni

Berufstätigkeit und Dissertation

10/2000–12/2004	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München
04/2002–02/2005	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Klüfers
03/2005–02/2007	wissenschaftliche Mitarbeiterin bei ProtEra S.r.l./CERM, Sesto Fiorentino, Italien
seit 03/2007	Fertigstellung der vorliegenden Dissertation

Auszeichnungen und Stipendien

07–08/1993	Praktikumsstipendium am Alfred-Wegener-Institut für Polar und Meeresforschung Bremerhaven
------------	-------------------------------------------------------------------------------------------

06/1995	Preis des Fonds der Chemischen Industrie für das beste Chemieabitur
04/1996–08/2000	Stipendiatin der Friedrich-Ebert-Stiftung
07–08/2002	Sprachstipendium des italienischen Kulturinstituts München
03/2005–02/2007	Marie-Curie-Stipendium for Transfer of Knowledge (TOK)

Veröffentlichungen

- H. Junicke, Y. Arendt, D. Steinborn, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 304, 224–229.
- C. Bruhn, Y. Arendt, D. Steinborn, *Z. Kristallogr. NCS* **2001**, 216, 587–588.
- C. Bruhn, Y. Arendt, D. Steinborn, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, 217, 63–64.
- Y. Arendt, L. Banci, I. Bertini, F. Cantini, R. Cozzi, R. Del Conte, L. Gonnelli, *FEBS Letters* **2007**, 581, 4723–4726.
- Y. Arendt, A. Bhaumik, R. Del Conte, C. Luchinat, M. Mori, M. Porcu, *ChemMedChem* **2007**, 2, 1648–1654.