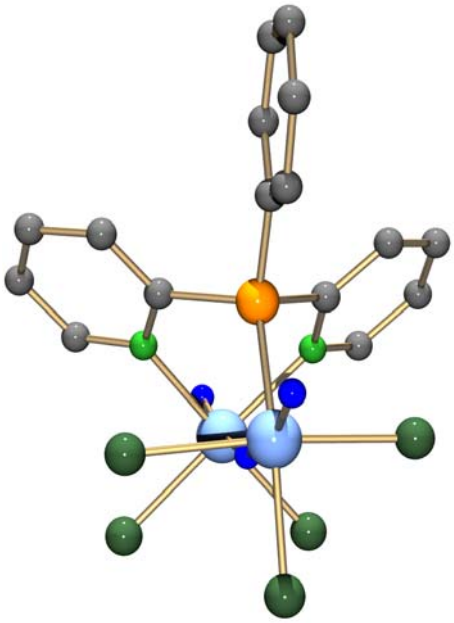
Technetium- und Rheniumkomplexe mit 2-Pyridylphosphan- und Phosphaniminliganden



Im Fachbereich
Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

Vorgelegt von
Sonia Azucena Saucedo Anaya
aus Zacatecas, Mexiko
Oktober 2007

A la memoria de mi abuela Antonia
quien nunca estuvo ausente

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Abram

2. Gutachter: Prof. Dr. Peter Roesky

Tag der mündlichen Prüfung: 16.11.07

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Ulrich Abram für die Möglichkeit, in Deutschland meine Doktorarbeit anzufertigen, die Themenstellung, die lehrreiche Zeit, seine ständige Gesprächsbereitschaft und Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Peter Roesky für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

CONACyT-DAAD (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología – Deutsche Akademisches Austausch Dienst) für die finanzielle Unterstützung.

Frau Dr. Adelheid Hagenbach für die Einführung und ständige Unterstützung in der Kristallographie, die Hilfe bei der Auswahl, Präparation und Vermessung der Kristalle, die Korrektur dieser Arbeit und für ihre Freundschaft.

Jacqueline Grewe und Elisabeth Oehlke für ihre Freundschaft und die Minimierung der schriftlichen Fehler.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Radiochemie für das interkulturelle Verhältnis, die Freundschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre, die im Verlauf meiner Doktorarbeit vorherrschten, ganz besonders allen, die mir die deutsche Sprache beigebracht haben.

Meinen Praktikanten Anja Dobrich und Irene Schmilinsky.

Allen Mitarbeitern des Instituts, die die Forschung mit ihren verschiedenen Diensten unterstützten.

A mi esposo por su gran apoyo en los momentos más difíciles y por su linda sonrisa (antesala de los retos que aún nos esperan).

A mis padres y hermanos por el amor y empeño que ponen en el quehacer de cada día, han sido mis más queridos maestros.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Ergebnisse und Diskussion **3**

2.1 Synthese der 2-Pyridylphosphane 5

2.2 Komplexe mit 2-Pyridylphosphanen 7

2.2.1 Carbonylkomplexe 10

2.2.1.1 Komplexe mit Bis-2-pyridyl(phenyl)phosphan 11

2.2.1.2 Komplexe mit Tris-2-pyridylphosphan 14

2.2.2 Oxokomplexe 19

2.2.2.1 Komplexe mit Bis-2-pyridyl(phenyl)phosphan 20

2.3 Synthese der Phosphaniminate 26

2.4 Komplexe mit Phosphaniminen 28

2.4.1 Carbonylkomplexe 31

2.4.1.1 Komplexe mit Diphenyl-2-pyridylphosphanimin 31

2.4.1.2 Komplexe mit Bis-2-pyridyl(phenyl)phosphanimin 34

2.4.2 Nitridokomplexe 37

2.4.2.1 Komplexe mit Diphenylphosphinomethyl(diphenyl)phosphanimin 37

2.5 Hydrolyse und P-C-Bindungsspaltung bei 2-Pyridylphosphaniminaten 41

2.5.1 Oxokomplexe 45
2.5.1.1 Reaktionen mit Diphenyl-2-pyridylphosphaniminat 45
2.5.1.2 Reaktionen mit Bis-2-pyridylphenylphosphaniminat 49
2.5.2 Carbonylkomplexe 54
2.5.2.1 Reaktionen mit Bis-2-pyridylphenylphosphaniminat 54
2.5.2.2 Reaktionen mit Tris-2-pyridylphosphaniminat 58

3 Experimenteller Teil 63

3.1 Ausgangsmaterialien 63

3.2 Analytische Methoden 63
3.2.1 Spektroskopische Methoden 63
3.2.2 Röntgenkristallstrukturanalyse 64

3.3 Synthesen 65
3.3.1 Allgemeines 65
3.3.2 2-Pyridylphosphane 66
3.3.3 Phosphaniminate 67
3.3.4 Technetiumkomplexe 69
3.3.5 Rheniumkomplexe 70

4 Zusammenfassung 77

Summary 83

Resumen 89

Kristallographischer Anhang 95

Literaturverzeichnis 141

Verwendete Abkürzungen

abs.	absolutiert
Ber.	berechnet
Bipy	2,2'-Bipyridin
br	Breit
Bu	Butyl
dba	Dibenzylidenaceton
d	Duplett
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Elektrophil
Et	Ethyl
Et_2O	Diethylether
FAB	Fast Atom Bombardement
Gef.	gefunden
Gl.	Gleichung
IR	Infrarot
L	Ligand
m	Multiplett
m	mittel
Me	Methyl
MeOH	Methanol
NMR	Kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
N	Nukleophil
Ph	Phenyl
Phen	1,10-Phenanthrolin
ppm	Parts per million
s	Singulett
sst	sehr stark
st	stark

t	Triplett
$t_{½}$	Halbwertzeit
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
w	schwach (weak)

Kapitel 1

Einleitung

Die Koordinationschemie von Technetium und Rhenium unterlag in den letzten Jahren einer starken Entwicklung. Dies ist vor allem auf das Interesse an diesen Metallen in der Nuklearmedizin zurückzuführen. Fast 80 % der verwendeten Radiopharmaka in der Routinediagnostik sind mit ^{99m}Tc markiert [1, 2]. Das metastabile, γ-strahlende ^{99m}Tc hat eine Halbwertszeit von 6 h und eine γ-Energie von 140 keV und ist somit für die Anwendung in der nuklearmedizinischen Diagnostik sehr gut geeignet. Durch ein ^{99}Mo/^{99m}Tc-Generatorsystem ist ^{99m}Tc leicht verfügbar. Es entsteht hierbei in Form von $NaTcO_4$ niedriger Konzentration (10^{-6}-10^{-8} molar). ^{99m}Tc-markierte Moleküle werden als Herz-, Gehirn-, Knochen- und Nierendiagnostika in SPECT (Single Photon Emission Computed Tomography)-Untersuchungen [1] verwendet. Die Rheniumisotope ^{186}Re (β^-_{max} = 1.1 MeV, $t_{½}$ = 3.8 d, E_γ = 137 keV) und ^{188}Re (β^-_{max} = 2.1 MeV, $t_{½}$ = 17 h, E_γ = 155 keV) besitzen gute Eigenschaften für eine potenzielle Anwendung in der Radiotherapie. ^{188}Re ist ebenfalls als Generatornuklid zugänglich, wobei der β^--Zerfall von ^{188}W ($t_{½}$ = 69 d) genutzt wird [3].

Für die präparative Chemie des Technetiums wird der langlebige β^--Strahler ^{99}Tc ($t_{½}$ = 2.12 x10^5 a, β^-_{max} = 292 keV) verwendet. Natürlich vorkommendes Rhenium wird aufgrund ähnlicher chemischer Eigenschaften häufig als Modellsubstanz für die Synthese neuartiger Technetiumkomplexe verwendet. Als Elemente der 7. Gruppe im

Periodensystem sind beide Elemente in der Lage, Komplexe in verschiedenen Oxidationsstufen zu bilden, woraus eine reiche Koordinationschemie resultiert.

Die Markierung kleiner Rezeptormoleküle mit Technetium wird dadurch jedoch kompliziert. Während mit anderen Radionukliden wie ^{11}C, ^{13}N, ^{15}O, ^{18}F und ^{123}I eine einfache Substitution der Atome in bioaktiven Molekülen durch die entsprechenden radioaktiven Isotope oder solche ähnlicher Elemente möglich ist, ist dieser Weg für Technetium nicht möglich.

Die wichtigste Voraussetzung für die Markierung von Biomolekülen mit ^{99m}Tc ist die Bildung eines stabilen Metallkomplexes. Prinzipiell sind zwei Methoden der Markierung möglich. Bei der ersten Methode wird das Metallzentrum vollständig durch Liganden abgeschirmt. Die Kopplung an das Biomolekül erfolgt dann über die Peripherie des Liganden. Hierbei ist die Verwendung eines sogenannten Abstandshalters sinnvoll, da so die Funktion des Biomoleküls weniger beeinflusst wird. Bei der zweiten Methode wird der Komplex durch Ligandenaustauschreaktionen so modelliert, dass die Bindungstopologie der eines Biomoleküls mit möglichst geringen Änderungen von Größe, Form und Struktur ähnelt. Dies stellt hohe Anforderungen an das Komplexdesign.

Bislang fanden die Metallcores „HYNIC“ (6-Hydrazinonicotinsäure), $[M{\equiv}N]^{2+}$, $[M{=}O]^{3+}$, [M-N-PhR] und $[M(CO)_3]^+$ bei der Markierung von Biomolekülen Anwendung [1-3]. Das Design neuer Radiopharmaka basiert auf Entwicklungen in der Koordinationschemie von Technetium und Rhenium. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit neuartige Phosphaniminkomplexe untersucht. Dazu wurden trimethylsilylierte Phosphaniminate mit Oxo-, Nitrido- und Carbonylkomplexen umgesetzt. Eine Einbeziehung der verwandten 2-Pyridylphosphane in die Untersuchungen führte zu einem besseren Verständnis der Reaktionsmechanismen.

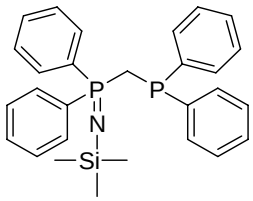
Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Reaktionen mit 2-Pyridylphosphanen beschrieben. Daran schließt sich eine Diskussion der aus den Reaktionen mit Carbonyl- und Nitridokomplexen erhaltenen Phosphaniminkomplexe an. Anschließend werden die Reaktionen mit 2-Pyridylphosphaniminat, die eine Hydrolyse oder P-C-Bindungsspaltung zeigten, diskutiert.

Kapitel 2

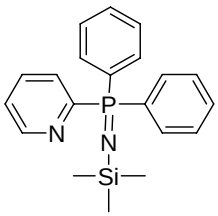
Ergebnisse und Diskussion

In den letzten Jahren wurde die Koordinationschemie von Technetium und Rhenium vorwiegend mit Blick auf ihr Potenzial für die Nuklearmedizin entwickelt. Neben anderen Stoffklassen erlangten dabei Verbindungen mit Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen eine große Bedeutung in der Nukleardiagnostik. So werden zum Beispiel Nitridotechnetium(V)-Komplexe mit Dithiocarbamat-Liganden für die Diagnostik der cerebralen Durchblutung und die Myocardszintigraphie getestet [1, 2]. Andere Versuche wurden mit der so genannten HYNIC-Einheit (6-Hydrazinonicotinsäure) [1, 2, 4] und mit Aryl- und Alkylimido-Einheiten durchgeführt [4].

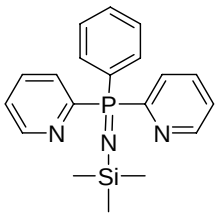
In dieser Arbeit werden neuartige Phosphanimin-Komplexe des Technetiums und Rheniums vorgestellt. Um die Stabilität dieser Verbindungen zu erhöhen, wurde eine zusätzliche Donorfunktion in die Phosphaniminate eingeführt. Dazu wurden Ligandsysteme synthetisiert, die neben einem trimethylsilylierten Phosphaniminat über eine Phosphan- (**$Me_3SiNP(Ph_2)CH_2PPh_2$**) bzw. über Pyridin-Einheiten (**$Me_3SiNPPh_2Py$**, **$Me_3SiNPPhPy_2$** und **$Me_3SiNPPy_3$**) verfügen. Bei ersten Untersuchungen der Reaktionen von $Me_3SiNP(Ph_2)CH_2PPh_2$ mit Oxo- und Nitridokomplexen des Technetiums und des Rheniums konnten Nitridokomplexe mit koordinierten Phosphaniminliganden isoliert werden [5]. Bei geeigneter Reaktionsführung konnte auch ein Oxorheniumkomplex mit koordiniertem Phosphaniminat erhalten werden.



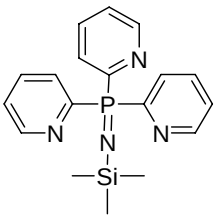
$Me_3SiNP(Ph_2)CH_2PPh_2$



$Me_3SiNPPh_2Py$

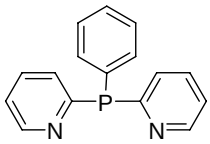


$Me_3SiNPPhPy_2$

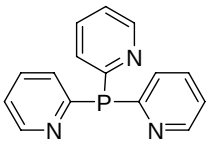


$Me_3SiNPPy_3$

$Me_3SiNPPh_2Py$ und $Me_3SiNPPhPy_2$ reagieren ebenfalls mit $[MX_3(CO)_3]^{2-}$-Komplexen unter Bildung von Phosphaniminkomplexen guter Stabilität. Die Ergebnisse aus den Reaktionen von Oxo- und Carbonylkomplexen des Rheniums mit trimethylsilylierten 2-Pyridylphosphaniminaten legten eine Einbeziehung der Reaktionen mit den verwandten 2-Pyridylphosphanen (**$PPhPy_2$** und **PPy_3**) in die Untersuchungen nahe. Auf diese Weise konnte ein Einblick in den Verlauf dieser Reaktionen erhalten werden.



$PPhPy_2$



PPy_3

Im ersten Teil dieser Diskussion werden die erhaltenen 2-Pyridylphosphankomplexe von Rhenium und Technetium behandelt. Die Phosphaniminkomplexe werden in dem zweiten Teil diskutiert. Zum Schluss werden Reaktionen mit 2-Pyridylphosphaniminaten beschrieben, die unter Hydrolyse und/oder P-C-Bindungsspaltung verlaufen.

2.1 Synthese der 2-Pyridylphosphane

Erstmals wurde 1944 von W. C. Davies und F. G. Mann [6] über die Synthese von Pyridylphosphanen berichtet. Sie erhielten Tris-2-pyridylphosphan (PPy_3) aus einer Reaktion von 2-Pyridylmagnesiumbromid mit PCl_3. Dieser Syntheseweg wurde auf die Herstellung von PPh_2Py und $PPhPy_2$ übertragen [7]. Weitere Modifikationen und neue Synthesewege ergeben verbesserte Ausbeuten [8]. Heutzutage ist einer der am häufigsten verwendeten Darstellungswege der von Kurtev et al. [9]. Dabei wird 2-Pyridyllithium mit dem entsprechenden Phosphanchlorid umgesetzt (s. Abbildung 2.1).

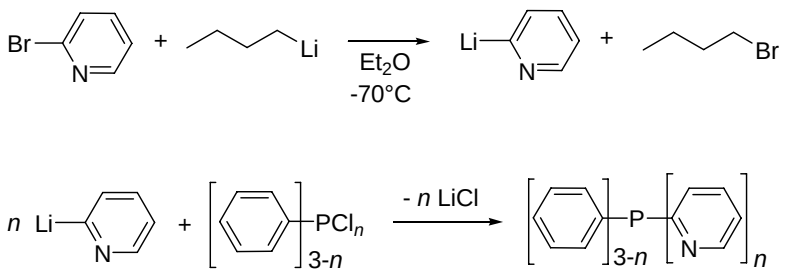


Abbildung 2.1: Syntheseschema für 2-Pyridylphosphane (n = 1-3).

In dieser Eintopftreaktion kann durch eine unerwünschte Nebenreaktion, der Wurtz-Kopplung, 2,2'-Bipyridin entstehen, das durch Hochvakuumdestillation oder Umkristallisation abgetrennt werden kann. Durch die Wahl der richtigen Reaktionstemperatur (zwischen -65 und -100°C) kann die Bildung von Nebenprodukten jedoch weitgehend vermieden werden [8].

In dieser Arbeit erfolgte die Synthese von $PPhPy_2$ und PPy_3 durch kleine Modifikationen der oben genannten Vorschrift. Zu einer auf -70°C gekühlten n-Butyllithium-Lösung wurde unter Schutzgasatmosphäre langsam eine äquivalente Menge 2-Brompyridin in abs. Et_2O getropft. Die Lösung verfärbt sich dabei von gelb nach rotbraun. Es ist bei dieser Reaktion sehr wichtig, bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten. Damit wird die Bildung des 2-Pyridyllithiums bevorzugt und die Bildung von Nebenprodukten (wie z. B. Bis-2-pyridylbutylphosphan oder Bipy) vermieden. Nach vier-

stündigem Rühren wurde tropfenweise eine Lösung des entsprechenden Phosphorchlorids in abs. Et_2O zugegeben. Um die gebildete zähe Suspension zu lösen, wurde weiterer Et_2O beigemischt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 2 h bei -70°C gerührt und danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Trotz der Kontrolle der Temperatur können kleine Mengen von Nebenprodukten und nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen auftreten. Von ihnen wird das gebildete 2-Pyridylphosphan durch Extraktion mit entgaster Schwefelsäure (2 m) abgetrennt. Hierbei werden alle Pyridylsubstituenten protoniert und das resultierende Kation ist in Wasser löslich. Der pH-Wert der wässerigen Lösung wird mit gesättigter NaOH-Lösung ins Basische verschoben. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser und Petrolether gewaschen. Um reines Produkt zu erhalten, muss das Pulver zweimal aus Aceton/Petrolether zur Abtrennung von Bipy umkristallisiert werden. Die vollständige Entfernung von Bipyridin ist unbedingt nötig, um Nebenreaktionen bei der Komplexbildung zu vermeiden. Bei einer Reaktion nicht aufgereinigten Phosphans mit $(NBu_4)[ReOCl_4]$ wurden zum Beispiel Kristalle des Komplexes $[ReOCl_3(2\text{-Bipy-N,N'})]$ isoliert.

Die Verwendung des preisgünstigeren 2-Chlorpyridin führt zur Verunreinigung der Produkte mit großen Mengen an Nebenprodukten und reduziert die Ausbeute gegenüber der Reaktion mit 2-Brompyridin drastisch.

2-Pyridylphosphane sind farblose Pulver und lassen sich durch ^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektroskopie gut charakterisieren (s. Tabelle 2.1).

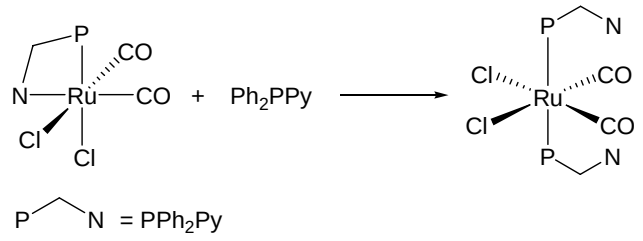
Tabelle 2.1: ^{1}H und ^{31}P{^{1}H}-NMR Daten von 2-Pyridylphosphanen in $CDCl_3$ (Chemische Verschiebung relativ zu TMS bzw. H_3PO_4).

Phosphan	**^{1}H δ(ppm)** *m*, **andere Aromaten**	*m*, **H^6, Py**	**^{31}P {^{1}H} δ(ppm)**
PPh_2Py	7.34	8.73	- 3.52
$PPhPy_2$	7.39	8.71	- 2.05
PPy_3	7.41	8.70	- 0.17

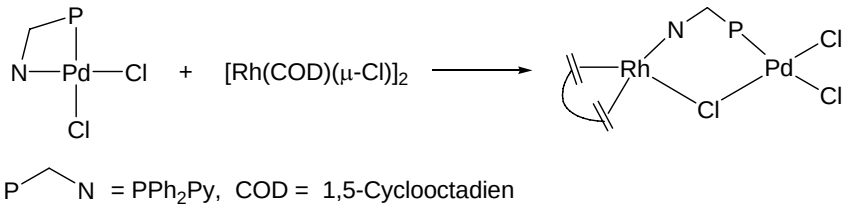
2.2 Komplexe mit 2-Pyridylphosphanen

2-Pyridylphosphane enthalten sowohl harte als auch weiche Donoratome [8, 10, 11]. Damit wird die Koordination an Metallionen in verschiedenen Oxidationsstufen möglich. Außerdem ermöglicht der enge Biss der Liganden die Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen in homo- oder heterobinuklearen Komplexen, in denen 2-Pyridylphosphan als Brückenligand fungiert. Deshalb sind 2-Pyridylphosphane, insbesondere PPh_2Py [10], seit vielen Jahren von großer Bedeutung in der Katalyse. In solchen Systemen können die Phosphane durch Protonierung in eine wasserlösliche Form überführt werden, der Katalysator kann damit zurückgewonnen werden [9, 12]. Derzeit wird der Zugang zu supramolekularen Einheiten oder Polymeren aus zwei oder mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen mit Pyridylphosphanen untersucht [13].

Mit Phosphor als π-Akzeptor und einem oder mehreren Stickstoffatomen, die als σ-Donoren fungieren können, sind 2-Pyridylphosphane in der Lage, auf verschiedene Weise an Metallionen zu koordinieren. Die Koordinationsweise hängt dabei maßgeblich von der Oxidationsstufe des Metalls ab. Die Koordinationschemie von PPh_2Py ist ausführlich untersucht worden [10]. PPh_2Py kann als einzähniger oder zweizähniger Ligand koordinieren. Als einzähniger Ligand koordiniert das Phosphan nur über Phosphor, da das Stickstoffatom ein schwächerer π-Akzeptor ist. Ein häufiger Syntheseweg für solche Komplexe ist der Ligandenaustausch, wobei Liganden wie Carbonyl, RNC, PhCN oder Olefine gegen PPh_2Py ausgetauscht werden [10]. Solche Ligandaustauschreaktionen wurden bevorzugt bei Fe, Cr, Mo, Re, Rh, Co, Au, Pd und Pt-Komplexen mit den Metallen in niedrigen formalen Oxidationsstufen untersucht. Der viergliedrige Ring in den Chelatkomplexen ist relativ instabil, so dass bei der Umsetzung mit einem zusätzlichen Äquivalent PPh_2Py ein von zwei Phosphoratomen koordinierter Komplex oder nach Zugabe eines weiteren Metallfragmentes ein binuklearer Komplex entsteht (s. die Beispiele im Gl. 2.1 bzw. Gl. 2.2) [10]. Manchmal lassen sich derartige Chelatkomplexe durch Erweiterung des Chelatrings auf fünf Atome, zum Beispiel durch Oxidation zum Phosphanoxid, stabilisieren [14]. Homo- und heterobinukleare Komplexe von Übergangsmetallen in niedrigen formalen Oxidationsstufen wurden häufig durch die oxidative Addition eines durch Phosphor koordinierten Halo-

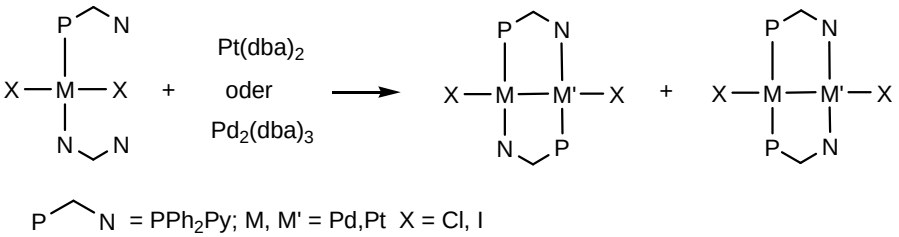


2.1



2.2

genidkomplexes an ein anderes Metallzentrum synthetisiert [10]. Dabei ist die Ausbildung von Metall-Metall-Mehrfachbindungen sehr typisch, Gleichung 2.3.

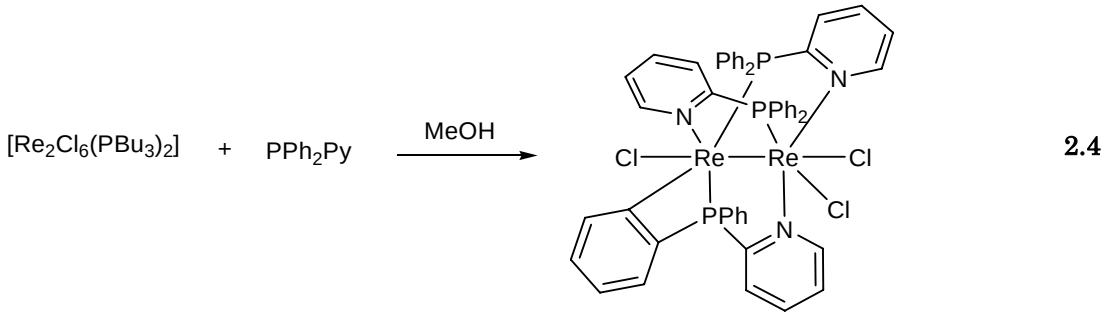


2.3

Obwohl Reaktionen mit $PPhPy_2$ und PPy_3 weniger gut als die mit PPh_2Py untersucht worden sind, gibt es von ihnen einige wenige Beispiele, die zeigen, wie komplex ihre Koordinationschemie sein kann. Sie können prinzipiell als tripodale Liganden, aber auch einzähnig (über P), zweizähnig (als P,N-Chelat oder Brücke; N,N'-Chelat) oder dreizähnig (P,N,N'-Brücke) koordinieren. Solche Komplexe sind bei niedervalenten Metallionen wie Co^{II} [15], $Rh^{I,II}$ [16, 17], Ir^{0} [11], $Mo^{0,I,II}$ [17, 18], $Ru^{I,II}$ [9], Os^{0} [19], Pd [12] und Metallen der Gruppe 11 [20] bekannt. $PPhPy_2$ und PPy_3 bilden neben homobinuklearen[12, 13] auch heterobinukleare Komplexe mit weichen Metallionen. Dabei koordinieren sie entweder zweizähnig (P,N) [12, 17, 19] oder dreizähnig (P,N,N') [21-23].

Obwohl eine η^3-N,N',N''-Koordination nicht günstig ist, wurden einige wenige Verbindungen, sogenannte Sandwich- oder Halbsandwich-Komplexe der Zusammensetzung $[M(PPy_3\text{-}N,N',N'')_2]^{2+}$ (M = Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Cu, Zn) bzw. $[M(CO)_n(NO)_{3-n}(PPy_3\text{-}N,N',N'')]^{(3-n)+}$ (M = Mo, Cr, W) synthetisiert [24-26]. Hierzu gehört auch der Komplex $[W(CO)(NO)_2(PPy_3\text{-}N,N',N'')]^{2+}$, der als Katalysator für Friedel-Crafts- [27] und Diels-Alder- [28, 29] Reaktionen erprobt wurde.

Es gibt wenige Beispiele von Technetium- und Rheniumkomplexen mit 2-Pyridylphosphanen. Homobinukleare Komplexe von Rhenium wurden erstmals 1983 synthetisiert, wobei auch die erste Orthometallierung eines Komplexes mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen (s. Gl. 2.4) beobachtet wurde [30]. Hierbei wurden drei



2.4

PPh_2Py-Liganden als Brückenliganden koordiniert. Eine Reihe von bimetallischen Komplexen von Re mit PPh_2Py konnten weiterhin hergestellt werden [31-34]. 1990 wurde der erste mononukleare Rheniumkomplex mit 2-Pyridylphosphanen publiziert [35]. $[ReCl(CO)_3(PPy_3\text{-}N,N')]$ wurde durch Umsetzung von $[ReCl(CO)_5]$ mit PPy_3 gewonnen und war damit das einzige bekannte Beispiel, das ein 2-Pyridylphosphan mit mehr als einem Pyridylsubstituenten enthält.

Die Koordinationschemie von Re- und Tc-Komplexen in niedrigen Oxidationsstufen mit PPh_2Py ist sehr ähnlich. Verbindungen der Zusammensetzung $[MX(CO)_3(PPh_2Py\text{-}P)_2]$ und $[MX_2(CO)_3(PPh_2Py\text{-}P)]^-$ (M = Tc, Re; X = Cl, Br) wurden aus $[MX_3(CO)_3]^{2-}$-Komplexen synthetisiert [14]. Die Nitrosylkomplexe $(NBu_4)[Tc(NO)Cl_4]$ und $[Re(NO)Cl_3(PPh_3)(OPPh_3)]$ werden bei der Umsetzung von PPh_2Py zu $[TcCl_2(NO)(PyPPh_2\text{-}P,N)(PPh_2Py)]$ beziehungsweise $[ReCl_2(NO)(PyPPh_2\text{-}P,N)(PPh_3)]$ reduziert [36, 37]. Bei hohen formalen Oxidationsstufen der Metalle treten

jedoch deutliche Unterschiede zwischen Technetium und Rhenium auf [14]. Die Reaktion von $[TcNCl_4]^-$ mit einem Überschuss von PPh_2Py führt zu $[TcNCl_2(PPh_2Py\text{-}P)_2]$, während mit $[ReNCl_4]^-$ kein Komplex isoliert werden kann. Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von $[ReOCl_4]^-$ mit PPh_2Py unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu Komplexen der Zusammensetzung $[ReOCl_3(PPh_2Py\text{-}P,N]$, $[ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-}O,N)]$, $[ReCl_3(OH)(OPPh_2Py\text{-}O,N)]$ oder $[ReCl_4(OPPh_2Py\text{-}O,N)]$. Es wurde dagegen kein Produkt aus Reaktionen von $[TcOCl_4]^-$ mit PPh_2Py isoliert. Das liegt daran, dass Technetium leichter reduziert wird als Rhenium. Wenn Pertechnetat mit PPh_2Py durch Zugabe von HCl umgesetzt wird, kommt es zur Reduktion bis zur Oxidationsstufe „+3“ und es konnte $[TcCl_3(Ph_2PyP\text{-}P,N)(Ph_2PyP\text{-}P)]$ und $[TcCl_2(OPPh_2Py\text{-}O,N)_2](PF_6)$ isoliert werden [38].

Ähnliche Tendenzen wurden auch mit $PPhPy_2$ und PPy_3 nachgewiesen. Carbonylkomplexe von Re(I) und Tc(I) konnten durch analoge Reaktionsmuster erhalten werden, während in hohen Oxidationsstufen bislang nur Rheniumkomplexe isoliert wurden. Es ist offensichtlich, dass das PPy_3 eine hohe Tendenz besitzt, Polymere zu bilden und es dadurch immer schwerer wird, definierte Produkte zu isolieren.

2.2.1 Carbonylkomplexe

Die Koordinationschemie von Technetium- und Rheniumcarbonylkomplexen ist, unter anderem wegen ihrer großen Bedeutung in der Nuklearmedizin, intensiv untersucht worden. Einige Carbonylkomplexe des Rheniums finden wegen ihrer physikalischen Eigenschaften und als Ausgangsmaterialien für supramolekulare Einheiten Interesse.

$[Re_2(CO)_{10}]$, $[ReX(CO)_5]$, $[ReX_3(CO)_3]^{2-}$ und $[Re(solv)_3(CO)_3]^+$ stehen als Ausgangsverbindungen für die Synthese verschiedener Carbonylkomplexe zur Verfügung. Die letzten drei werden aus $[Re_2(CO)_{10}]$ durch Oxidation mit Halogenen und eventuellen Austausch der Halogenidliganden gegen koordinierendes Lösungsmittel (H_2O, DMSO, CH_3CN, THF usw.) erhalten. Aus Strahlenschutzgründen ist eine Hochdruck-

synthese von Technetiumcarbonylen nicht vorteilhaft. Alberto et al. [39, 40] entwickelten deshalb eine Normaldrucksynthese von $(NEt_4)_2[TcCl_3(CO)_3]$.

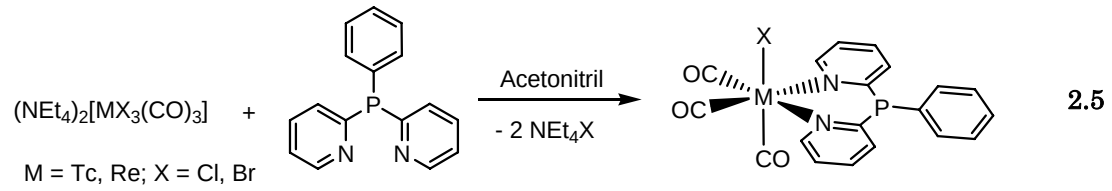
Die $\{M(CO)_3\}^+$-Einheit ist sehr inert und bildet somit die Basis für viele Komplexe. Ein-, zwei- und dreizähnige Ligandsysteme, entweder mit N-Heterocyclen (wie Imidazolen, Pyridinen und Pyrazolen), Aminen, Carbonsäuren, Thioethern, Thiolen, Phosphanen oder eine Kombination aus diesen eignen sich zur Komplexbildung.

Zwei *cis*-Carbonylliganden von $[ReX(CO)_5]$ werden durch ein- oder zweizähnige σ-Donor-Liganden (*e.g.* Py, Bipy, Phen) ausgetauscht. Es ist manchmal notwendig, das Halogenid mit einem löslichen Silbersalz zu entfernen, um einen weiteren Liganden bzw. ein weiteres Donoratom (bei tripodalen Liganden) zu koordinieren. Bei manchen Reaktionen können auch die entsprechenden Lösungsmittelkomplexe als Ausgangsverbindungen dienen. In diesem Fall ist eine Reaktionsführung bei milden Bedingungen möglich [41]. Komplexe der Zusammensetzung *fac*-$[ReXL_2(CO)_3]$ und *fac*-$[Re(L')L_2(CO)_3]$ mit L = N,N-Liganden wie Diiminen zeigen interessante photochemische und elektrochemische Eigenschaften.

Moleküle mit der $\{M(CO)_3\}^+$-Einheit sind von Interesse für nuklearmedizinische Anwendungen. Sie sind besonders geeignet, da sie als kleine und kompakte Moleküle die biologischen Eigenschaften von markierten Makromolekülen nur wenig verändern. Für die medizinische Anwendung wurde eine Synthese für $[^{99m}Tc(CO)_3(OH_2)_3]^+$ mit $K_2[H_3BCO_2]$ als Reduktionsmittel und CO-Quelle entwickelt [42]. Im Zusammenhang mit der radiopharmazeutischen Anwendung sollen Liganden hohe Komplexbildungstendenzen zeigen, aber auch kinetische Inertheit der Komplexe erzeugen. Das legt eine Kombination von aromatischen und aliphatischen Aminverbindungen mit Carbonsäuren nahe [43, 44].

2.2.1.1 **Komplexe mit Bis-2-pyridyl(phenyl)phosphan**

Umsetzungen von $(NEt_4)_2[MX_3(CO)_3]$ (M = Tc, Re; X = Cl, Br) mit einem Äquivalent $PPhPy_2$ in Acetonitril bei Raumtemperatur führen zur Bildung der neutralen Carbonylkomplexe $[MX(CO)_3(Py_2PhP\text{-}N,N')]$ (s. Gl. 2.5). Aus den Reaktionslösungen fällt zunächst $(NEt_4)X$ aus. Der Niederschlag kann durch Filtration oder Dekantieren



2.5

abgetrennt werden. [ReBr(CO)$_3$(Py$_2$PhP-N,N')] kristallisiert in Form gelber, luft- und hydrolysestabiler Kristalle aus Xylol. [TcCl(CO)$_3$(Py$_2$PhP-N,N')] kristallisiert als farblose Nadeln direkt aus der Mutterlösung. Die Kristalle sind luft- und hydrolysestabil. Sie sind in organischen Lösungsmitteln schlecht löslich. Die Infrarotspektren zeigen zwei starke Banden bei 2021 und 1909 cm^{-1} für den Rheniumkomplex und 2033 und 1925 cm^{-1} für den Technetiumkomplex. Sie können den C≡O-Schwingungen der *fac*-koordinierten Carbonylliganden zugeordnet werden. Das ^{99}Tc-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -990.06 ppm, das im Vergleich mit der Resonanz der Ausgangsverbindung (-868.16 ppm) nach höherem Feld verschoben ist. Es liegt im Bereich der ^{99}Tc-NMR-Signale der Verbindungen *mer*-[TcBr(CO)$_3$(Py$_2$)] und *fac*-[TcBr(CO)$_3$(Bipy)] [45]. Die ^{31}P{^{1}H}-NMR-Signale von 1.04 ppm bzw. - 2.24 ppm sprechen für ein nichtkoordiniertes Phosphoratom (das Signal für ein koordiniertes Phosphoratom sollte zu tieferem Feld verschoben sein [18]). Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigen klare H^6-Signale bei 9.52 ppm für den Rheniumkomplex und 9.36 ppm für den Technetiumkomplex. Diese können dem koordinierten Pyridin-Substituenten zugeordnet werden. Die dem Stickstoffatom benachbarten ^{6}H-Protonen sind im Vergleich zu normalen aromatischen Protonen zu tieferem Feld verschoben. Für unkoordinierte Phosphane (PPh$_{3-n}$Py$_n$) werden solche Signale in CDCl$_3$ als Multiplett [46] im Bereich von 8.60 bis 8.75 ppm [24, 47] beobachtet. Die Koordination des Stickstoffatoms der Pyridinringe verschiebt dieses Signal zu 9-10 ppm [18, 24, 48]. Im FAB$^+$-Massenspektrum ist der Molpeak [M$^+$] des Rheniumkomplexes mit geringer Intensität bei m/z = 614 sichtbar. Die Fragmentierung verläuft schrittweise durch Abspaltung des Bromliganden, m/z = 535 ([Re(CO)$_3$PPhPy$_2$]$^+$), und der Carbonylliganden, m/z = 451 ([RePPhPy$_2$)]$^+$).

Beide Verbindungen wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Strukturaufklärungen der isotypen Komplexe [ReBr(CO)$_3$(Py$_2$Ph-N,N')] und [TcCl(CO)$_3$(Py$_2$Ph-N,N')] zeigen leicht verzerrte Oktaeder für die Koordinationsumgebung der Metalle. Die Carbonylliganden koordinieren dabei *facial*. Das 2-Pyridyl-

phosphan koordiniert durch die beiden Stickstoffatome der Pyridinringe unter Bildung eines sechsgliedrigen Chelat-Ringes. Ein Halogenid besetzt die sechste Position. Eine Darstellung der neutralen Komplexe ist in Abbildung 2.2 bzw. Abbildung 2.3

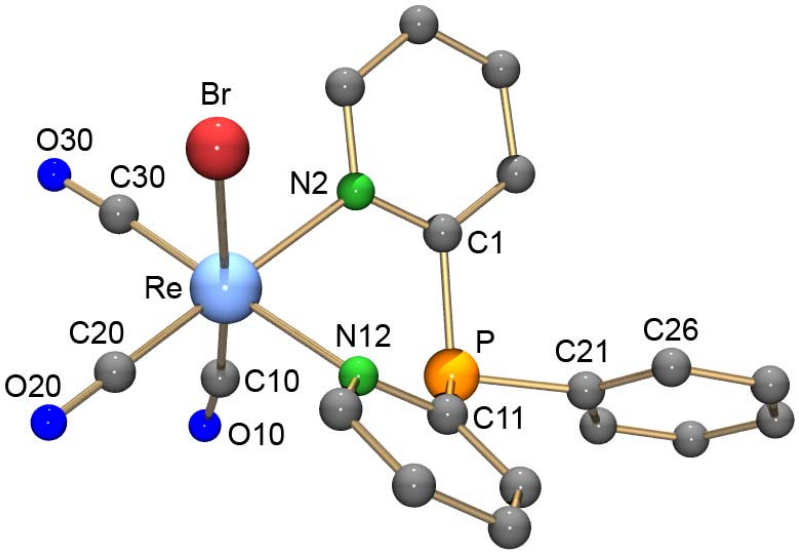


Abbildung 2.2: Moleküldarstellung von [ReBr(CO)$_3$(Py$_2$PhP-N,N')]. [49]

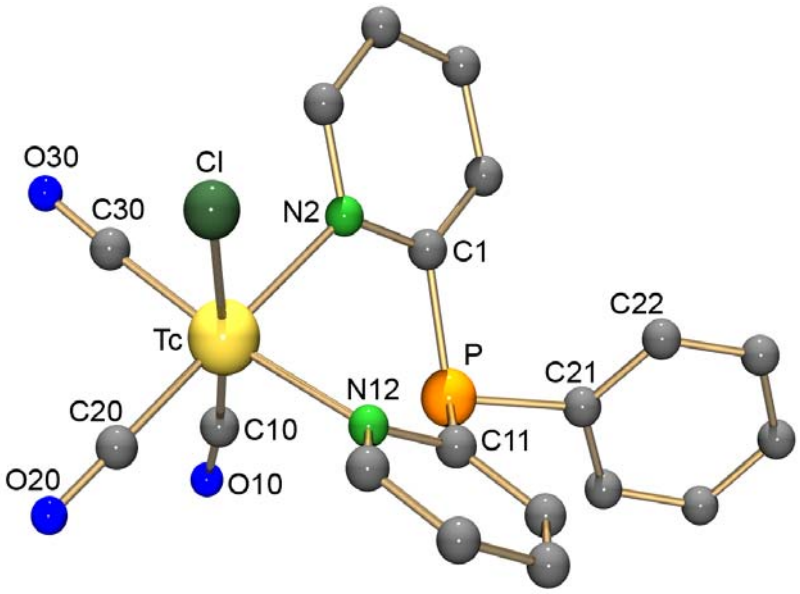


Abbildung 2.3: Moleküldarstellung von [TcCl(CO)$_3$(Py$_2$PhP-N,N')]. [49]

gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel beider Komplexe sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Der Durchschnittswert der Bindungslängen M-N, M-C und M-X ist denen in strukturell verwandten Komplexen ähnlich [14, 50-53]. Die Abweichungen der Bindungswinkel von denen eines idealen Oktaeders werden im Prinzip durch den kleinen Bisswinkel des Chelatliganden erzeugt.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in $[ReBr(CO)_3(Py_2PhP\text{-}N,N')]$ und $[TcCl(CO)_3(Py_2PhP\text{-}N,N')]$.

	$[ReBr(CO)_3(Py_2PhP\text{-}N,N')]$	**$[TcCl(CO)_3(Py_2PhP\text{-}N,N')]$**
M-C10	1.90(1)	1.904(4)
M-C20	1.91(1)	1.909(4)
M-C30	1.91(1)	1.906(4)
M-N2	2.205(8)	2.218(3)
M-N12	2.223(9)	2.202(3)
M-X	2.635(1)	2.499(1)
C30-M-C20	89.1(5)	89.1(2)
C30-M-N2	95.4(4)	91.8(1)
C20-M-N12	91.6(4)	95.4(1)
N2-M-N12	83.9(3)	83.7(1)
C10-M-X	175.6(4)	175.0(1)

2.2.1.2 **Komplexe mit Tris-2-pyridylphosphan**

Die Reaktion von $(NEt_4)_2[TcCl_3(CO)_3]$ mit einem Äquivalent PPy_3 in THF bei Raumtemperatur führt zu dem Komplex $[TcCl(CO)_3(Py_3P\text{-}N,N')]$. Er kann aus der Mutterlösung in Form farbloser Nadeln isoliert werden. Die luft- und feuchtigkeitsstabile Verbindung ist unlöslich in MeOH, aber leicht löslich in THF, Acetonitril oder CH_2Cl_2. Wie in den Carbonylkomplexen $[MX(CO)_3(Py_2PhP\text{-}N,N')]$ (M = Tc, Re; X =

Cl, Br) zeigt das IR-Spektrum eine starke Bande bei 2032 cm^{-1}, die zweite Absorption ist dagegen in zwei Banden bei 1948 und 1882 cm^{-1} aufgespalten. Sie sind den C≡O-Schwingungen der *fac*-koordinierten Carbonylliganden zuzuordnen. Das ^{99}Tc-NMR-Signal ist im Vergleich zu [TcCl(CO)$_3$(Py$_2$PhP-N,N')] um 1.64 ppm zu tieferem Feld (-988.42 ppm) verschoben. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt die H^6-Signale bei 9.36 und 8.99 ppm im Verhältnis 2:1. Das zeigt, dass das Phosphan zweizähnig koordiniert ist.

[TcCl(CO)$_3$(Py$_3$P-N,N')] kristallisiert als racemischer Zwilling in der orthorhombischen Raumgruppe Pna2$_1$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Der Flack-Parameter liegt bei 0.56(5). Alle Versuche, die Struktur in der entsprechenden zentrosymmetrischen Raumgruppe Pnma zu verfeinern, führten nicht zum Erfolg. Es gibt nur kleine Unterschiede in den Tc-C-Bindungslängen zwischen beiden Molekülen, die mit Packungseffekten erklärt werden können. Die Strukturaufklärung zeigt ein leicht verzerrtes Oktaeder, in dem die Carbonylliganden *facial* koordiniert sind (s. Abbildung 2.4). Wie bei PPhPy$_2$ koordiniert PPy$_3$ durch die Stickstoffatome zweier Pyridin-Substituenten. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Die Struktur ist isotyp mit den Komplexen [MX(CO)$_3$(Py$_2$PhP-N,N')] (M = Tc, Re; X = Cl, Br). Die Position des Stickstoffatoms

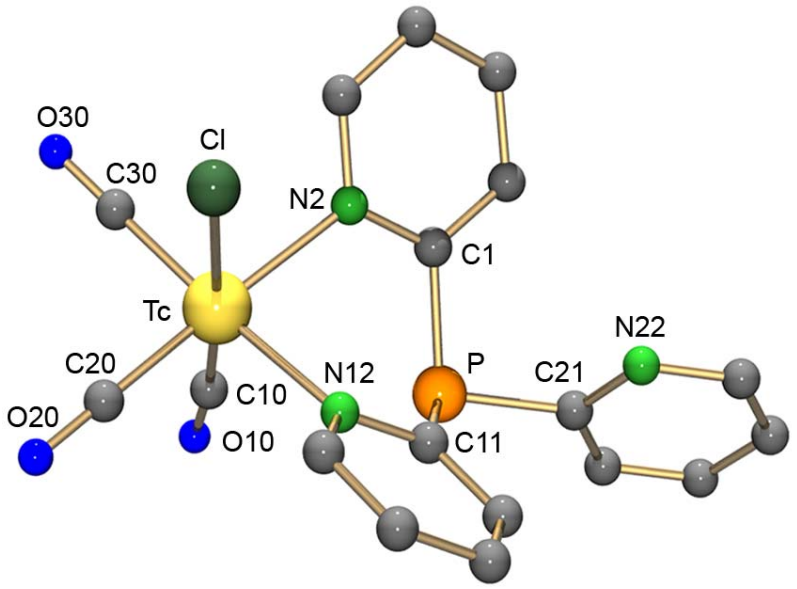


Abbildung 2.4: Moleküldarstellung von [TcCl(CO)$_3$(Py$_3$P-N,N')]. [49]

im nicht koordinierten Pyridinring wurde durch die Zuordnung der Elektrondichte für die Wasserstoffatome vorgenommen. Wasserstoffbrücken, die eine solche Unterscheidung von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen erleichten würden, treten im vorliegenden Fall nicht auf.

Es wurde keine tripodale Koordination von $PPhPy_2$ oder PPy_3 bei Umsetzungen mit $[MX_3(CO)_3]^{2-}$-Komplexen (M = Tc, Re; X = Cl, Br) beobachtet. Eine derartige Koordination findet in der Regel statt, wenn entweder die Ausgangsverbindungen koordinierende Lösungsmittelmoleküle wie THF, DMSO oder CH_3CN als Ko-Ligand haben oder das verbleibende Halogenid mittels eines Silbersalzes abgespalten wird. Bei der Reaktion $[Re(CO)_3(OH_2)_3](NO_3)$ mit PPy_3 bildet sich jedoch der Komplex $[Re(CO)_3(NO_3)(PPy_3\text{-}N,N')]$. $[Re(CO)_3(OH_2)_3]^+$ entsteht bei der Reaktion von $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ mit drei Äquivalenten $AgNO_3$ in einem THF/Wasser-Gemisch. Das AgBr wurde abfiltriert und die Mutterlösung im Vakuum zur Trockne eingeengt. Unter Argon wurde das erhaltene Öl in THF gelöst und mit einem Äquivalent PPy_3 umgesetzt. Sofort fiel eine große Menge von $[Re(CO)_3(NO_3)(PPy_3\text{-}N,N)]$ als weißer

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in $[TcCl(CO)_3(Py_3P\text{-}N,N')]$.

Molekül 1		**Molekül 2**	
Tc1-C10	1.886(8)	Tc2-C40	1.922(9)
Tc1-C20	1.915(7)	Tc2-C50	1.904(7)
Tc1-C30	1.933(6)	Tc2-C60	1.916(8)
Tc1-N2	2.215(5)	Tc2-N32	2.196(6)
Tc1-N12	2.204(5)	Tc2-N42	2.198(6)
Tc1-Cl1	2.484(2)	Tc2-Cl2	2.482(2)
C30-Tc1-C20	88.6(3)	C60-Tc2-C50	89.6(4)
C30-Tc1-N2	94.8(2)	C60-Tc2-N32	94.8(3)
C20-Tc1-N12	92.1(3)	C50-Tc2-N42	91.2(3)
N2-Tc1-N12	84.1(2)	N32-Tc2-N42	84.4(2)
C10-Tc1-Cl1	175.7(2)	C40-Tc2-Cl2	174.9(3)

Niederschlag aus. Nach 1-stündigem Rühren wurde das THF unter Vakuum abgezogen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Der Komplex ist in Aceton, Wasser und MeOH schlecht löslich. Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer Methanol-Lösung erhalten werden. Das IR-Spektrum zeigt zwei starke Banden bei 2029 und 1913 cm^{-1}, die den C≡O-Schwingungen der *fac*-koordinierten Carbonylliganden zugeordnet werden können. Eine Bande bei 1281 cm^{-1} ist der N=O-Schwingung von NO_3^- zuzuordnen und stimmt mit den Werten in den ähnlichen Verbindungen $(NEt_4)[ReBr_2(CO)_2(NO_3)NO]$ und $(NMe_4)[Re(CO)_2(NO_3)_3NO]$ [54, 55] überein. Während der Aufarbeitung in wässriger Lösung tauscht die Verbindung den Nitratliganden durch ein Wassermolekül aus. Die FAB^+-Massenspektren der so isolierten öligen Produkte zeigt die Bildung des Komplexes $[Re(CO)_3(OH_2)(Py_3P\text{-}N,N')]$. Peaks von $[ReO(CO)_3(Py_3P\text{-}N,N')]^+$ und $[Re(CO)_3(Py_3P\text{-}N,N')]^+$ sind bei m/z = 552 bzw. bei m/z = 536 zu sehen.

$[Re(CO)_3(NO_3)(PPy_3\text{-}N,N)]$ kristallisiert als farblose Platten in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Komplexmolekül pro asymmetrischer Einheit. Die Strukturaufklärung zeigt ein leicht verzerrtes Oktaeder, in dem die Carbonylliganden *facial* koordiniert sind. PPy_3 koordiniert nur durch die Stickstoffatome zweier Pyridin-Substituenten. Die sechste Position besetzt ein Nitratligand. Die Molekülstruktur des neutralen Komplexes ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst. Die Position des Stickstoffatoms im nicht koordinierten Pyridinring wurde über die Anordnung der Elektrondichte der Wasserstoffatome zugeordnet.

Die Verzerrung des Koordinationsoktaeders wird sowohl durch den engen Bisswinkel des 2-Pyridylphosphans als auch durch den sterischen Anspruch des Nitratoliganden verursacht. Der gewinkelt koordinierte NO_3^--Ligand zeigt von den Pyridylringen weg. Das verursacht die kleinen Bindungswinkeln von O1-Re-N2 (80.8(3)°) und O1-Re-N12 (78.2(3)°). Die Werte der Re-C-Bindungslängen ändern sich durch die Koordination des Nitrats im Vergleich mit den entsprechenden Werte der analogen Halogenidkomplexe $[MX(CO)_3(Py_2PhP\text{-}N,N')]$ (M = Tc, Re; X = Cl, Br) und $[TcCl(CO)_3(Py_3P\text{-}N,N')]$ (s. Abschnitte 2.2.1.1 und 2.2.1.2) kaum. Die Re-O1-Bindungslänge (2.175(7) Å) ist in Übereinstimmung mit ähnlichen Komplexen [54-56].

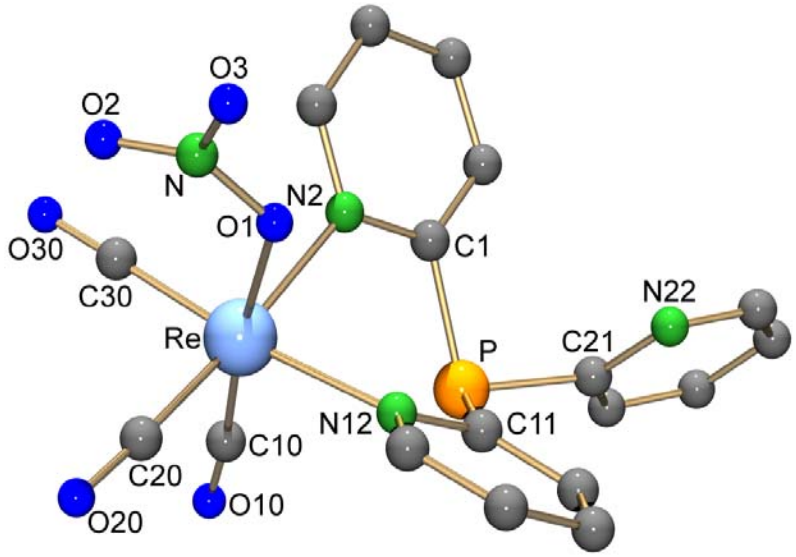


Abbildung 2.5: Moleküldarstellung von $[Re(CO)_3(NO_3)(PPy_3\text{-}N,N')]$. [49]

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in $[Re(CO)_3(NO_3)(PPy_3\text{-}N,N')]$.

Re-C10	1.92(1)	C30-Re-C20	88.5(5)
Re-C20	1.92(1)	C30-Re-N2	90.1(4)
Re-C30	1.92(1)	C20-Re-N12	96.4(4)
Re-N2	2.199(9)	N2-Re-N12	84.6(3)
Re-N12	2.202(8)	C10-Re-O1	173.3(4)
Re-O1	2.175(7)	C20-Re-O1	92.5(4)
		C30-Re-O1	98.4(4)
		O1-Re-N2	80.8(3)
		O1-Re-N12	78.2(3)

Es gibt nur wenige Beispiele für Rheniumnitratokomplexe [54-57]. Nitrat besitzt keine hohe Bindungstendenz zu Technetium- und Rhenium-Ionen. Die Koordination eines Nitratoliganden neben einem unkoordinierten Pyridylring zeigt im vorliegenden Fall deutlich, dass eine Koordination des dritten Pyridylringes an das $[Re(CO)_3]^+$-Core praktisch nicht möglich ist, obwohl tripodale Carbonylkomplexe mit PPy_3 oder $OPPy_3$ von Cr, Mo und W, bekannt sind [25, 26, 58].

2.2.2 Oxokomplexe

Aufgrund seiner starken π-Donor-Eigenschaften ist der Oxoligand in der Lage, hohe Oxidationsstufen von Technetium und Rhenium (VII, VI, V) zu stabilisieren.

Die Oxidationsstufe „+5“ ist die am häufigsten auftretende Oxidationsstufe bei Rhenium- und Technetiumkomplexen [1, 3]. Dabei werden wegen des starken *trans*-Einflusses des Oxoliganden häufig fünffach koordinierte Komplexe gebildet. Die sechste Koordinationstelle kann durch Wassermoleküle besetzt werden. Durch deren schrittweise Deprotonierung können $\{MO\}^{3+}$, $\{MO(OH_2)\}^{3+}$, $\{MO(OH)\}^{2+}$ und $\{MO_2\}^+$ Zentren ineinander umwandelt werden (s. Abbildung 2.6) [3]. Die Stabilisierung von Monooxo- und Dioxozentren ist häufig von der Ladung der anderen Liganden

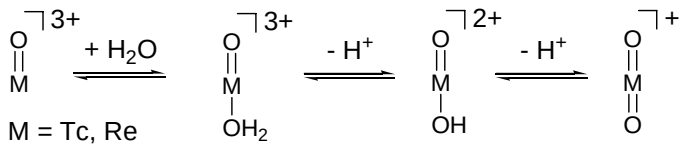


Abbildung 2.6: Mögliche Erscheinungsformen des Re- und Tc-Oxozentrums.

und deren Fähigkeit zur Kompensation der positiven Ladung des Metall-Cores abhängig. Dadurch bevorzugen neutrale Liganden häufig $\{ReO_2\}^+$ Zentren, während negativ geladene Liganden häufig an $\{ReO\}^{3+}$ koordinieren. Dimere oder trimere μ-oxoverbrückte Komplexe werden durch Kondensation von monomeren $\{MO(OH)\}^{2+}$-Einheiten erhalten, Abbildung 2.7. Die $\{O{=}Re{-}O{-}Re{=}O\}^{4+}$ und $\{O{=}Re{-}O{-}Re(O){-}O{-}Re{=}O\}^{5+}$ Zentren sind sehr oft linear, aber durch sterische Effekte kann es zur Abwei-

chung von der Linearität kommen. Eine größere Abweichung von der Linearität wird von einigen verbrückenden Liganden erzwungen. Auf diese Weise erzeugen Pyrazolato- und Triazolatoliganden die kleinsten Re-O-Re-Winkel (126-121°) [59, 60]. Weitere Beispiele können der Cambridge Crystallographic Database entnommen werden [61].

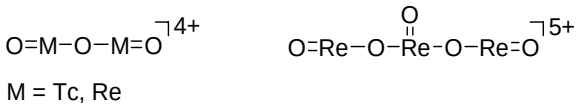
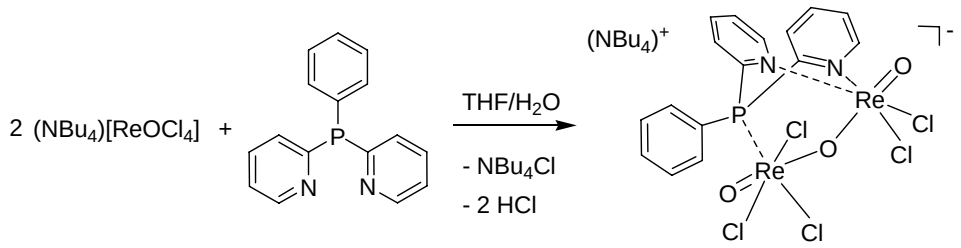


Abbildung 2.7: Dimere und Trimere μ-oxoverbrückte Re- und Tc-Komplexe.

Oxokomplexe werden häufig durch Ligandenaustauschreaktionen an den Ausgangsverbindungen $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$, $[MO_2(Py)_4]Cl$ oder $(NBu_4)[MOCl_4]$ (M = Tc, Re) erhalten. Eine gleichzeitige Reduktion von $[MO_4]^-$ und ein Ligandenaustausch liefert ebenfalls Oxokomplexe. Die Koordinationschemie von Technetium(V) und Rhenium(V) ist sehr ähnlich, so lange keine reduzierenden Liganden beteiligt sind, da Technetium sich besser als Rhenium reduzieren lässt. So werden Technetium(V)-Oxozentren von einzähnigen Phosphanliganden unter Bildung von Phosphanoxid reduziert und es entstehen häufig Technetium(III)-Verbindungen [1].

2.2.2.1 **Komplexe mit Bis-2-pyridyl(phenyl)phosphan**

Durch die Umsetzung von $(NBu_4)[ReOCl_4]$ mit einem halben Äquivalent $PPhPy_2$ bei Raumtemperatur in THF ließ sich das Dimer $(NBu_4)[Re_2O_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)]$ darstellen, Gl. 2.6. Die zunächst erhaltene, grüne Lösung wurde langsam bräunlich. Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum einiger solcher Reaktionslösungen zeigte die Bildung von Phosphanoxid.



2.6

Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein Öl, das in THF teilweise gelöst werden kann. Aus der so entstandenen, klaren grünen Lösung kristallisieren grüne Kristalle. Bei der Umsetzung von einem Äquivalent $PPhPy_2$ mit $(NBu_4)[ReOCl_4]$ wird das gleiche Produkt, allerdings mit geringer Ausbeute, erhalten. Der Versuch, mit einem Überschuss von $PPhPy_2$ einen einkernigen Komplex zu erhalten, ergab ein braunes Öl, aus dem kein kristallines Produkt isoliert werden konnte. Die isolierten grünen Kristalle von $(NBu_4)[Re_2O_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)]$ sind luft- und hydrolysestabil. Sie lösen sich in CH_2Cl_2 und nur schlecht in $CHCl_3$ oder Aceton. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 702 cm^{-1}, die für eine dimere, sauerstoffverbrückte Oxorhenium-Einheit (O=Re-O-Re=O) charakteristisch ist. Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ zeigt ein Signal bei -7.79 ppm. Die Verschiebung zu höherem Feld ergib sich durch die Koordination als π-Akzeptor an das Rheniumatom. Die Koordination der Pyridinringe zeigt sich durch eine ^1H-NMR-Analyse, die ein Signal bei 9.38 ppm zeigt. Im FAB^--Massenspektrum ist der Molpeak $[M^-]$ mit 8 % Intensität bei m/z = 861 sichtbar. Die Fragmentierung verläuft schrittweise durch Abspaltung von $PPhPy_2$ (m/z = 597, $[ReOCl_3OReOCl_2]^-$), einen Chloro- (m/z = 562, $[ReOCl_2OReOCl_2]^-$) und einen terminalen Oxoliganden (m/z = 545, $[ReCl_2OReOCl_2]^-$).

Die erhaltenen grünen Prismen waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. $(NBu_4)[Re_2O_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)]$ kristallisiert zusammen mit einem weiteren Komplexmolekül, einem THF-Lösungsmittelmolekül und einem halben Wassermolekül in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Eine Darstellung des Komplexanions ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Da sich beide Moleküle nur unwesentlich unterscheiden, werden die wichtigsten Daten beider Moleküle im Mittelwert diskutiert. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

Das asymmetrische Dimer mit jeweils verzerrt oktaedrischen Koordinationszentren ist durch einen $PPhPy_2$- und einen Oxoliganden verbrückt. Das Phosphan koordiniert an ein Rheniumatom mit beiden Pyridinringen und an das andere Rheniumatom über das Phosphoratom. Die terminalen Oxoliganden beider Rheniumatome liegen *trans* zum verbrückenden Sauerstoffatom. Die freien äquatorialen Stellen beider Rheniumatome sind mit Chlorliganden in gestaffelter Anordnung (Torsionswinkel = 43.8(1)°) besetzt. Das $\{O=Re\text{-}O\text{-}Re=O\}^{4+}$ Zentrum ist normalerweise linear [1, 3], aber aufgrund der verbrückenden Koordination des Phosphanliganden ergibt sich in der

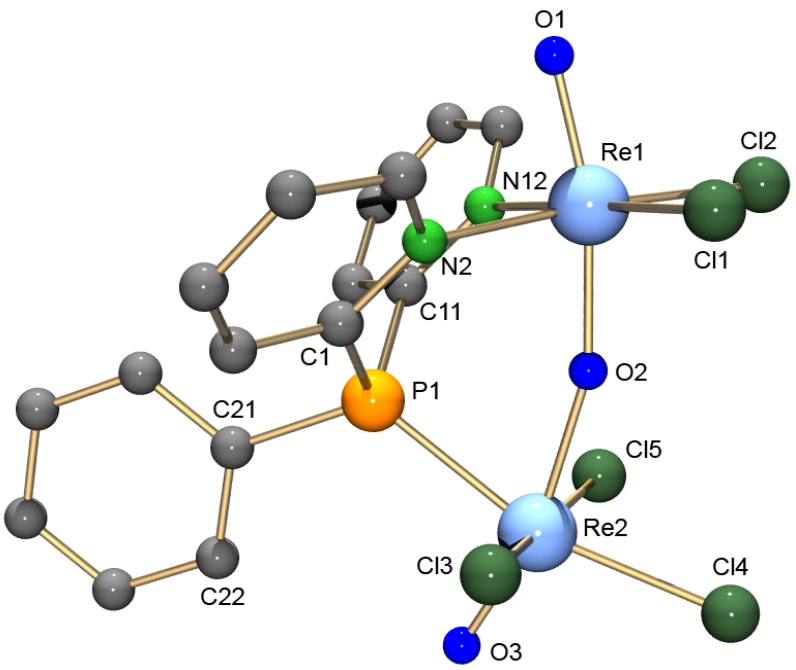


Abbildung 2.8: Molekülstruktur des Komplexanions $[Re_2O_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)]^-$. [49]

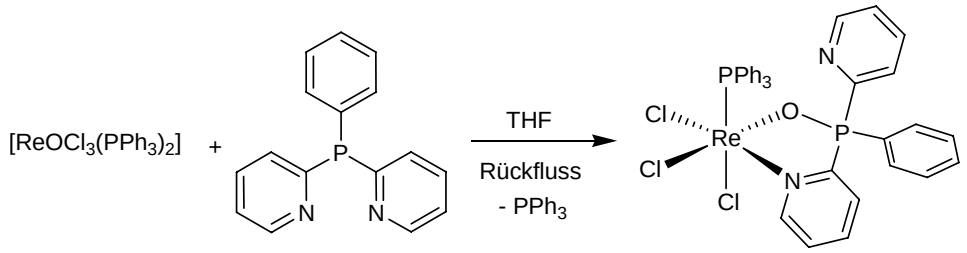
Struktur von $[Re_2O_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)]^-$ ein Re1-O2-Re2-Winkel von 163.1(3)°. Das vorliegende Molekül gehört damit zu den wenigen Beispielen [61] mit einem nicht linearen $\{O{=}Re\text{-}O\text{-}Re{=}O\}^{4+}$ Zentrum.

Die durchschnittliche Re-Cl-Bindungslänge beträgt 2.379 Å. Re1-O2 ist ~0.11 Å kleiner als Re2-O2. Damit ist die Oxobrücke leicht asymmetrisch. Die Winkel, die zwischen den äquatorialen Liganden und den terminalen Oxoliganden (mit Ausnahmen der O1-Re1-N2- und O1-Re1-N12-Winkel) gebildet werden, haben in Durchschnitt ein Wert von 96.5(2)°. Die Abweichung vom Oktaeder kann auf den starken *trans*-Einfluss des Oxoliganden und die Re=O-Doppelbindung zurückgeführt werden.

Die Reaktion von $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ mit einem Überschuss an $PPhPy_2$ in THF führt nach Erhitzen am Rückfluss zu dem Rhenium(III)-Komplex $[ReCl_3(PPh_3)\text{-}(OPPhPy_2\text{-}O,N)]$ (s. Gl. 2.7). Dieser Komplex entsteht unabhängig vom $[ReOCl_3(PPh_3)_2]/PPhPy_2$-Verhältnis. Man erhält jedoch schlechtere Ausbeuten, wenn das Phosphan in äquivalenten Mengen oder mit nur geringem Überschuss verwendet wird.

Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in $(NBu_4)[Re_2O_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)] \cdot ¼\ H_2O \cdot ½$ THF.

Molekül 1		**Molekül 2**	
Re1-O1	1.707(5)	Re1-O1	1.709(5)
Re1-O2	1.873(5)	Re1-O2	1.879(5)
Re1-N2	2.143(5)	Re1-N2	2.136(5)
Re1-N12	2.152(6)	Re1-N12	2.149(6)
Re1-Cl1	2.366(2)	Re1-Cl1	2.360(2)
Re1-Cl2	2.381(2)	Re1-Cl2	2.381(2)
Re2-O3	1.680(5)	Re2-O3	1.678(5)
Re2-O2	1.992(5)	Re2-O2	1.974(5)
Re2-Cl3	2.380(2)	Re2-Cl3	2.389(2)
Re2-Cl4	2.363(2)	Re2-Cl4	2.376(2)
Re2-Cl5	2.392(2)	Re2-Cl5	2.406(2)
Re2-P1	2.407(2)	Re2-P1	2.404(2)
Re1-O2-Re2	162.8(3)	Re3-O5-Re4	163.3(3)
O1-Re1-O2	166.6(2)	O4-Re3-O5	166.8(2)
O3-Re2-O2	164.2(2)	O6-Re3-O5	164.5(2)
O2-Re1-N2	82.9(2)	O5-Re3-N32	83.8(2)
O2-Re1-N12	84.3(2)	O5-Re3-N42	83.2(2)
N2-Re1-N12	89.0(2)	N32-Re3-N42	88.3(2)
O2-Re2-P1	69.8(1)	O5-Re4-P2	69.5(1)
P1-C1-N2	118.4(5)	P2-C31-N32	119.1(5)
P1-C11-N12	118.8(5)	P2-C41-N42	118.6(5)
O1-Re1-N2	87.8(2)	O4-Re3-N32	88.4(2)
O1-Re1-N12	85.9(2)	O4-Re3-N42	86.0(2)
O1-Re1-Cl1	95.8(2)	O4-Re3-Cl6	96.9(2)
O1-Re1-Cl2	97.0(2)	O4-Re3-Cl7	96.6(2)
O3-Re2-Cl3	94.8(2)	O6-Re4-Cl8	92.8(2)
O3-Re2-Cl4	102.9(2)	O6-Re4-Cl9	104.2(2)
O3-Re2-Cl5	93.8(2)	O6-Re4-Cl10	93.1(2)
O3-Re2-P1	94.5(2)	O6-Re4-P1	95.1(2)



2.7

Das ausgefallene braune Pulver ist in Aceton löslich. In CH_2Cl_2 zersetzt sich die Verbindung. Das IR-Spektrum zeigt keine Schwingung im Bereich von ~950-1080 cm^{-1}, was für eine Abspaltung des Oxo-Liganden spricht. Eine Schwingung bei 1119 cm^{-1} ist einer P=O-Valenzschwingung zuzuordnen [62, 63] (~1206 cm^{-1} für unkoordiniertes $PPhPy_2$ [64]). Es kann also davon ausgegangen werden, dass während der Reaktion eine Reduktion des Metallzentrums stattgefunden hat. Der Molpeak $[M^+]$ des Komplexes ist im FAB^+-Massenspektrum bei m/z = 834 mit geringer Intensität sichtbar. Die Fragmentierung verläuft entweder durch Abspaltung von Cl^- (m/z = 799, $[ReCl_2(PPh_3)(OPPhPy_2)]^+$) oder PPh_3 (m/z = 572, $[ReCl_3(OPPhPy_2)]^+$).

$[ReCl_3(PPh_3)(OPPhPy_2\text{-}O,N)]$ kristallisiert zusammen mit einem THF-Molekül in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

Die Koordinationsumgebung von Rhenium ist ein leicht verzerrtes Oktaeder mit drei facialen Chloroliganden. Die verbleibenden Koordinationsstellen werden von einem PPh_3- und einem als Chelat koordinierten $OPPhPy_2$-Liganden besetzt. Die Verzerrung von einem idealen Oktaeder ergibt sich aus der Bildung eines fünfgliedrigen Chelat-Ringes und der sterischen Wechselwirkung zwischen den Phenylringen. Der O1-Re-N2-Winkel beträgt 81.4(1)°. Das stimmt mit ähnlichen Komplexen überein[14, 38, 63].

Die Re-Cl1-Bindungslänge (2.441(1) Å) ist größer als die Re-Cl2- und Re-Cl3-Bindungslängen (2.373(1) bzw. 2.342(1) Å). Das kann mit dem *trans*-Einfluss des Triphenylphosphanliganden erklärt werden.

Bei der Umsetzung von Technetium(V)-Oxokomplexen mit Phosphanen ist eine Reduktion zu Tc(III)-Verbindungen zu erwarten. Das belegt auch die Reaktion von

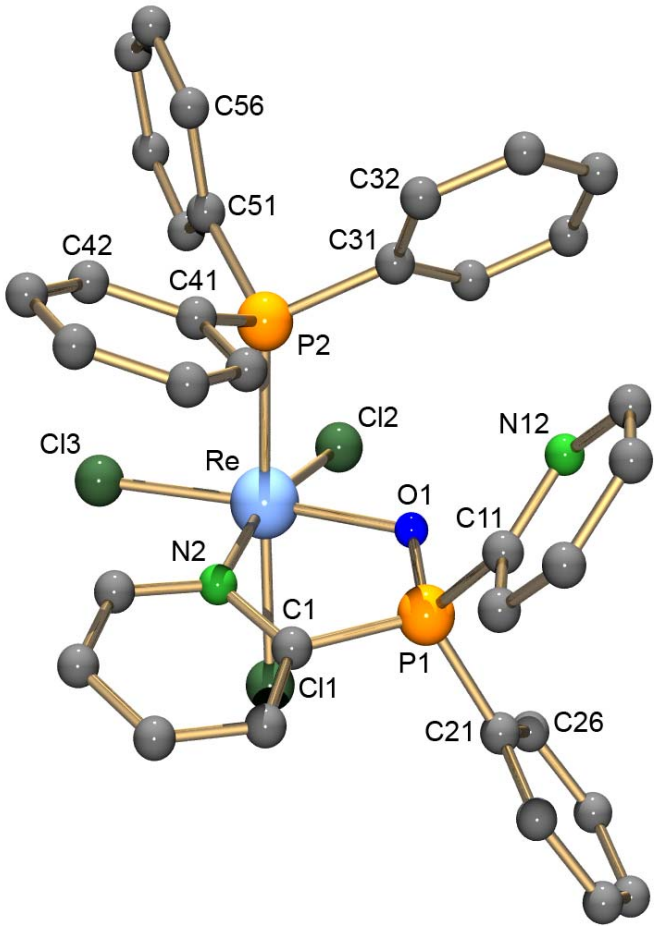


Abbildung 2.9: Molekülstruktur von [$ReCl_3(PPh_3)(OPPhPy_2$-O,N)]. [49]

Tabelle 2.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [$ReCl_3(PPh_3)(OPPhPy_2$-O,N)] · THF.

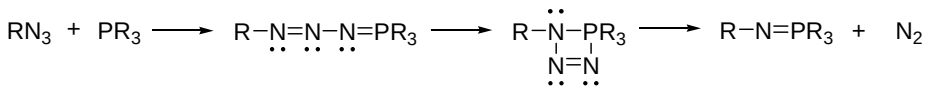
Re-O1	2.086(3)	O1-Re-N2	81.4(1)
Re-N2	2.129(3)	N2-Re-Cl3	93.5(1)
Re-P2	2.399(1)	Cl3-Re-Cl2	95.7(1)
Re-Cl1	2.441(1)	Cl2-Re-O1	89.3(1)
Re-Cl2	2.373(1)	P2-Re-Cl1	175.4(1)
Re-Cl3	2.342(1)		
P1-O1	1.514(3)		

Pertechnetat mit PPh_2Py [38]. Die Reaktion von $PPhPy_2$ mit $(NBu_4)[TcOCl_4]$ in THF führt sofort zu einer braunen Lösung. Viele Versuche, das Produkt zu kristallisieren, führten nur zu öligen, nicht charakterisierbaren Produkten. Aus Aceton lässt sich ein braunes Pulver isolieren, das spektroskopisch untersucht wurde. Die $^{31}P\{^1H\}$-NMR und ^{99}Tc-NMR-Spektren zeigen kein Signal. Das legt nahe, dass es sich bei der entstandenen Verbindung um einen paramagnetischen Komplex handelt. Das IR-Spektrum zeigt ein starkes Signal bei 1130 cm^{-1}, das einer P=O-Schwingung zugeordnet werden kann [38]. Aufgrund der Radioaktivität des Technetiums sind die zur Verfügung stehenden analytischen Verfahren eingeschränkt, eine weitere Charakterisierung des Produktes konnte nicht durchgeführt werden.

Generell zeigen Technetium- und Rheniumkomplexe ähnliche Reaktionsmuster mit $PPhPy_2$, PPy_3 oder PPh_2Py [14]. Trotzdem wurde bei Reaktionen mit $PPhPy_2$ und PPy_3 nie die einzähnige Koordination des Phosphans durch das Phosphoratom beobachtet. Das Phosphoratom koordiniert nur als Brückenligand an das Metall. Es hat sich gezeigt, dass die Koordination durch zwei Stickstoffatome der Pyridinsubstituenten stabiler und somit eher zu beobachten ist als die P,N-Koordination des Phosphans. Aus den Reaktionen von Technetium- und Rheniumnitridokomplexen mit $PPhPy_2$ und PPy_3 konnten keine isolierbaren Produkte erhalten werden.

2.3 Synthese der Phosphaniminate

Erste Phosphaniminate wurden 1919 von Staudinger und Meyer [65] durch Reaktionen verschiedener Azide mit Phosphanen (s. Gl. 2.8) hergestellt. Sie erhielten $HN{=}PR_3$ als Hydrolyseprodukt aus der Reaktion von RN_3 mit Phosphortrichlorid und Phenylphosphordichlorid. Die Methode von Staudinger und Meyer ist bis heute der am häufigsten verwendete Syntheseweg zur Darstellung von Phosphaniminaten.



2.8

In dieser Arbeit wurde für die Synthese von trimethylsilylierten Phosphaniminaten die Standardprozedur von Appel und Ruppert [66] verwendet. Dabei wird das entsprechende Phosphan unter Schutzgasatmosphäre mit einer äquivalenten Menge Me_3SiN_3 ohne Zusatz von Lösungsmittel zur Reaktion gebracht. Damit minimieren sich die Hydrolysemöglichkeiten. Die Mischung wird für 3 h bei 90°C gerührt. In der Wärme schmilzt das entsprechende Phosphan und es entwickelt sich N_2. Die Reaktion wird mittels ^{31}P-NMR-Spektrometrie verfolgt. Bei Bedarf wird mit weiterem Me_3SiN_3 versetzt und für 1 h auf 120°C erwärmt. Nach vollständiger Umsetzung wird im Vakuum das überschüssige Me_3SiN_3 aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch entfernt. Das Produkt lässt sich mit abs. n-Hexan extrahieren. Mit Ausnahme von $Me_3SiNPPhPy_2$ und $Me_3SiNPPy_3$ können die Phosphaniminate aus n-Hexan bei niedrigen Temperaturen umkristallisiert werden. Die Kristallisation von $Me_3SiNPPhPy_2$ und $Me_3SiNPPy_3$ mit dieser Methode ist schwierig und häufig wird das Produkt als Öl isoliert. Versuche, aus Acetonitril oder Et_2O zu kristallisieren, schlugen fehl. Eine längere Lagerung der Phosphaniminate in solchen Lösungsmitteln führte stets zur Hydrolyse der Phosphaniminate. Aus diesen Grund wurden die öligen Produkte, die durch Entfernung des n-Hexans entstanden, nach Charakterisierung durch ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektrometrie, sofort mit den entsprechenden Technetium- oder Rheniumkomplexen umgesetzt. In Tabelle 2.7 sind die ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Signale aller hier verwendeten Phosphaniminate zusammengefasst.

Tabelle 2.7: ^{1}H und ^{31}P{^{1}H}-NMR Daten der trimethylsilylierten Phosphaniminate in $CDCl_3$ (Chemische Verschiebung relativ zu TMS bzw. H_3PO_4).

Trimethylsilyliertes Phosphaniminat	***m*, andere Aromaten**	**^{1}H δ(ppm)** ***m*, H^6, Py**	***s*, Si(C*H*$_3$)$_3$**	**^{31}P {^{1}H} δ(ppm)**
$Me_3SiNP(Ph_2)CH_2PPh_2$	7.46	-	- 0.06	-26.99 *d*, -0.53 *d*
$Me_3SiNPPh_2Py$	7.81	8.71	- 0.04	-5.09
$Me_3SiNPPhPy_2$	7.99	8.71	- 0.04	-4.92
$Me_3SiNPPy_3$	7.22	8.72	- 0.05	-6.73

2.4 Komplexe mit Phosphaniminen

Da die meisten Phosphaniminkomplexe durch Protonierung des Stickstoffatoms von Phosphaniminaten gebildet werden, soll zunächst kurz auf diese Substanzklasse eingegangen werde. Phosphaniminatokomplexe enthalten die $[R_3PN]^-$-Einheit, wobei R ein organischer Substituent, eine NR-Gruppe oder ein Halogenid sein kann. $[R_3PN]^-$ ist nicht als diskretes Ion bekannt. Phosphaniminatokomplexe sind von zahlreichen Haupt- [67-70] und Nebengruppenelementen[71-78] bekannt. Darin koordiniert das Phosphaniminat gewinkelt, linear oder verbrückend.

Die Synthese von Phosphaniminatokomplexen ist auf verschiedene Weise möglich [67, 71, 72]. Die Reaktionen von Phosphanen mit Nitrido-, Azido- oder Nitrosylkomplexen von Übergangsmetallen bilden Phosphaniminatokomplexe in unterschiedlichen Oxidationsstufen des Metalls. Die Reaktionsgleichungen sind in 2.9, 2.10 bzw. 2.11 gegeben.

$$MN + PR_3 \longrightarrow M{-}N{=}PR_3 \qquad 2.9$$

$$MN_3 + PR_3 \longrightarrow M{-}\underset{\cdot\cdot}{N}{=}\underset{\cdot\cdot}{N}{-}\underset{\cdot\cdot}{N}{=}PR_3 \longrightarrow M{-}\overset{\cdot\cdot}{N}{-}PR_3 \longrightarrow M{-}N{=}PR_3 + N_2 \qquad 2.10$$

$$MNO + 2\ PR_3 \longrightarrow M{-}N{=}PR_3 + OPR_3 \qquad 2.11$$

Eine der am häufigsten verwendeten Reaktionen bei der Darstellung von Phosphaniminatoverbindungen sowohl von Übergangsmetallen [71, 72] als auch von Hauptgruppenelementen [67] ist die Reaktion mit trimethylsilylierten Phosphaniminaten (Me_3SiNPR_3), Gleichung 2.12.

$$MX + Me_3SiNPR_3 \longrightarrow M{-}N{=}PR_3 + XSiMe_3 \qquad 2.12$$

Bei der Synthese von Übergangsmetallphosphaniminatokomplexen werden normalerweise Metallhalogenid-, Oxo- oder Oxohalogenidkomplexe als Ausgangsverbindung verwendet. Die Triebkraft dieser Reaktionen ist die Bildung der sehr stabilen Trimethylhalogensilane Me_3SiX oder von Hexamethyldisiloxan $(Me_3Si)_2O$. Der Reak-

tionsmechanismus solcher Reaktionen ist nicht vollständig bekannt. Es wird angenommen, dass in der ersten Stufe ein Donor-Akzeptor-Komplex {$MN(SiMe_3)PR_3$} gebildet und anschließend Trimethylhalogensilan oder Hexamethyldisiloxan abgespalten wird. Ein solcher Mechanismus wird durch die Isolierung verschiedener Intermediate gestützt [72].

Sowohl die Phosphaniminatokomplexe als auch die trimethylsilylierten Phosphaniminate hydrolysieren in Wasser oder Alkoholen zu R_3PNH [67]. Verbindungen der Zusammensetzung $[R_3PNH_2]^+$ und $[R_3PN(H)SiMe_3]^+$ wurden als Nebenprodukte der Reaktionen von Me_3SiNPR_3 mit Halogeniden der Haupt- und Nebengruppenelemente erhalten [79]. Ein Überschuss an Wasser führt zur vollständigen Hydrolyse und zur Bildung von Phosphanoxid (OPR_3).

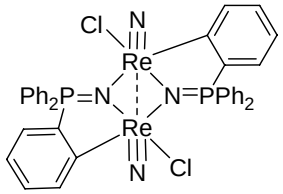
Phosphaniminkomplexe von Haupt- und Nebengruppenelementen wurden aus der Reaktion von Metallhalogeniden mit N-Metallalkali- oder trimethylsilylierten Phosphaniminaten (die am häufigsten verwendete Methode) hergestellt. Das Wasserstoffatom für die Protonierung des Stickstoffatoms kommt entweder aus der Zersetzung organischer Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 oder aus Spuren von Wasser [80-82].

Die ersten Phosphaniminkomplexe wurden von Bock und Dieck [83] hergestellt. Dabei handelt es sich um Carbonylkomplexe von Molybdän und Wolfram. Der einzige Beweis für das Vorliegen eines Phosphanimins war jedoch der Nachweis von NH-Schwingungen in den IR-Spektren der Produkte. 1974 isolierten Miller et al. [84] das Dimer $[Mo_2(CO)_6(\mu\text{-}HNPPh_3)_3]$ und charakterisierten es mittels Kristallstrukturanalyse. Weitere Beispiele wurden in den folgenden Jahren synthetisiert. Phosphaniminkomplexe mit terminalen R_3PNH-Liganden sind für Be^{II} [67], Sr^{II} [85], Ta^{V} [86], $Os^{I-II,IV}$ [87], Co^{II} [88], Ni^{II} [89], Cu^{II} [80] und Zn^{II} [80], bekannt.

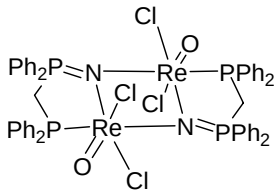
Die ersten Versuche, Phosphaniminatokomplexe von Technetium und Rhenium zu synthetisieren, wurden von Katti et al. [90-92] gemacht. Sie haben aus den Reaktionen von $[MO_4]^-$ (M = Tc, Re) mit $Me_3SiNPPh_3$ die Ionenpaare $Ph_3PNH_2^+$ MO_4^- erhalten. Durch Entwässerung sollen die Komplexe $[MO_3(NPPh_3)]$ gebildet worden sein, diese Ergebnisse konnten jedoch nicht reproduziert werden. In späteren Arbeiten von Roesky et al. [93] und Dehnicke et al. [94] konnten verschiedene Oxorheniumkomplexe mit diesen Liganden herstellt werden. Komplexe wie $[(ReO_3NPPh_3)_2C_2H_4]$,

$[ReO(OSiMe_3)_3(N(SiMe_3)PEt_3)]$, $[ReO_3(NPPh_3)]$ und $[ReO_3(NPEt_3)]$ wurden kristallographisch charakterisiert.

Es gibt nur zwei Beispiele von Rheniumkomplexen mit verbrückenden Phosphaniminaten. Der Nitridokomplex $[ReNCl(NPPh_2C_6H_4)]_2$ (**I**) wurde aus der Reaktion von $[ReNCl_4]$ mit $Me_3SiNPPh_3$ erhalten [95]. Durch Orthometallierung koordiniert gleichzeitig das Phosphaniminat als Chelat-Ligand. Der Rhenium(V)-Oxokomplex $[ReOCl_2(\mu\text{-}N\text{-}NP(Ph_2)PCH_2(Ph_2)P)]_2$ (**II**) wird erhalten, wenn äquimolare Mengen von



I



II

$(NBu_4)[ReOCl_4]$ und $Me_3SiNP(Ph_2)CH_2PPh_2$ umgesetzt werden [96]. Bis heute gibt es keine strukturell charakterisierten Phosphaniminatokomplexe des Technetiums.

Für Technetium- und Rheniumnitridoausgangsverbindungen führt die Reaktion mit Phosphanen nur in Ausnahmefälle zur Bildung von Phosphaniminatokomplexen. Ein Komplex der Zusammensetzung $[Re(NPPh_3)(SPh)_4]$ wurde durch die Reaktion von $[ReNCl_2(PPh_3)_2]$ mit Thiophenol und Luftsauerstoff erhalten [97] (s. Gl. 2.13). Das zweite Beispiel ist der Komplex $[Re(NPPh_3)(1,2\text{-}NHC_6H_4S)_2]$, der aus der Reaktion von $[ReNCl_2(PPh_3)]$ mit Aminothiophenol erhalten wird [98]. In beiden Fällen greift das abgespaltene Phosphan elektrophil am Stickstoffatom des Nitridoliganden an. Das ist vermutlich auf die starke Re-S-Bindung zurückzuführen.

$$[ReNCl_2(PPh_3)_2] \xrightarrow{SPh^-} [ReN(SPh)_4]^{2-} \xrightarrow{O_2} [ReN(SPh)_4] \xrightarrow{PPh_3} [Re(NPPh_3)(SPh)_4] \qquad \textbf{2.13}$$

Es existieren wenige Phosphaniminkomplexe von Rhenium und Technetium. Sie enthalten die Übergangsmetalle in den Oxidationsstufen I und V. In der Oxidationsstufe „+5“ überwiegen Nitridokomplexe. Das ist darauf zurückzuführen, dass Phosphaniminat als Stickstoffsquelle für die Bildung eines terminalen Nitridoliganden dienen kann. Wenn Oxoausgangsverbindungen mit einem Überschuss von Phosphaniminat

umgesetzt werden, kommt es zur Bildung der sehr stabilen Re≡N-Dreifachbindung [5, 96, 99].

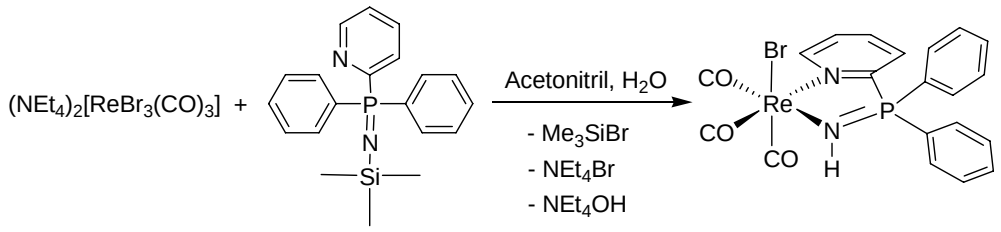
Bei der Reaktion von Carbonylkomplexen mit Phosphaniminaten konnte erwartungsgemäß keine Bildung von Phosphaniminatokomplexen beobachtet werden. Die Reaktionen von $(NEt_4)_2[MX_3(CO)_3]$ (M = Tc,Re; X = Cl, Br) mit $Me_3SiNPPh_3$ führen in Anwesenheit von CH_2Cl_2 oder H_2O zu Komplexen der Zusammensetzung $[M(CO)_3(HNPPh_3)_3]X$, während in trockenem Acetonitril keine Reaktion beobachtet werden konnte [82].

Reaktionen von Technetium- und Rheniumkomplexen mit Me_3SiN-$P(Ph_2)CH_2PPh_2$, $Me_3SiNPPh_2Py$ und $Me_3SiNPPhPy_2$ zeigen in der Regel die Bildung von Phosphaniminkomplexen.

2.4.1 Carbonylkomplexe

2.4.1.1 **Komplexe mit Diphenyl-2-pyridylphosphanimin**

Die Reaktion von $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ mit einem Äquivalent $Me_3SiNPPh_2Py$ in Acetonitril wurde bei Raumtemperatur und unter Argonatmosphäre durchgeführt. Aus der Reaktionslösung fiel nach Zugabe von trockenem Xylol zunächst $(NEt_4)Br$ aus. Der Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt. Alle Versuche, das Produkt unter wasserfreien Bedingungen aus der Mutterlauge zu kristallisieren, schlugen fehl. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene gelbe Öl aus nicht getrocknetem Methanol an der Luft kristallisiert. Aus dieser Lösung wurden gelbe Nadeln der Zusammensetzung $[ReBr(CO)_3(PyPh_2PNH\text{-}N,N')]$ erhalten (s. Gl. 2.14). Bei der Umsetzung von $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ mit zwei Äquivalenten $Me_3SiNPPh_2Py$ erhält man die gleiche Verbindung. Die Bildung des Imins erfordert Spuren von Wasser. Die Kristalle des neutralen Komplexes sind luft- und hydrolysestabil. Sie sind in MeOH, CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$ gut löslich. Das Infrarotspektrum zeigt eine sehr starke Bande bei 2014 cm^{-1}, eine zweite Absorption ist dagegen in zwei Banden bei 1909 und 1879 cm^{-1}



2.14

aufgespalten. Sie sind den C≡O-Schwingungen der *fac*-koordinierten Carbonylliganden zuzuordnen. Eine weitere starke Bande bei 1111 cm^{-1} ist der P=N-Schwingung des Imins zuzuordnen. Die IR-Bande bei 3310 cm^{-1} gehört zur NH-Schwingung. Dieser Wert liegt im Erwartungsbereich für NH-Schwingungen von Phosphaniminen [67, 100] und zeigt die Protonierung des Iminates an. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein klares ^{6}H-Signal bei 9.26 ppm, was für die Koordination des Pyridylrestes spricht. Ein breites Signal bei 6.97 ppm ist dem Proton der Imingruppe zuzuordnen [5, 82]. Das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum weist ein einziges Signal bei 48.11 ppm auf. Die berichteten chemischen Verschiebungen der $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektroskopie für Rhenium- und Technetiumiminkomplexe liegen zwischen 30 und 60 ppm [5, 82]. Im FAB^{+}-Massenspektrum ist der Molpeak $[M^{+}]$ bei m/z = 628 (für ^{187}Re und ^{81}Br) sichtbar. Die Fragmentierung verläuft durch Abspaltung von Br^{-} (m/z = 549, $[Re(CO)_3(PyPh_2PNH\text{-}N,N')]^{+}$).

$[ReBr(CO)_3(PyPh_2PNH\text{-}N,N')]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn. Die Strukturanalyse zeigt für die Koordinationsumgebung des Rheniumatoms ein leicht verzerrtes Oktaeder mit den Carbonylliganden in facialer Koordination. Das Phosphanimin koordiniert mit den Stickstoffatomen des Pyridinrings und des gebildeten Imins unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Chelatringes. Das Bromatom besetzt die sechste Position (s. Abbildung 2.10). Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst.

Sowohl der Durchschnittswert der Re-C-Bindungslängen, als auch die Bindungslängen Re-N2 und Re-Br sind denen strukturell verwandter Komplexen ähnlich [14, 50-53]. Die Bindungslänge Re-N1 hat einen Wert von 2.160(6) Å, die im Bereich eines Donor-Akzeptor-Komplexes liegt [82, 86, 94, 99, 100]. Die N1-P-Bindungslänge hat dagegen einen Wert von 1.572(7) Å, der für eine Doppelbindung spricht. Die berichteten P=N-Doppelbindungslänge für Phosphanimin- und Phosphaniminatokomplexe von Technetium und Rhenium liegen zwischen 1.54 und 1.63 Å [5, 72, 82].

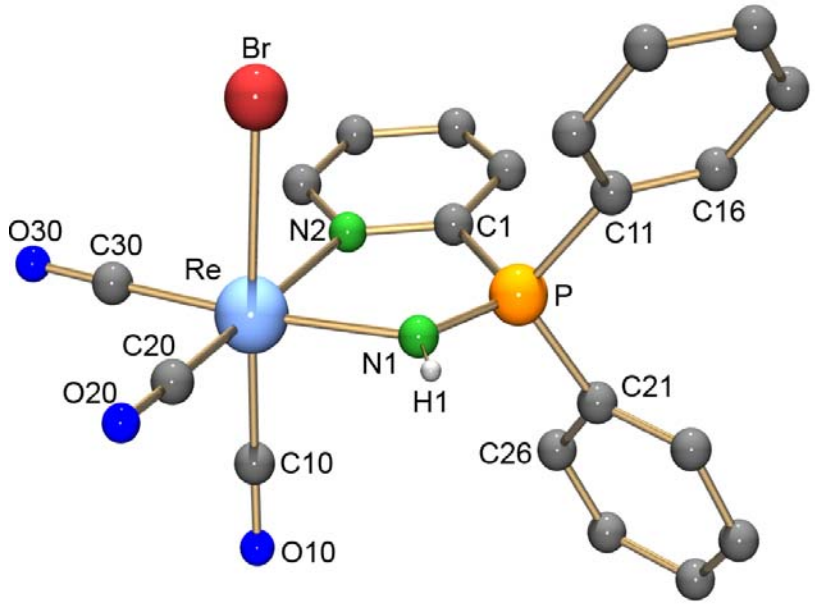


Abbildung 2.10: Molekülstruktur von [ReBr(CO)$_3$(PyPh$_2$PNH-N,N')]. [49]

Tabelle 2.8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [ReBr(CO)$_3$(PyPh$_2$PNH-N,N')].

Re-C10	1.93(1)	C30-Re-C20	87.1(4)
Re-C20	1.92(1)	C30-Re-N2	97.9(3)
Re-C30	1.91(1)	C20-Re-N1	96.4(4)
Re-N2	2.218(7)	N2-Re-N1	78.4(2)
Re-N1	2.160(6)	C10-Re-Br	176.7(3)
Re-Br	2.628(1)	Re-N1-P	121.9(4)
N1-P	1.572(7)		

	D-H	**H...A**	**D...A**	**< DHA**
N(1)-H(1)...Br'	0.86	2.71	3.431(6)	142.0

Symmetrieoperation: (') -x+1/2, y+1/2, z

Wie bei [MX(CO)$_3$(Py$_2$PhP-N,N')] (M = Tc, Re; X = Cl, Br) (s. Abschnitt 2.2.1.1) und [TcCl(CO)$_3$(Py$_3$P-N,N')] (s. Abschnitt 2.2.1.2) trägt auch beim [ReBr-(CO)$_3$(PyPh$_2$PNH-N,N')] der enge Biss des Chelatliganden zur Verzerrung des Koordinationsoktaeders bei.

Die Lage des Wasserstoffatoms des Imins wurde für die idealisierte Position berechnet. Dieses azide Wasserstoffatom bildet eine Wasserstoffbrücke mit dem Bromoliganden eines benachbarten Moleküls, was zur Ausbildung einer Kettenstruktur im Festkörper führt (s. Abbildung 2.11.).

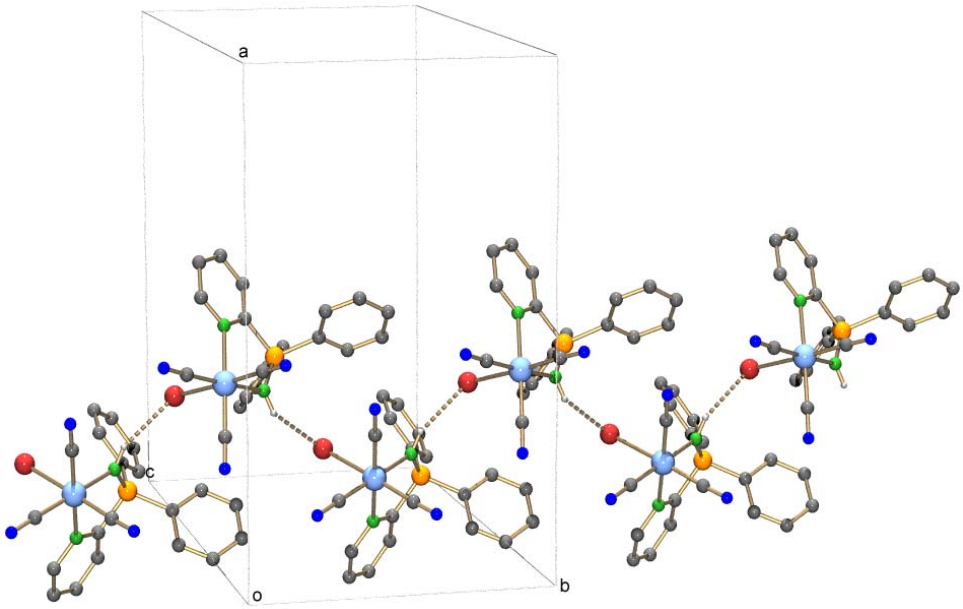
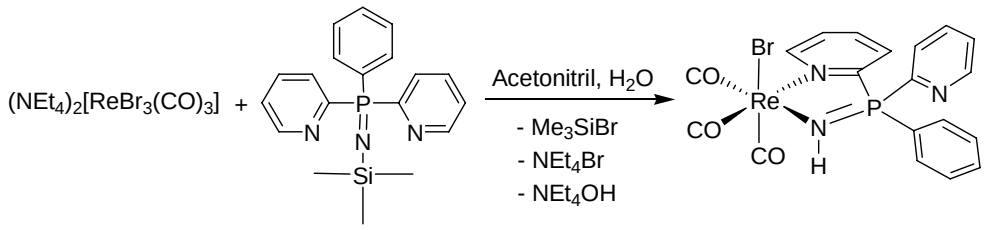


Abbildung 2.11: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von [ReBr(CO)$_3$(PyPh$_2$PNH-N,N')]. [49]

2.4.1.2 Komplexe mit Bis-2-pyridyl(phenyl)phosphanimin

Aus der Umsetzung von (NEt$_4$)$_2$[ReBr$_3$(CO)$_3$] mit einem Äquivalent Me$_3$SiN-PPhPy$_2$ in Acetonitril bei Raumtemperatur erhält man nach Aufarbeitung ebenfalls einen Phosphaniminkomplex (s. Gl. 2.15). Die Reaktionslösung wurde ähnlich der Reaktion mit Me$_3$SiNPPh$_2$Py aufgearbeitet. Hier wurde jedoch (NEt$_4$)Br durch Zugabe von trockenem THF ausgefällt. Der Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt und die Mutterlösung unter Vakuum zur Trockne eingeengt. Das erhaltene gelbe Öl wurde in



2.15

CH_2Cl_2 gelöst. Dabei wurde ein farbloser Niederschlag erhalten. Ein Komplex der Zusammensetzung [ReBr(CO)$_3$(Py$_2$PhPNH-N,N')] wurde in Form luft- und hydrolysestabiler farbloser Nadeln nach Kristallisation aus MeOH erhalten. Aus der CH_2Cl_2-Lösung wurde ein Zersetzungsprodukt der Zusammensetzung [{Re(CO)$_3$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$], das später diskutiert wird, isoliert. Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum erkennt man den Phosphaniminpeak bei 48.21 ppm (48.03 ppm im Komplex [ReBr(CO)$_3$(PyPh$_2$PNH-N,N')]). Das FAB$^+$-Massenspektrum zeigt den Molpeak [M$^+$] bei m/z = 630, das Fragment [M-Br]$^+$ bei m/z = 551 und das Kation [M+Na]$^+$ bei m/z = 653.

[ReBr(CO)$_3$(Py$_2$PhPNH-N,N')] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P$\bar{1}$. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst.

Die Struktur von [ReBr(CO)$_3$(Py$_2$PhPNH-N,N')] ist der des Komplexes [ReBr(CO)$_3$(PyPh$_2$PNH-N,N')] isotyp. Im Gegensatz zu [ReBr(CO)$_3$(PyPh$_2$PNH-N,N')] wurde bei [ReBr(CO)$_3$(Py$_2$PhPNH-N,N')] jedoch keine Wasserstoffbrücke gebildet. Die N1-P-Bindungslänge ist ebenso kürzer (1.489(8) Å) als die N1-P-Bindungslänge des analogen Monopyridinkomplexes (1.572(7) Å).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Phosphaniminate nur in Anwesenheit von Wasserspuren oder anderer Protonenquellen (z. B. Lösungsmittel) mit Carbonylkomplexen des Rheniums zu isolierbaren Produkten reagieren. Diese Beobachtung deckt sich mit Berichten in der Literatur [82]. Bei den durchgeführten Reaktionen wurde eine begrenze Hydrolysestabilität von 2-Pyridylphosphaniminkomplexe festgestellt. Bereits Spuren von Wasser können zur Zersetzung der Produkte führen. Einige der gebildeten Zersetzungsprodukte konnten in Form ihrer Rheniumkomplexe isoliert und charakterisiert werden. Diese Reaktionen werden im Abschnitt 2.5 diskutiert.

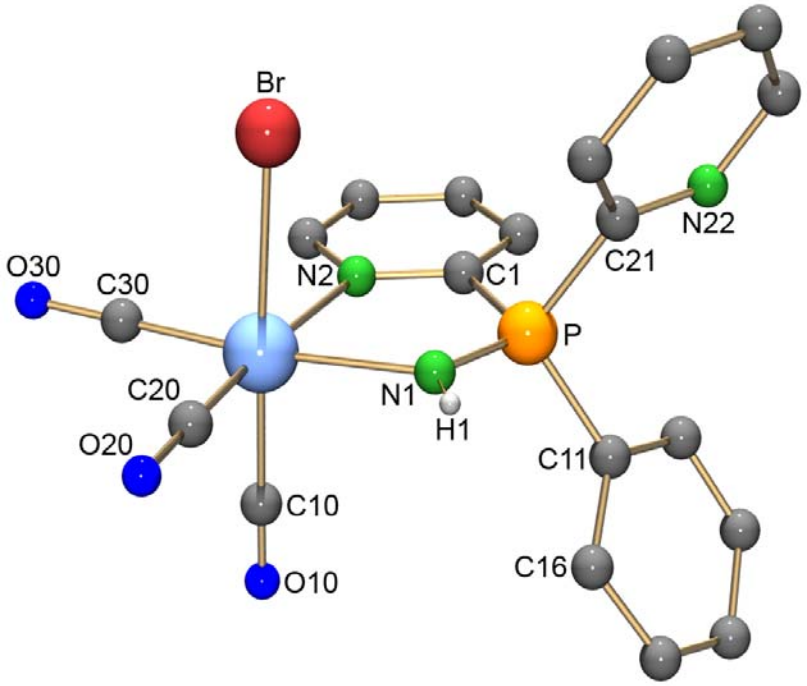


Abbildung 2.12: Moleküldarstellung von [ReBr(CO)$_3$(Py$_2$PhPNH-N,N')]. [49]

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in ReBr(CO)$_3$(Py$_2$PhPNH-N,N')].

Re-C10	1.94(2)	C30-Re-C20	90.1(5)
Re-C20	1.86(2)	C30-Re-N2	96.7(4)
Re-C30	1.86(1)	C20-Re-N1	93.9(4)
Re-N2	2.240(8)	N2-Re-N1	79.3(3)
Re-N1	2.186(8)	C10-Re-Br	177.1(4)
Re-Br	2.612(1)	Re-N1-P	119.7(5)
N1-P	1.489(8)		

2.4.2 Nitridokomplexe

Der Nitridoligand (N^{3-}) ist einer der stärksten bekannten π-Donorliganden. Er ist isoelektronisch mit dem Oxo- (O^{2-}) und dem Imidoliganden (RN^{2-}). Die hohe Ladung erlaubt dem Nitridoliganden, hohe Oxidationsstufen der Metalle (VII-V) zu stabilisieren. Rhenium- und Technetiumkomplexe der Oxidationsstufe(VI) sind mit Halogeniden oder Pseudohalogeniden bekannt. Austauschreaktionen mit anderen Liganden liefern Rhenium- oder Technetiumkomplexe in der Oxidationsstufe „+5“. Dabei sind häufig die Liganden gleichzeitig auch die Reduktionsmittel (z. B. Phosphane). Manchmal spielt auch das Lösungsmittel eine wichtige Rolle bei der Reduktion [1]. Zusammen mit den Oxotechnetium(V)-Komplexen spielen Nitridotechnetium(V)-Komplexe eine wichtige Rolle im Hinblick auf mögliche nuklearmedizinische Anwendungen [1, 4].

Der terminale Nitridoligand kann auf verschiedene Weise gebildet werden. Aus Oxokomplexen entsteht er bei Umsetzung mit Natriumazid, Dithiocarbazaten, Benzamidinen, Diphenylthioiminen, trimethylsilylierten Phosphaniminaten oder Hydrazinen. Außerdem führen die Reaktion von Metallhalogeniden mit Stickstofftrichlorid (NCl_3) oder Aziden, die thermische Zersetzung von Thionitrosylen oder Photolyse von Isocyanatokomplexen zur Bildung des Nitridoliganden [1, 3].

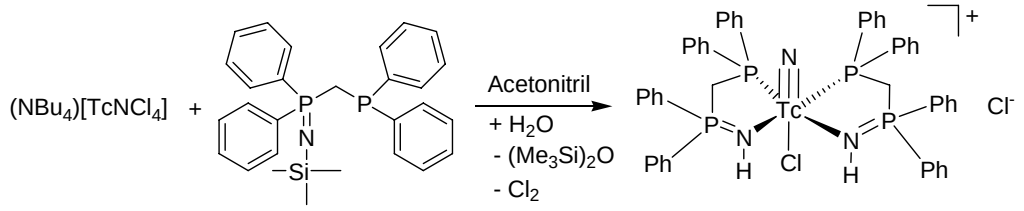
$[MNCl_2(PPh_3)_2]$, $[MNCl_2(AsPh_3)_2]$, $[MNCl_2(PMe_2Ph)_3]$ und $[MNCl_4]^-$-Komplexe (M = Tc, Re) sind wegen ihrer guten Ligandenaustauscheigenschaften geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese neuer Rhenium(V)- und Technetium(V)-Nitridokomplexe [1, 3].

Aufgrund des starken *trans*-Einflusses des Nitridoliganden haben viele Komplexe die Koordinationszahl 5. Bei neutralen Liganden wird die sechste Position häufig durch einen Halogenidliganden besetzt, um die Ladung des Metallions zu kompensieren.

2.4.2.1 **Komplexe mit Diphenylphosphinomethyl(diphenyl)phosphanimin**

Die Reduktion des Technetium(VI)-Komplexes $(NBu_4)[TcNCl_4]$ durch Umsetzung mit einem Überschuss von $Me_3SiNP(Ph_2)CH_2PPh_2$ in trockenem Acetonitril bei Raumtemperatur führt zu der Verbindung $[TcNCl(P(Ph_2)CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]Cl$ (s.

Gl. 2.16). Der Technetium(V)-Komplex wurde in Form gelber Nadeln aus der rotbraunen Mutterlösung isoliert. Die Kristalle sind luft- und hydrolysestabil und lösen sich in Acetonitril, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$. Die Valenzschwingung der NH-Gruppe des Imins erscheint im IR-Spektrum bei 3135 cm^{-1}, während die P=N-Schwingung einen Wert von 1115 cm^{-1} hat. Die bathochrome Verschiebung der Nitridobande mit einem Wert von 1010 cm^{-1} (1080 cm^{-1} für das Edukt) wird durch das *trans*-ständige Chloratom bewirkt. Das Signal bei 6.3 ppm in ^{1}H-NMR ist dem N-H Proton des Imins zuzuordnen. Die Protonen der Methylengruppen der Liganden ergeben ein Signal bei 3.1 ppm. Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum zeigt das Phosphaniminsignal als ein Duplett eines Dupletts bei 52.08 ppm (*dd*, $J_{Pimin\text{-}Pcis}$ = 27 Hz, $J_{Pimin\text{-}Ptrans}$ = 14 Hz) und ein sehr breites Signal bei 37.8 ppm. Das Signal bei 37.8 ppm kann dem koordinierten Phosphan zugeordnet werden. Die Breite des ^{31}P-Signal des direkt an das Technetium(V)-Atom gebundenen Phosphoratoms ist typisch. Es ist temperaturabhängig und wird durch die skalare Kopplung des ^{31}P-Kerns mit dem Quadrupolmoment des Technetiums erzeugt [101].



2.16

Die isolierten gelben Kristalle waren für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet. Eine Moleküldarstellung des Komplexkations ist in Abbildung 2.13 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.10 zusammengestellt.

$[TcNCl(P(Ph_2)CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]Cl$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ zusammen mit zwei Molekülen Acetonitril in der asymmetrischen Einheit. Die Koordinationsumgebung des Technetiumatoms ist ein verzerrtes Oktaeder mit zwei *cis* koordinierten Phosphaniminliganden. Jedes bildet einen fünfgliedrigen Chelatring. Ein Chloroligand koordiniert *trans* zum Nitridoliganden. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind dem analogen Rheniumkomplex, $[ReNCl(P(Ph_2)\text{-}CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]Cl$ [5], ähnlich. Aufgrund des starken *trans*-Einflusses des Nitri-

doliganden ist der Abstand zwischen dem Technetiumatom und dem Chloroliganden verhältnismäßig lang (Tc-Cl1 = 2.715(1) Å). Die Bindungswinkel zwischen dem Nitridoliganden und den äquatorialen Donoratomen sind aufgrund der Mehrfachbindung des Nitridoliganden größer als 90°. Außerdem unterscheiden sich die N≡Tc-P-Winkel (91.9(1)° und 91.7(1)°) und die N≡Tc-N-Winkel (105.8(1)° und 104.3(1)°) stark. Diese Unterschiede ergeben sich aus den sterischen Anforderungen, aber auch aus den gebildeten Wasserstoffbrücken zwischen den Chlorid-Ionen und den Stickstoffatomen der koordinierten Imine (s. Abbildung 2.13). Die Bindungslängen von Tc-N1 und Tc-N2 (2.103(3) Å bzw. 2.106(3) Å) liegen im Bereich für Donor-Akzeptor-Komplexe [82, 86, 94, 99, 100]. Eine Delokalisierung der Elektrondichte der P=N-Bindungen zu den benachbarten P-C-Bindungen bewirkt eine geringfügige Verkürzung der P-C-Bindungen in den Chelatringen.

Reaktionen von $Me_3SiNPPh_2Py$ und $Me_3SiNPPhPy_2$ mit den Nitridokomplexen $(NBu_4)[MNCl_4]$ (Tc, Re) und $[ReNCl_2(PPh_3)_2]$ ergaben nur braune Lösungen, deren

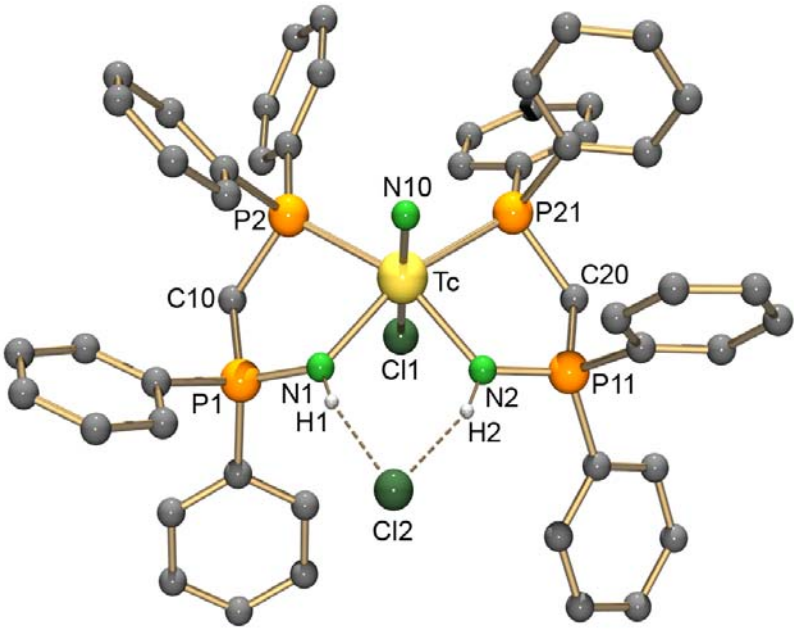


Abbildung 2.13: Moleküldarstellung von $[TcNCl(P(Ph_2)CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]Cl$ mit Wasserstoffbrücken zwischen den Stickstoffatomen und dem Chloridion. [49]

Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in $[TcNCl(P(Ph_2)CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]Cl \cdot 2\ (CH_3CN)$.

Tc-N10	1.620(3)	N10-Tc-Cl1	164.1(1)
Tc-Cl1	2.715(1)	N10-Tc-N1	105.8(1)
Tc-N1	2.103(3)	N10-Tc-N2	104.3(1)
Tc-N2	2.106(3)	N10-Tc-P2	91.9(1)
Tc-P2	2.417(1)	N10-Tc-P21	91.7(1)
Tc-P21	2.462(1)	Tc-N1-P1	127.6(2)
N1-P1	1.586(3)	Tc-N2-P11	125.9(2)
N2-P11	1.587(3)	N1-P1-C10	106.2(2)
P1-C10	1.809(3)	P1-C10-P2	107.0(2)
P2-C10	1.846(3)	C10-P2-Tc	103.9(1)
P11-C20	1.794(3)	P2-Tc-N1	79.3(1)
P21-C20	1.838(3)	N2-P11-C20	106.2(2)
		P11-C20-P21	110.8(2)
		C20-P21-Tc	101.5(1)
		P21-Tc-N2	83.3(1)
		N1-Tc-N2	83.6(1)

	D-H	**H...A**	**D...A**	**< DHA**
N(2)-H(2)...Cl(2)'	0.86	2.51	3.322(3)	157.7
N(1)-H(1)...Cl(2)'	0.86	2.38	3.225(3)	167.4

Symmetrieoperation: (') x+1/2, -y+1/2, z+1/2

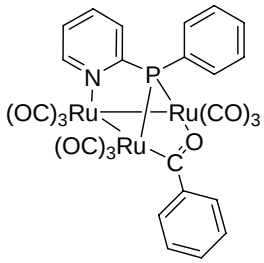
$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren auf die Bildung von Phosphanoxiden schließen lässt. Das Fehlen weiterer ^{31}P-Signale lässt darauf schließen, dass die entstandenen Produkte paramagnetisch sind. IR-Spektren der dunkel gefärbten Niederschläge zeigten Schwingungen bei 1120-1110 cm^{-1}, die die Bildung von Iminkomplexen nahe legen. Aus den vorliegenden Reaktionsgemischen konnten jedoch keine definierten Produkte isoliert werden.

2.5 Hydrolyse und P-C-Bindungsspaltung bei 2-Pyridylphosphaniminaten

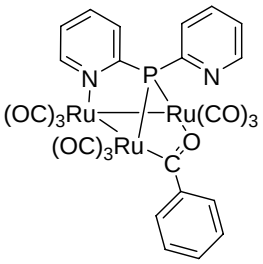
Trimethylsilylierte Phosphaniminate sind hydrolyseempfindlich. Bereits bei Anwesenheit von Wasserspuren kommt es zur Bildung von R_3PNH. Größere Mengen von Wasser können zur Bildung von Phosphanoxid führen [67, 79]. Organophosphaniminate hydrolysieren in Wasser, im sauren [102] oder im basischen Medium [103] ebenfalls unter Bildung von RNH_2 und OPR_3. Außerdem kommt es bei 2-Pyridylphosphaniminaten unter hydrolytischen Bedingungen zur P-C-Bindungsspaltung. Zum besseren Verständnis dieser Reaktionen wurden auch die verwandten 2-Pyridylphosphane bzw. tertiäre Phosphane in die Untersuchungen mit einbezogen.

1985 gab Philip E. Garrou [104] einen Überblick über die damals bekannten Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen mit Phosphanen, die zu einer P-C-Bindungsspaltung führen. Die bis dahin als relativ stabil angenommenen Phosphanliganden unterliegen unter bestimmten Bedingungen einer katalytischen Spaltung, die für die Übertragung der Reste am Phosphan auf andere Metalle ausgenutzt werden kann. Die P-C-Bindungsspaltungstendenz kann durch die Einführung von elektronenziehenden Liganden, in *para*-Position der Substituenten, erhöht wird [104, 105].

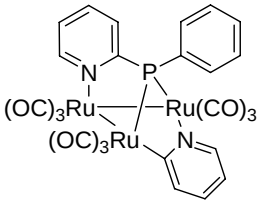
Für 2-Pyridylphosphane sind einige Beispiele von P-C-Bindungsspaltung bei Ruthenium- und Osmiumcarbonylkomplexen bekannt. Die Reaktion von $[Ru_3(CO)_{12}]$ mit PPh_2Py mit einer katalytischen Menge von $[N(PPh_3)_2]CN$ (Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumcyanid) ergab neben anderen Produkten den Komplex $[Ru_3(\mu\text{-}\eta^2\text{-}C(O)Ph)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}PPhPy)(CO)_9]$ [106] (**III**). Ähnliche Reaktionen [107] von $[Ru(CO)_{12}]$ mit $PPhPy_2$ bzw. PPy_3 und $[N(PPh_3)_2]Cl$ als Katalysator ergeben die Komplexe $[Ru_3(\mu\text{-}PhCO)(\mu_3\text{-}PPy_2)(CO)_9]$ (**IV**) und $[Ru_3(\mu\text{-}2\text{-}Py)(\mu_3\text{-}PPhPy)(CO)_9]$ (**V**) bzw. $[Ru_3(\mu\text{-}2\text{-}Py)(\mu_3\text{-}PPy_2)(CO)_9]$ (**VI**). Bei der Reaktion von PPy_3 mit $[Ru(CO)_{12}]$ kommt es zur Umlagerung eines Pyridylringes unter P-C-Bindungsspaltung und Koordination des Pyridylringes an das Metallatom. In gleicher Weise kommt es bei der Reaktion von PPh_2Py mit $[Ru(CO)_{12}]$ zur Abspaltung eines Phenylringes und zur Insertion eines CO-Liganden des benachbarten Metalls. Dagegen wurde bei der Reaktion mit $PPhPy_2$ sowohl die Abspaltung des Pyridylringes als auch des Phenylringes beobachtet. Beim Osmiumkomplex $[Os_3(CO)_{10}(\mu\text{-}PPh_2Py)]$ wird eine P-C-Bindungsspaltung nur



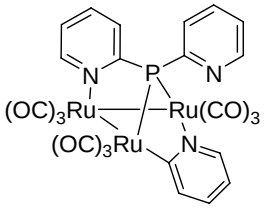
III



IV



V



VI

bei höheren Temperaturen beobachtet [19, 108]. Generell scheinen Osmiumverbindungen stabiler gegen P-C-Bindungsbruch zu sein. Dies kann auch bei der Umsetzung von $[Os_3(CO)_{10}H_2]$ mit PPh_2Py beobachtet werden [109].

Uchida et al. [110-112] berichteten von einer Reihe von Versuchen mit PPy_3 und $OPPy_3$, wobei aus diesen Phosphanen, abhängig von den Reaktionsbedingungen, Pyridin, 2,2'-Bipyridin oder 5-substituierte 2,2'-Bipyridin erhalten wurden. Reaktionen von verschiedenen Organotris(2-pyridyl)phosphoniumbromiden mit Wasser erzeugen Pyridin oder 2,2'-Bipyridin (s. Abbildung 2.14). Die Reaktionen von PPy_3 und $OPPy_3$ mit Halogeniden in Anwesenheit von Wasser oder Alkoholen führen ebenfalls zu 2,2'-Bipyridin und 5-substituiertem 2,2'-Bipyridin, Abbildung 2.15. Der vorgeschlage-

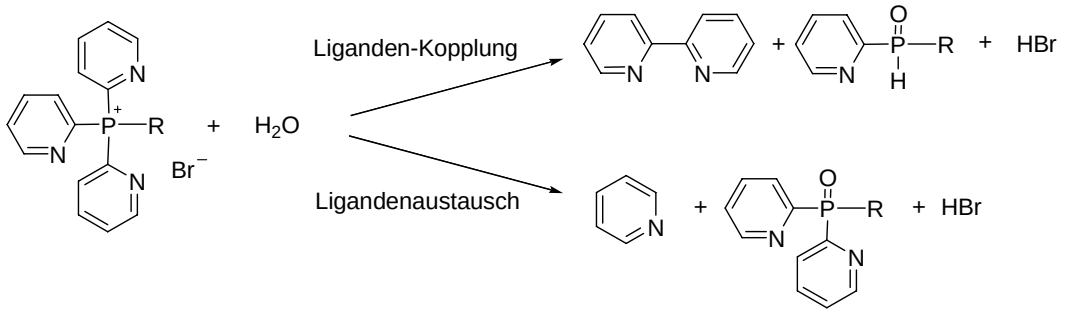


Abbildung 2.14: Reaktion von Organotris(2-pyridyl)phosphoniumbromiden mit Wasser

ne Reaktionmechanismus basiert auf der Bildung eines fünffach koordinierten Phosphorintermediates (Abbildung 2.15), das durch nukleophilen Angriff an das Phosphoratom gebildet wird. Die nachfolgende Kopplung der axialen und äquatorialen Pyridylsubstituenten führte zur Bildung von 2,2'-Bipyridin. Das Vorliegen eines Elektrophils begünstigt durch den elektronenziehenden Effekt des Pyridinringes die Bildung von 5-substituierten 2,2'-Bypiridinen.

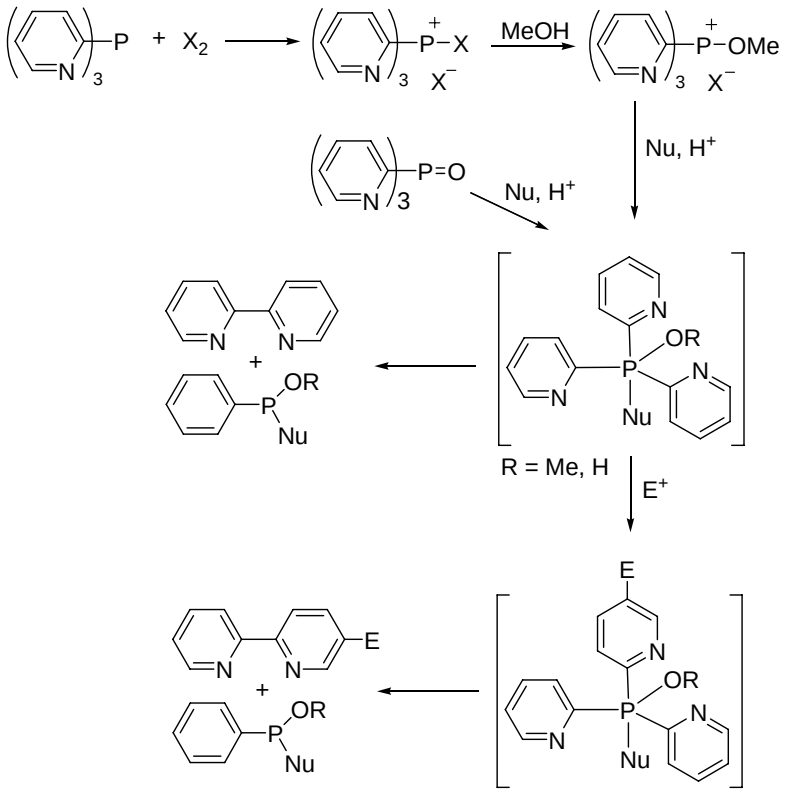


Abbildung 2.15: Reaktionsmechanismus der Bildung von 2,2'-Bipyridin und 5-substituiertem 2,2'-Bipyridin.

2-Pyridylphosphaniminate zeigen ähnliche Reaktionen bei nukleophilem Angriff wie 2-Pyridylphosphanoxid, wobei Organoamidophosphansäuren ($RN(H)P(=O)R_2$) isoliert wurden [113]. Im sauren Medium wurden Amin und Phosphanoxid gebildet (s. Abbildung 2.16.), während es im basischen Milieu zur P-C-Bindungsspaltung und zur Bildung von $RN(H)P(O)R_2$ kommt, Abbildung 2.16.

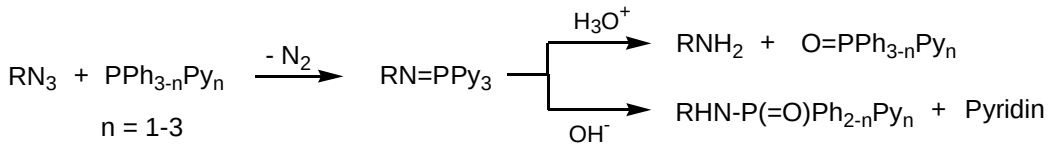
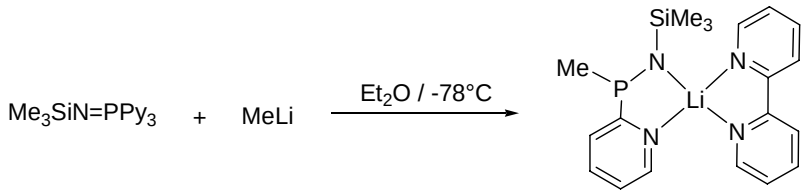


Abbildung 2.16: Hydrolyse von 2-Pyridylphosphaniminaten im sauren und basischen Milieu.

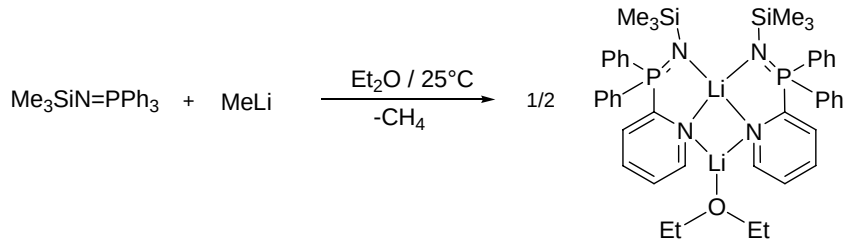
Bei Phenylpyridylphosphanen kommt es im basischen Medium generell zur Abspaltung eines Pyridylringes; die Abspaltung von Phenylringen wurde nicht beobachtet. Das steht im Einklang mit den Untersuchungen zur Hydrolyse von $RNPPh_3$. Bei basischer Hydrolyse kommt es auch hier nicht zum P-C-Bindungsbruch. Es bildet sich RNH_2 und $OPPh_3$.

Die Unterschiede in der Reaktivität von 2-Pyridylphosphaniminaten und den Triphenylphosphaniminaten wurden anhand von Reaktionen mit MeLi untersucht [114]. Die Reaktion von $Me_3SiNPPy_3$ mit MeLi ergab den Komplex [Li(Bipy)-(N($SiMe_3$)PMePy)], Gleichung 2.17. Das Phosphoratom der Oxidationsstufe (V) wird



2.17

dabei zu Phosphor(III) reduziert. Das gebildete 2,2'-Bipyridin koordiniert dann an das Lithiumatom. Die gleiche Reaktion mit $Me_3SiNPPh_3$ liefert dagegen die *ortho*-metallierte Spezies [(Et_2O)Li_2(μ-*o*-$C_6H_4PPh_2NSiMe_3$)$_2$] (s. Gl. 2.18).



2.18

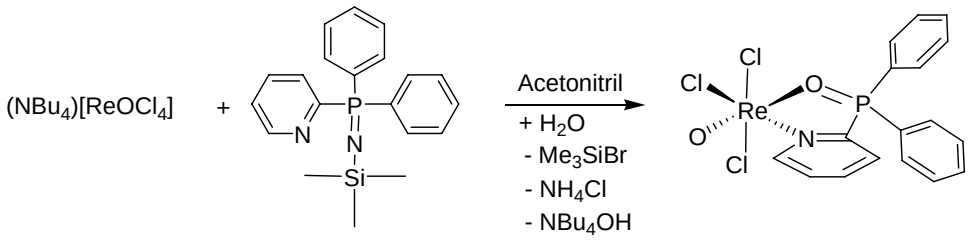
Offensichtlich hat der elektronenziehende Effekt des Pyridylringes den nukleophilen Angriff an das Phosphoratom ermöglicht, in dessen Folge die P-C-Bindungsspaltung erfolgte.

Die folgenden Abschnitte zeigen eine ähnliche Reaktivität der 2-Pyridylphosphaniminate bei Reaktionen mit Oxo- und Carbonylrheniumkomplexen. Auch bei diesen Reaktionen kommt es in Folge der Hydrolyse zur P-C-Bindungsspaltung.

2.5.1 Oxokomplexe

2.5.1.1 **Reaktionen mit Diphenyl-2-pyridylphosphaniminat**

Die Reaktion von $(NBu_4)[ReOCl_4]$ mit einem Äquivalent $Me_3SiNPPh_2Py$ in Acetonitril bei Raumtemperatur ergab eine grünbraune Lösung, die in Anwesenheit von Spuren von Feuchtigkeit den Komplex $[ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-}O,N)]$ bildete (s. Gl. 2.19). Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der Mutterlösung zeigte unmittelbar nach Mischung der



2.19

Reaktanten zwei Signale bei 86.10 und 57.71 ppm. Das Signal bei 86.10 ppm verliert allmählich an Intensität, während die des Signals bei 57.71 ppm zunimmt (s. Abbildung 2.17). Nach ungefähr 15 Tagen bei Raumtemperatur ist kein Signal bei 86.10 ppm mehr zu beobachten, es bleibt nur das Signal bei 57.71 ppm.Während dieser Zeit fällt NH_4Cl als Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Das nach Entfernung des Lösungsmittels gebildete Öl wurde aus Aceton/Xylol kristallisiert. Luft- und hydrolysestabile Kristalle von $[ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-}O,N)]$ wurden aus dieser Lösung isoliert. Die Kristalle sind in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die Verbindung löst sich in DMSO,

zersetzt sich darin jedoch langsam unter Bildung von Phosphanoxid. Eine $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Untersuchung der DMSO-Lösung zeigt ein Signal bei 57.71 ppm, das dem Komplex $[ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-}O,N)]$ zugeordnet werden kann. Das IR-Spektrum zeigt eine deutlich sichbare Re=O-Schwingung bei 988 cm^{-1} und die starke P=O-Schwingung bei 1123 cm^{-1}. Im FAB^+-Massenspektrum erkennt man den Molpeak $[M^+]$ bei m/z = 587. Die Fragmentierung verläuft durch Abspaltung von Cl^- (m/z = 552, $[ReOCl_2(OPPh_2Py)]^+$).

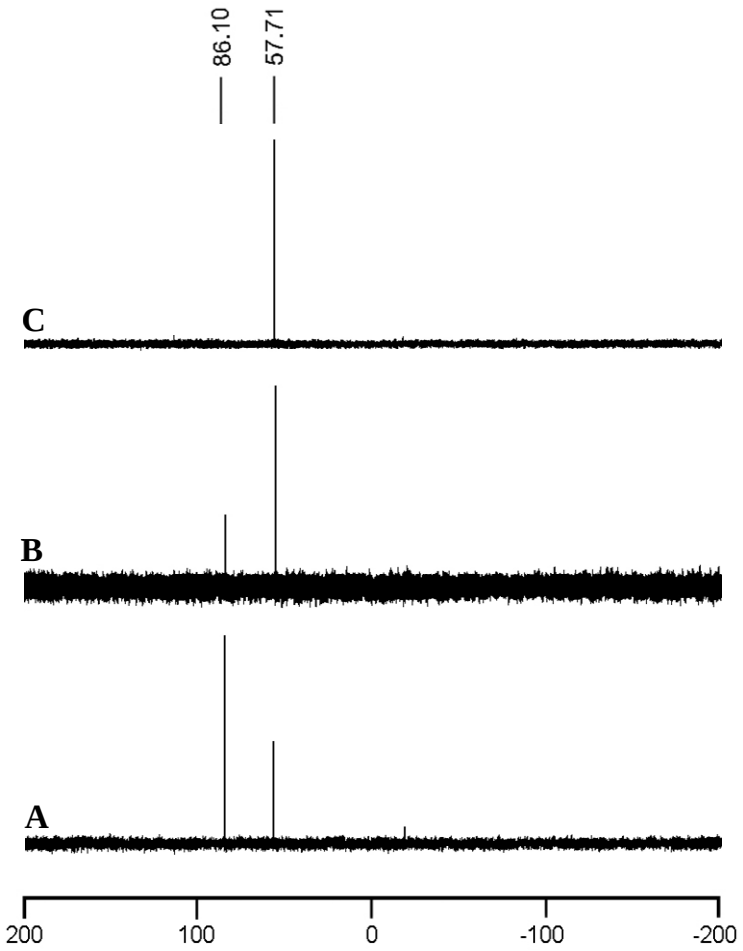


Abbildung 2.17: $^{31}P\{^1H\}$-NMR spektroskopische Untersuchung der Reaktion von $(NBu_4)[ReOCl_4]$ mit einem Äquivalent $Me_3SiNPPh_2Py$. Aufgenommen **A**) nach einem Tag, **B**) nach vier Tagen und **C**) nach fünfzehn Tagen.

Die Bildung von Phosphanimin konnte mittels Elementaranalyse ausgeschlossen werden. Die Röntgenstrukturanalyse belegt die Zusammensetzung des Komplexes [$ReOCl_3(OPPh_2Py$-O,N)], der in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert. Die gleiche Verbindung entsteht aus (NBu_4)[$ReOCl_4$] und PPh_2Py in Aceton. Die Strukturanalyse der erhaltenen grünen Nadeln zeigt, dass [$ReOCl_3(OPPh_2Py$-O,N)] mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit kristallisiert. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in Abbildung 2.18 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.11 zusammengefasst und stimmen mit denen in der Literatur überein [14].

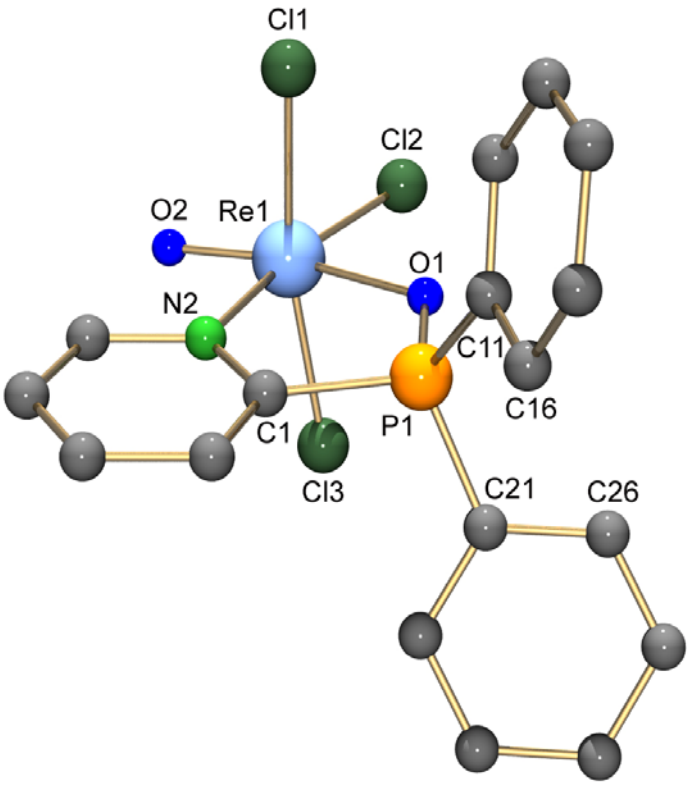


Abbildung 2.18: Moleküldarstellung von [$ReOCl_3(OPPh_2Py$-O,N)]. [49]

Die Bildung des Phosphanoxidkomplexes ist die Folge der Hydrolyse des Iminats, wie sie bereits früher beobachtet wurde [79]. Die Annahme, dass die Hydrolyse bereits vor der Koordination an das Metall stattgefunden hat, ist unwahrscheinlich, da

Tabelle 2.11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [$ReOCl_3(OPPh_2Py$-O,N)]

Molekül 1		**Molekül 2**	
Re1-O2	1.677(5)	Re2-O4	1.870(6)
Re1-O1	2.098(4)	Re2-O3	2.103(5)
Re1-N2	2.175(6)	Re2-N32	2.174(5)
Re1-Cl1	2.372(2)	Re2-Cl4	2.355(2)
Re1-Cl2	2.315(2)	Re2-Cl5	2.322(2)
Re1-Cl3	2.379(2)	Re2-Cl5	2.359(2)
P1-O1	1.520(5)	P2-O3	1.518(5)
O1-Re1-N2	78.0(2)	O3-Re2-N32	78.6(2)
N2-Re1-O2	89.2(2)	N32-Re2-O4	93.5(2)
O2-Re1-Cl2	103.3(2)	O4-Re2-Cl5	99.1(2)
Cl2-Re1-O1	89.6(1)	Cl5-Re2-O3	88.9(1)
Cl1-Re1-Cl3	167.5(1)	Cl4-Re2-Cl6	169.8(1)
O1-Re1-O2	166.9(2)	O3-Re2-O4	172.1(2)
Re1-O1-P1	123.3(2)	Re2-O3-P2	123.8(2)

es in diesem Fall zum P-C-Bindungsbruch unter Ausbildung von trimethylsilylierter Amidodiphenylphosphansäure ($Me_3SiN(H)P(=O)Ph_2$) [113] kommen sollte. Die Koordination des Pyridylringes an das Rheniumatom vermeidet die P-C-Bindungsspaltung [107]. Aufgrund der spektroskopischen Untersuchungen kann die primäre Bildung eines Phosphaniminats postuliert werden. Das Signal bei 86.1 ppm in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren kann, in Analogie zu dem Komplex $[ReOCl_2(\mu\text{-}N\text{-}NP(Ph_2)PCH_2(Ph_2)P)]_2$ (s. **II**, Abschnitt 2.4) [5], einen Phosphaniminat oder Phosphanimin zugeordnet werden. Der intermediär gebildete Komplex sollte damit die Zusammensetzung $[ReOCl_2(\mu\text{-}N\text{-}NPPh_2Py)]_2$ oder $[ReOCl_3(PyPh_2PNH\text{-}N,N')]$ haben (s. Abbildung 2.19). Darin wird mit Spuren von Wasser das Stickstoffatom des Iminats protoniert. Durch nukleophilen Angriff eines Wassermoleküls auf das Phosphoratom kommt es zur Bildung eines fünf-

fachkoordinierten Phosphoratoms. Weitere Protonierung des Stickstoffatoms führt zur Abspaltung des Ammoniaks und zur Bildung von Phosphanoxid. Die Isolierung von NH_4Cl unterstützt diesen Mechanismus.

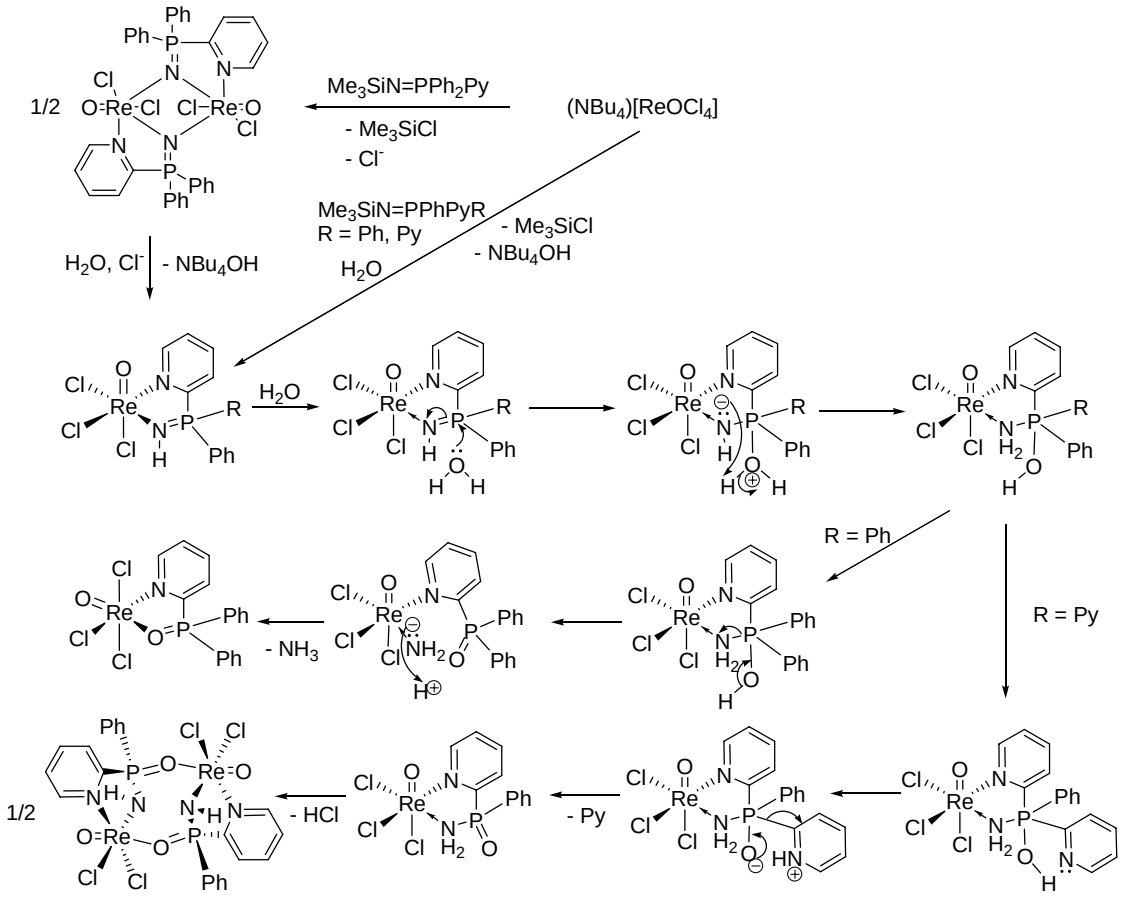
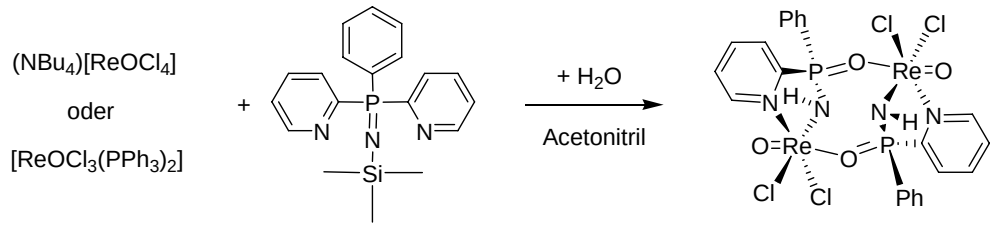


Abbildung 2.19: Reaktionsmechanismus der Bildung von $[ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-}O,N)]$ und $[\{ReOCl_2(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)\}_2]$.

2.5.1.2 **Reaktionen mit Bis-2-pyridylphenylphosphaniminat**

$(NBu_4)[ReOCl_4]$ reagiert mit einem Äquivalent $Me_3SiNPPhPy_2$ in Acetonitril bei Raumtemperatur unter Bildung von $[\{ReOCl_2(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)\}_2]$ (s. Gl. 2.20). Die Reaktionsmischung färbt sich grün und nach kurzem Rühren fällt ein blaues Pulver aus. Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der Mutterlösung zeigt ein Signal bei 43.17 ppm, das im Erwartungsbereich für Phosphanimin- bzw. Phosphaniminato-



2.20

komplexe liegt. Alle Versuche, weitere Verbindungen aus der Mutterlauge zu isolieren, schlugen fehl. Bei Verwendung eines Überschusses an $Me_3SiNPPhPy_2$ konnte im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum die Bildung von Phosphanoxid nachgewiesen werden. In den Reaktionen, bei denen das Phosphanoxid gebildet wurde, konnten auch im IR-Spektrum Ammonium-Ionen nachgewiesen werden.

Das IR-Spektrum des blauen Pulvers zeigt eine starke Bande bei 3267 cm^{-1}, die der N-H-Schwingung zugeordnet werden kann. Die Re=O-Bande erscheint bei 984 cm^{-1}, während die P=O-Schwingung einen Wert von 1189 cm^{-1} hat. Eine weitere Bande bei 1142 cm^{-1} ist der P-N-Schwingung zuzuordnen. Wegen der geringen Löslichkeit des Pulvers war es nicht möglich, NMR- bzw. Massenspektren aufzunehmen. Eine kleine Menge des Pulvers wurde in einer Mischung aus Aceton und CH_2Cl_2 gelöst. Daraus bildeten sich luft- und hydrolysestabile, blaue Platten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

Der Komplex $[\{ReOCl_2(\mu\text{-O,NN'-OPPhPyNH})\}_2]$ bildet sich auch, wenn $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ mit äquivalenten Menge von $Me_3SiNPPhPy_2$ in absolutiertem Acetonitril unter Rückfluss umgesetzt wird (s. Gl. 2.20). Aus dem roten Reaktionsgemisch fällt das blaue $[\{ReOCl_2(\mu\text{-O,NN'-OPPhPyNH})\}_2]$ aus. Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der verbleibenden Mutterlösung zeigt kein Signal, was auf eine paramagnetische Substanz schließen lässt. Aus dieser Lösung konnte jedoch kein weiteres Produkt isoliert werden.

$[\{ReOCl_2(\mu\text{-O,NN'-OPPhPyNH})\}_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Komplexmolekülen und vier Acetonmolekülen in der Elementarzelle. Eine Darstellung des neutralen Komplexes ist in Abbildung 2.20 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.12 zusammengestellt.

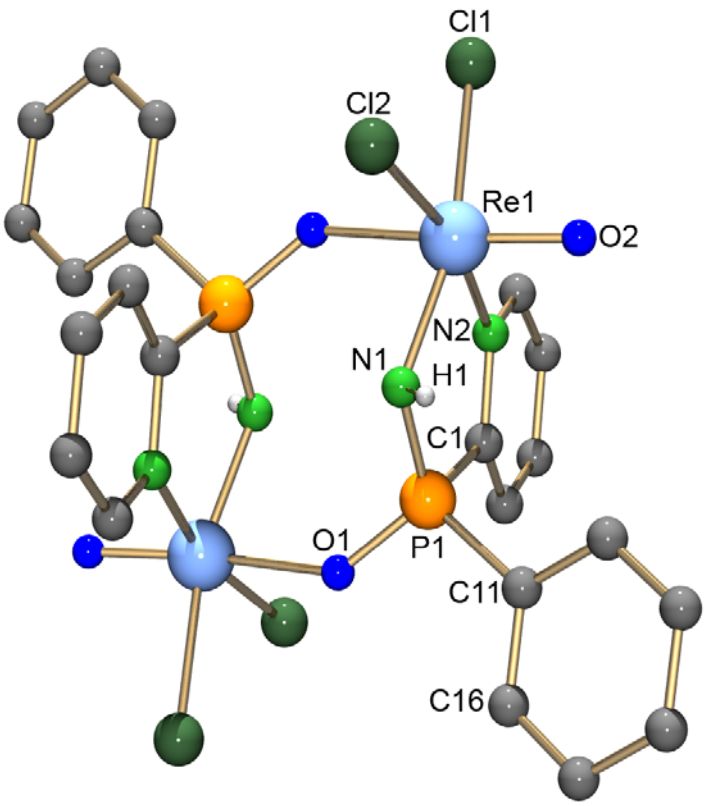


Abbildung 2.20: Moleküldarstellung von [{$ReOCl_2$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$]. [49]

Die Strukturaufklärung zeigt ein symmetrisches Dimer mit verzerrt oktaedrischen Koordinationszentren. Das Dimer ist durch zwei OPPhPyNH-Einheiten verbrückt. Die äquatorialen Positionen sind jeweils von zwei *cis*-koordinierten Chloroliganden, einem Pyridylring und dem Amid-Stickstoffatom der {OPPHPyNH}$^-$-Einheiten besetzt. Die *trans*-Position zum Oxoliganden ist durch das Sauerstoffatom des Phosphanoxids der zweiten {OPPHPyNH}$^-$-Einheit besetzt. Eine Koordination von Sauerstoffatomen *trans* zum Oxoliganden wird häufig beobachtet [3]. Damit bildet sich durch die Amidliganden ein achtgliedriger Metallazyklus. Die Bildung eines Nitridokomplexes anstelle des Oxokomplexes wurde durch Vergleich der Ellipsoide ausgeschlossen. Auf die gleiche Weise und durch die Anordnung der Elektrondichte der Wasserstoffatome konnte der nicht koordinierte Ring als Phenylring zugeordnet werden.

Tabelle 2.12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [{$ReOCl_2$(μ-O,NN´-OPPhPyNH)}$_2$] · 2 Aceton.

Re1-Cl1	2.420(3)	Cl1-Re1-Cl2	90.1(1)
Re1-Cl2	2.345(3)	Cl1-Re1-N2	95.9(3)
Re1-O2	1.63(1)	Cl2-Re1-N1	87.9(3)
Re1-N2	2.15(1)	N2-Re1-N1	83.2(4)
Re1-N1	2.01(1)	O1'-Re1-O2	167.9(4)
Re1-O1'	2.119(8)	O1'-Re1-Cl1	79.2(2)
N1-P1	1.61(1)	O1'-Re1-Cl2	89.0(2)
P1-O1	1.520(8)	O1'-Re1-N1	85.4(4)
		O1'-Re1-N2	80.7(4)
		O2-Re1-Cl1	92.9(3)
		O2-Re1-Cl2	100.2(3)
		O2-Re1-N1	102.6(4)
		O2-Re1-N2	91.2(4)
		Re1-N1-P1	121.1(6)
		Re1'-O1-P1	138.2(5)
		O1-P1-N1	117.4(6)
		C1-P1-C11	111.3(6)
		O1-P1-C1	108.6(5)
		O1-P1-C11	107.1(6)

	D-H	**H...A**	**D...A**	**< DHA**
N(1)-H(1A)...O(3)''	0.91	2.33	2.92(1)	122.9

Symmetrieoperationen: (') -x+1, -y+2, -z; ('') -x+1, -y+2, -z+1.

Die Verzerrung des idealen Oktaeders ergibt sich aus dem Bisswinkel des Chelatliganden. Die Re1-O2-Doppelbindung verursacht O2-Re-L-Winkel (L = äquatoriale Liganden), die größer als 90° sind. Die Bindungslängen Re-O2 und Re-O1' (1.63(1) Å bzw. 2.119(8) Å) stimmen mit den Mittelwerten der Bindungslängen eines {O-Re=O}-

Fragmentes überein [14, 115-117]. Die Bindungslänge P1-N1 (1.61(1) Å) liegt im Bereich der P=N-Doppelbindungen [5]. Das kann durch eine partielle Delokalisierung der P=O-Doppelbindung und die negative Ladung der P-N-Bindung erklärt werden. Die P1-O1-Bindung (1.520(8) Å) kann einer Doppelbindung zugeordnet werden. Sie unterscheiden sich nur unwesentlich von den entsprechenden Bindungslängen in nicht koordinierten Organoamidophosphansäuren $H_2C{=}CH(CH_2)_9N(H)P(=O)(Py)_2$ (P-N = 1.627(3) Å; P-O = 1.482(4) Å) [113]. Auch der Wert des N-P-O-Winkels (117.4(6)°) unterscheidet sich kaum von dem des nicht koordinierten Amids (115.0(2)°). Die Re1-N1-Bindungslänge (2.01(1) Å) ist leicht kürzer als die Re-N-Bindungslängen in den Phosphaniminkomplexen [5, 82], was ebenfalls für eine Delokalisierung der Elektrondichte N1-P-O1 spricht. Die Lage des Wasserstoffatoms des Amids wurde für die idealisierte Position berechnet. Es bildet sich eine Wasserstoffbrücke zum eingebauten Aceton aus.

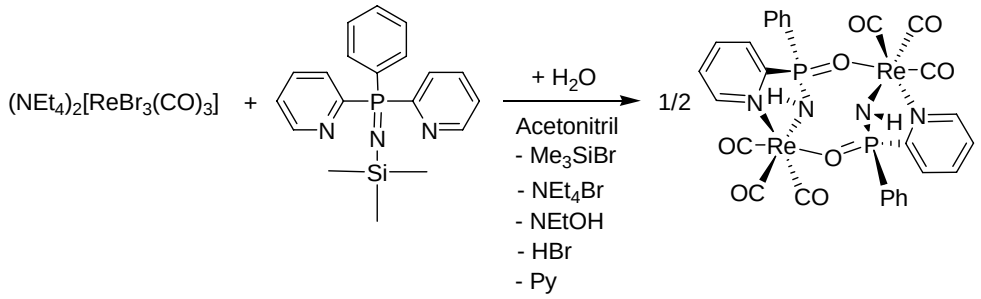
Die Bildung des Komplexes $[\{ReOCl_2(\mu\text{-O,NN'-OPPhPyNH})\}_2]$ kann durch P-C-Bindungsspaltung erklärt werden. Durch Spuren von Wasser kommt es zur Bildung des fünffachkoordinierten Phosphoratoms. Es kann ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wie er in Abschnitt 2.5.1.1 erläuten wurde, angenommen werden. Durch den elektronenziehenden Effekt des Stickstoffatoms kommt es zur Abspaltung des Pyridylringes (s. Abbildung 2.19), wie es bereits in anderen Arbeiten beobachten wurde [112-114]. Eine Abspaltung des Phenylringes kann aufgrund der hohe Ausbeute des erhaltenen Komplexes $[ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-O,N})]$ (Abschnitt 2.5.1.1), ausgeschlossen werden. Es kommt zur Koordination eines Pyridylrings und der Amidfuktion an das Rheniumatom. Das später gebildete Oxid koordiniert an ein weiteres Rheniumatom.

Die P-C-Bindungsspaltung ist abhängig vom Lösungsmittel. Eine Reaktion in THF führt nicht zur Bildung von $[\{ReOCl_2(\mu\text{-O,NN'-OPPhPyNH})\}_2]$. Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum spricht für die Bildung einer paramagnetischen Verbindung. Aus dem angefallenen grünen Öl konnte jedoch lediglich NH_4Cl isoliert werden.

2.5.2 Carbonylkomplexe

2.5.2.1 **Reaktionen mit Bis-2-pyridylphenylphosphaniminat**

Auch Reaktionen von Carbonylkomplexen mit $Me_3SiNPPhPy_2$ führen zur P-C-Bindungsspaltung. Wie bereits diskutiert wurde, kommt es durch Spuren von Wasser bei den Reaktionen von Carbonylkomplexen mit Phosphaniminaten zur Bildung von Phosphaniminen [82] (s. Abschnitt 2.4). Auf einem zweiten Reaktionspfad führen diese Wasserspuren bei 2-Pyridylphosphaniminaten zur P-C-Bindungsspaltung. Der Komplex $[\{Re(CO)_3(\mu\text{-O,NN'-OPPhPyNH})\}_2]$ wird als Nebenprodukt bei der Reaktion von $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ mit einem Äquivalent $Me_3SiNPPhPy_2$ in Acetonitril gebildet (Abschnitt 2.4.1.2) (s. Gl. 2.21). Obwohl die Reaktion zu Beginn unter inerten Bedingun-



2.21

gen durchgeführt wurde, fand die Aufarbeitung der Produkte ohne Ausschluss von Feuchtigkeit statt, da die Bildung von Phosphaniminen nur bei Gegenwart von Wasserspuren erfolgt. Am Ende der Reaktion wurde $(NEt_4)Br$ durch Zugabe von trockenem THF ausgefällt. Der Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt. Die Mutterlösung wurde zur Trockne eingeengt und das erhaltene gelbe Öl in nicht trockenem CH_2Cl_2 gelöst. Aus dieser Lösung fiel $[ReBr(CO)_3(Py_2PhPNH\text{-N,N'})]$ aus, das abfiltriert wurde. Aus der verbliebenden CH_2Cl_2-Lösung kristallisieren hydrolysestabile, farblose Nadeln, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Wegen der kleinen Menge von Kristallen wurde nur die Kristallstrukturanalyse des Komplexes angefertigt.

$[\{Re(CO)_3(\mu\text{-O,NN'-OPPhPyNH})\}_2]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei zentrosymmetrischen Dimeren in der Elementarzelle als H_2O-Solvat. Der Koordinationsmodus des gebildeten $\{OPPhPyNH\}^-$-Liganden entspricht dem in $[\{ReOCl_2(\mu\text{-}$

O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$]. Eine Darstellung des neutralen Komplexes ist in Abbildung 2.21 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.13 zusammengestellt. Da sich beide Moleküle nur unwesentlich unterscheiden, werden die wichtigsten Daten beider Moleküle im Mittelwert diskutiert.

Die Rheniumatome werden durch zwei {OPPhPyNH}$^-$-Einheiten verbrückt. Die Rheniumatome sind jeweils durch drei Carbonylliganden *facial* koordiniert. Der nicht koordinierte Ring wurde durch Vergleich der Ellipsoide und der Anordnung der Elektronendichte der Wasserstoffatome als Phenylring identifiziert. Durch den *trans*-Einfluss der Carbonylliganden sind die Bindungslängen Re1-N1 (2.163(6) Å), Re1-N2 (2.206(7) Å) und Re1-O1' (2.174(6) Å) länger als die entsprechenden Bindungslängen des Oxokomplexes [{ReOCl$_2$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$]. Die Delokalisierung der Elektronendichte in der Einheit {O=P-N} ist auch hier deutlich. Sowohl die Bindungslängen

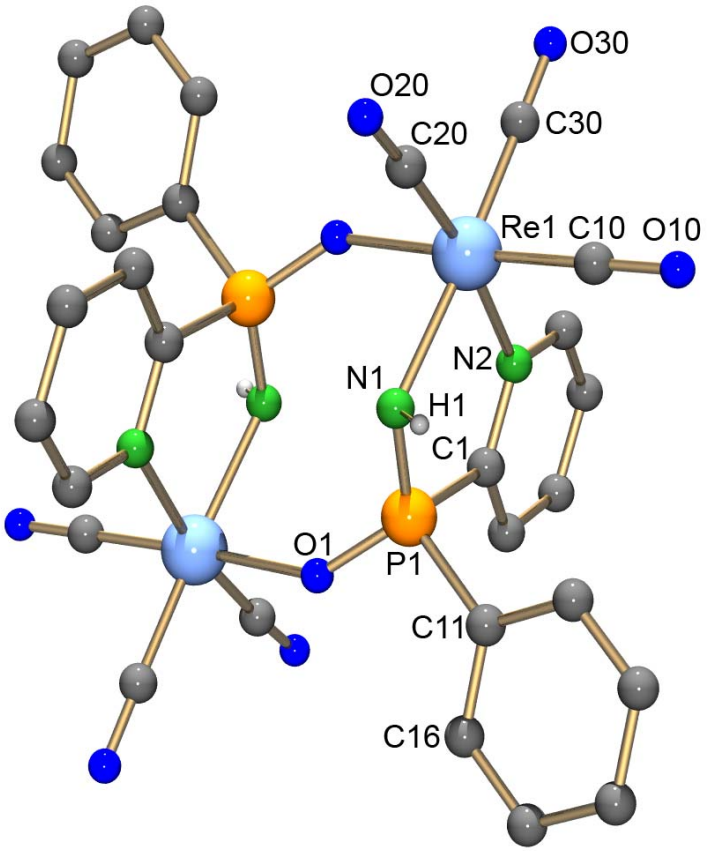


Abbildung 2.21: Molekülstruktur von [{Re(CO)$_3$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$]. [49]

Tabelle 2.13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [{Re(CO)$_3$(μ-O,NN´-OPPhPyNH)}$_2$] · 2 H_2O.

Molekül 1		**Molekül 2**	
Re1-C10	1.876(8)	Re3-C70	1.891(9)
Re1-C20	1.915(9)	Re3-C80	1.93(1)
Re1-C30	1.907(8)	Re3-C90	1.928(9)
Re1-N2	2.207(6)	Re3-N62’’	2.205(7)
Re1-N1	2.160(6)	Re3-N61’’	2.165(6)
Re1-O1’	2.158(5)	Re3-O3	2.189(6)
N1-P1	1.577(7)	N1-P1	1.581(7)
P1-O1	1.506(6)	P1-O1	1.519(6)
C30-Re1-C20	89.8(4)	C90-Re3-C20	89.3(4)
C30-Re1-N2	98.0(3)	C90-Re3-N62’’	95.3(3)
C20-Re1-N1	92.7(3)	C80-Re3-N61’’	96.0(3)
N2-Re1-N1	79.1(2)	N62’’-Re3-N61’’	79.2(3)
O1’-Re1-C10	174.8(3)	O3-Re3-C70	177.2(3)
O1’-Re1-C20	94.7(3)	O3-Re3-C80	93.7(3)
O1’-Re1-C30	88.5(3)	O3-Re3-C90	91.7(3)
O1’-Re1-N1	86.1(2)	O3-Re3-N61’’	84.9(2)
O1’-Re1-N2	81.8(2)	O3-Re3-N62’’	83.4(2)
Re1-N1-P1	122.3(4)	Re3’’-N61-P4	121.5(4)
Re1’-O1-P1	141.1(3)	Re3-O3-P4	133.1(3)
O1-P1-N1	120.7(4)	O3-P4-N61	120.1(4)
C1-P1-C11	106.2(3)	C61-P4-C71	105.6(4)
O1-P1-C1	110.0(3)	O3-P4-C61	110.3(4)
O1-P1-C11	104.4(3)	O3-P4-C71	106.0(4)

	D-H	**H...A**	**D...A**	**< DHA**
N(1)-H(1A)...O(80)’’’	0.90	2.65	3.49(1)	153.7

Symmetrieoperation: (’) -x, -y, -z; (’’) -x+1, -y+1, -z+1; (’’’) -x, -y+1, -z+1.

P1-O1 (1.513(6) Å) und P1-N1 (1.579(7) Å) als auch der Bindungswinkel O-P-N mit einem Wert von 120.4° stützen diese Annahme.

Die Lage des Wasserstoffatoms des Amids wurde für die idealisierte Position berechnet. Dieses azide Wasserstoffatom bildet eine Wasserstoffbrücke zu dem Sauerstoffatom eines Carbonylliganden des benachbarten Komplexmoleküls (s. Tabelle 2.13). Die Ausbildung einer Kettenstruktur im Festkörper ist in Abbildung 2.22 gezeigt.

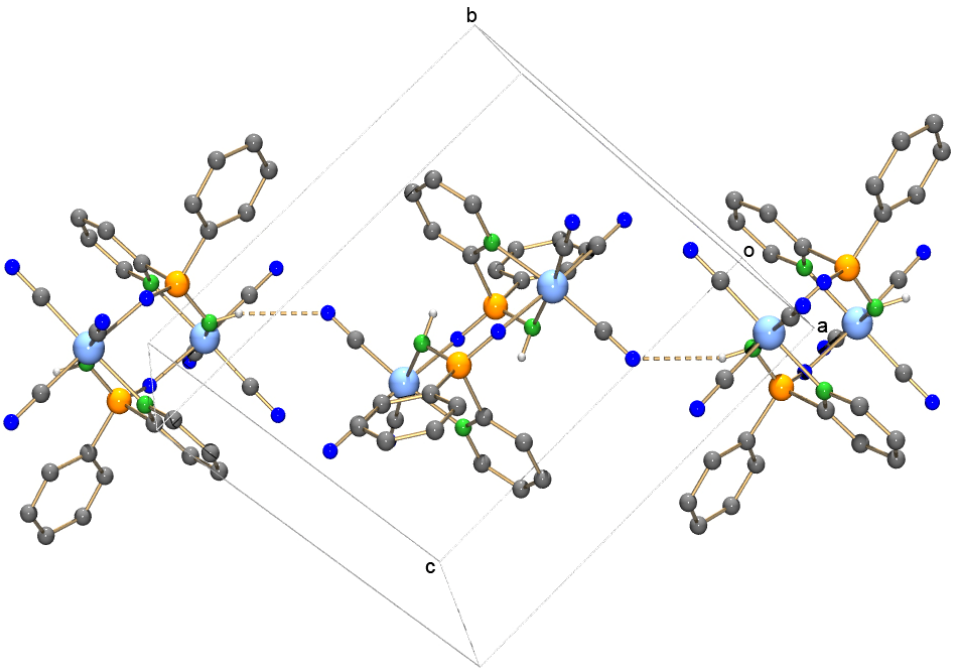


Abbildung 2.22: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $[\{Re(CO)_3(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)\}_2] \cdot 2\ H_2O$. [49]

Weitere Elektronendichte konnte einem fehlgeordneten Wassermolekül zugeordnet werden. Außerdem befindet sich weitere diffuse Elektronendichte in der Kristallstruktur, die von weiterem Kristallwasser herrührt und nicht weiter verfeinert werden konnte.

Der Reaktionsmechanismus für die ablaufende P-C-Bindungsspaltungsreaktion ist ähnlich wie für die Reaktion mit dem Oxokomplex (s. Abbildung 2.23). Dieses Ergebnis zeigt, dass die Oxidationsstufe des Metalls dafür keine Rolle spielt und somit elektronische Effekte keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktion haben.

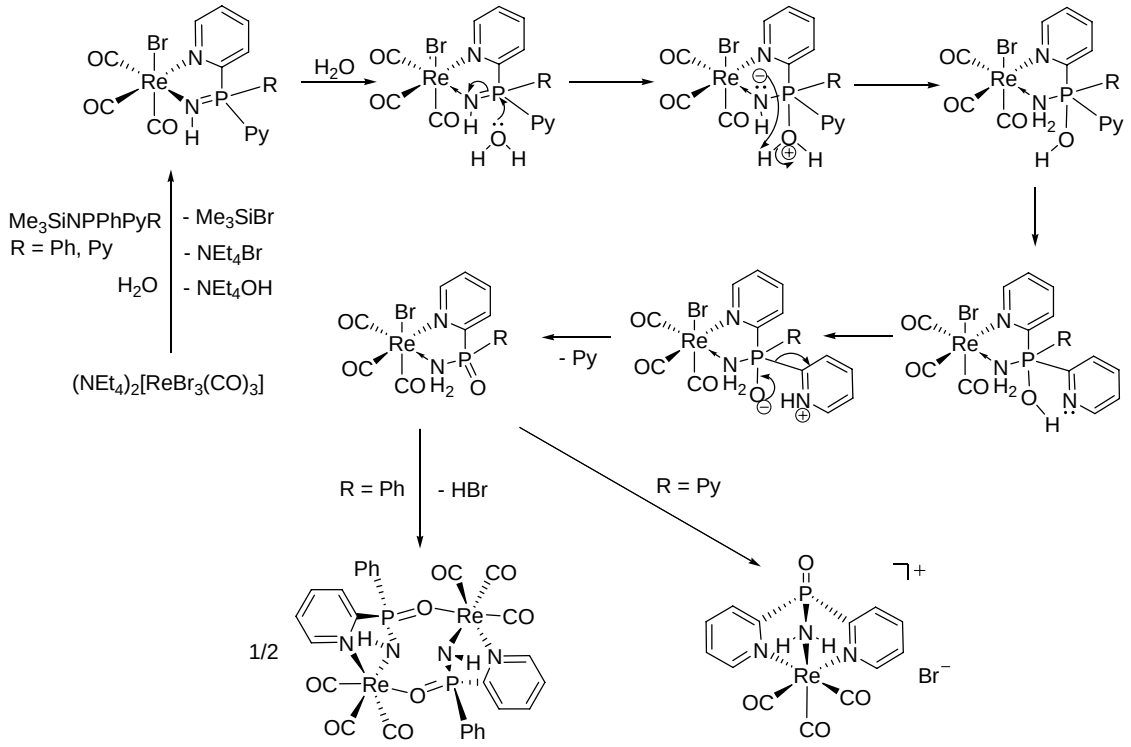
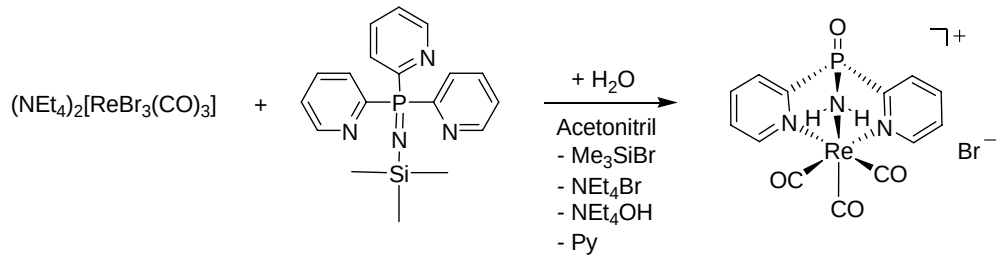


Abbildung 2.23: Reaktionsmechanismus der Bildung von [{Re(CO)$_3$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$] und [Re(CO)$_3${Py$_2$P(O)NH$_2$-N,N',N''}]Br.

2.5.2.2 **Reaktionen mit Tris-2-pyridylphosphaniminat**

Die Reaktion von (NEt$_4$)$_2$[ReBr$_3$(CO)$_3$] mit einem Äquivalent Me$_3$SiNPPy$_3$ in Acetonitril führt bei Anwesenheit von Wasserspuren zu dem Komplex [Re(CO)$_3${Py$_2$P(O)NH$_2$-N,N',N''}]Br (s. Gl. 2.22). Fünf Minuten nach Zugabe von



2.22

Me$_3$SiNPPy$_3$ zum Rheniumkomplex wurde die Reaktionsmischung ohne Schutzgas am Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbte sich langsam gelb. Nach dem Abkühlen wurde die

Lösung im Vakuum eingeengt und im Kühlschrank ruhig gestellt. Zunächst kristallisiert $(NEt_4)Br$, das abfiltriert wurde. $[Re(CO)_3\{Py_2P(O)NH_2\text{-}N,N',N''\}]Br \cdot NEt_4Br$ wurde aus der verbleibenden Mutterlösung als luft- und hydrolysestabile, farblose Kristalle isoliert. Die Kristalle sind in Acetonitril und MeOH löslich. Das Infrarotspektrum zeigt zwei Banden bei 2037 cm^{-1} und 1929 cm^{-1}, die den C≡O-Schwingungen der *fac*-koordinierten Carbonylliganden zuzuordnen sind. Die Bande bei 2812 cm^{-1} kann der NH-Schwingung zugeordnet werden, während die P=O-Schwingung ein Wert von 1273 cm^{-1} hat. Im FAB^+-Massenspektrum ist der Molekülpeak des Kations ($[Re(CO)_3(Py_2P(O)NH_2)]^+$) bei m/z = 490 sichtbar.

$[Re(CO)_3\{Py_2P(O)NH_2\text{-}N,N',N''\}]Br$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma. Die Strukturaufklärung zeigt ein leicht verzerrtes Oktaeder mit *facial* koordinierten Carbonylliganden. Die restlichen drei Koordinationspositionen werden durch zwei Pyridylringe und durch das Stickstoffatom der Amidophosphansäure besetzt. Das Sauerstoffatom des Phosphanamids bleibt unkoordiniert. Die Struktur des Komplexkations ist in Abbildung 2.24 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.14 zusammengefasst.

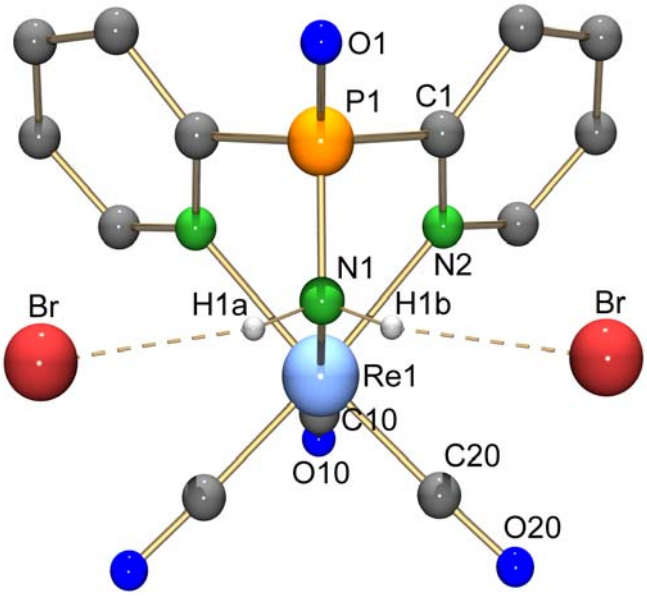


Abbildung 2.24: Molekülstruktur von $[Re(CO)_3\{Py_2P(O)NH_2\text{-}N,N',N''\}]Br$ mit Wasserstoffbrückenbindungen. [49]

Tabelle 2.14:Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in $[Re(CO)_3\{Py_2P(O)NH_2\text{-}N,N',N''\}]Br \cdot NEt_4Br$.

Re1-C10	1.82(2)	C20-Re1-C20'	91.5(10)
Re1-C20	1.90(2)	C20-Re1-N2	92.5(6)
Re1-N2	2.19(1)	N2-Re1-N2'	83.2(7)
Re1-N1	2.25(2)	C10-Re-N1	174.2(10)
N1-P1	1.64(2)	N2-Re1-N1	77.9(5)
P1-O1	1.47(2)	C20-Re1-N1	97.5(7)
		O1-P1-N1	121.1(12)
		C1-P1-C1'	99.9(13)
		O1-P1-C1	117.5(8)

	D-H	**H...A**	**D...A**	**< DHA**
N(1)-H(1A)...Br''	0.90	2.34	3.22(1)	165.6
N(1)-H(1B)...Br'''	0.90	2.34	3.22(1)	165.6

Symmetrieoperation: (') x, -y+1/2, z; ('') -x+1/2, y-1/2, z+1/2; (''') -x+1/2, -y+1, z+1/2

Der Wert der Bindungslänge Re-N2 (2.19(1) Å) liegt im typischen Bereich einer Koordination des Pyridylsubstituenten *trans* zum Carbonylliganden [50-53]. Die Re-N1-Bindungslänge (2.25(2) Å) ist etwas länger als die Donor-Akzeptor-Bindung in den Iminkomplexen [82]. Auch die Bindunglänge P-N1 (1.64(2) Å) ist länger als die entsprechenden Bindungen in den Komplexen $[\{ReOCl_2(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)\}_2]$ und $[\{Re(CO)_3(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)\}_2]$. Die P=O-Doppelbindung hat einen Wert von 1.47(2) Å, der zusammen mit der P=O-Schwingung (1273 cm^{-1}) in Übereinstimmung für eine nicht koordinierte P=O-Bindung ist [64, 118].

Die ablaufende Reaktion läßt sich mit Hilfe des Reaktionsmechanismus in Abbildung 2.23 beschreiben. Hier wurde über einen fünffachkoordinierten Übergangszustand des Phosphoratoms ein Pyridylring abgespalten. Die tripodale Koordination des Liganden wird durch die Bildung von Phosphanoxid begünstig.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in dieser Reihe von Versuchen die Hydrolyse und/oder P-C-Bindungsspaltung in Reaktionen von Oxo- und Carbonylkomplexen mit 2-Pyridylphosphaniminaten beobachtet wurde. In allen Fällen blieb ein Pyridylsubstituent koordiniert, während NH_3 bzw. ein unkoordinierter Pyridylsubstituent abgespalten wurden. Sowohl für die Oxidationsstufen +V als auch +I des Metalls wurde dieser P-C-Bindungsbruch beobachtet. Anhand des Komplexes [Re-OCl_3($OPPh_2$Py-O,N)] konnte gezeigt werden, dass eine Koordination des Pyridylringes an das Rheniumatom eine Abspaltung desselben verhindert.

Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Ausgangsmaterialien

Die verwendeten Reagenzien wurden von den Firmen ACROS, Aldrich, Fluka, Merck oder Sigma bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die folgenden Edukte wurden nach Literaturmethoden synthetisiert:

- $(NEt_4)_2[TcCl_3(CO)_3]$ [39]
- $(NBu_4)[TcNCl_4]$ [119]
- $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ [39]
- $(NBu_4)[ReOCl_4]$ [39]
- $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ [120]

3.2 Analytische Methoden

3.2.1 Spektroskopische Methoden

Die IR-Spektren wurden von KBr Presslingen mit einem FTIR-Spektrometer 8300 der Firma Shimadzu aufgenommen. Die FAB-Massenspektren wurden mit einem

TSQ Instrument der Firma Finnigan aufgenommen, Nitrobenzylalkohol diente als Matrix. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte wurde mit einem Elementaranalysator der Firma Heraeus (vario EL) bestimmt. Die Bestimmung der Technetiumgehalte wurde mit einem Flüssigszintillationszähler der Firma Beckman (LS 6500) ausgeführt. Anhand der ermittelten Zählraten ließ sich die spezifische Aktivität des Technetiums ermitteln und der Technetiumgehalt berechnen. NMR-Spektren wurden an einem JEOL 400 MHz Multikernspektrometers aufgenommen.

3.2.2 Röntgenkristallstrukturanalyse

Luftstabile Einkristalle wurden mit Klebstoff auf einem Glasfaden montiert. Empfindliche Einkristalle wurden mit Fett fixiert und bei tiefen Temperaturen gemessen.

Die Reflexintensitäten wurden mit drei verschiedenen Diffraktometern registriert.

1. Ein automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius mit Graphitmonochromator. Dabei wurden anhand von 25 genau vermessenen Reflexen mit einer Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten der Elementarzelle bestimmt. Die Messung der Reflexe erfolge mit MoKα-Strahlung. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert und, wenn nötig, eine empirische (DIFABS) bzw. eine semiempirische (PSI-Scans) Absorptionskorrektur durchgeführt.

2. Ein *Bruker*-SMART-CCD-1000-M. Die Messung erfolgte unter Stickstoffkühlung mit MoKα-Strahlung und nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert und, wenn nötig, eine semiempirische Absorptionskorrektur durch Annährung symmetrieäquivalenter Reflexe (SADABS) vorgenommen.

3. Ein STOE IPDS II T. Die Messung erfolgte unter Stickstoffkühlung mit MoKα-Strahlung und nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die Daten wurden zu Intensi-

täten reduziert und, wenn nötig, eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (Gaußsche Integrationsmethode).

Mit dem Programm CHECHKL [121] konnten anhand von systematischen Auslöschungen die Raumgruppen bestimmt werden. Zur Strukturlösung wurden die Programme SIR 92 [122], SHELXS 86 [123] oder SHELXS 97 [123] verwendet. Nachfolgende Verfeinerungen mit dem Programm SHELXL 97 [124] ergaben die Lagen der Nichtwasserstoffatome, die zunächst isotrop, später (falls nicht anders vermerkt) anisotrop verfeinert wurden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Nähere Angaben zu den Messungen der Einkristalle und den Strukturrechnungen sind in den Tabellen im kristallographischen Anhang zu finden. Definitionen der Wichtungsfaktoren, R-Werte und Schwingungsfaktoren sind in den Beschreibungen der verwendeten Programmpakete [123, 124] enthalten.

3.3 Synthesen

3.3.1 Allgemeines

Wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit wurden die trimethylsilylierten Phosphorane unter Inertbedingungen herstellt und verarbeitet. Falls nicht anders vermerkt, wurden alle Manipulationen unter Ar-Schutzgas und mit Standardschlenktechnik durchgeführt. Die Aufarbeitung der Reaktionen fand, sofern nicht anders beschrieben, ebenfalls unter diesen Bedingungen statt. Die organischen Lösungsmittel wurden nach den in der Laborpraxis üblichen Methoden getrocknet und destilliert.

^{99}Tc ist ein schwacher β^--Strahler. Alle Reaktionen mit diesem Isotop wurden in einem speziell ausgerüsteten Labor, das für das Arbeiten mit schwachen β^--Strahlern geeignet ist, durchgeführt. Die Strahlung wird von der Glaswand der Geräte oder dünnen Plexiglasscheiben vollständig absorbiert. Bei der Verwendung größerer Menge an ^{99}Tc-Verbindungen ist auf das Auftreten von Bremsstrahlung zu achten und diese Reaktionen sind mit geeignetem Abschirmmaterial zu versehen.

3.3.2 2-Pyridylphosphane

Die Synthese der Polypyridylphosphane erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Kurtev et al. [9]. n-Butyllithium (50 ml einer 1.6 molar n-Hexan Lösung; 80 mmol) wurde in einem 100 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter unter Schutzgasatmosphäre auf -70°C gekühlt. 2-Brompyridin (7.7 ml; 80 mmol) wurde mit 50 ml abs. Et_2O gemischt, und unter Rühren langsam zur Reaktionslösung getropft. Die Lösung verfärbte sich von gelb nach rotbraun. Danach wurden weitere 20 ml abs. Et_2O zugegeben. Nach vier Stunden Rühren wurde tropfenweise eine Lösung des entsprechenden Phosphorchlorids in 10 ml abs. Et_2O zugegeben. Anschließend wurden erneut 40 ml abs. Et_2O zugegeben. Es bildete sich eine milchig orangebraune, zähe Suspension, die weitere 2 h bei -70°C gerührt wurde. Dann wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Gemisch wurde mit entgaster Schwefelsäure (2 m, 100 ml) extrahiert. Der pH-Wert der wässrigen Phase wurde mit gesättigter NaOH-Lösung ins Basische verschoben. Dabei fiel ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser und Petrolether gewaschen wurde. Der Niederschlag wurde zweimal aus Aceton/Petrolether umkristallisiert. Die Kristalle wurden pulverisiert und mit Wasser und Petrolether gewaschen. Das erhaltene helle Pulver wurde im Vakuum getrocknet und unter Ar gelagert.

$PPhPy_2$

Molare Masse: 264.08 g/mol

Verwendete Menge von $PPhCl_2$: 5.43 ml (40 mmol).

Ausbeute: 5.1 g (48 %).

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{16}H_{13}N_2P$: N, 10.61; C, 72.70; H, 4.96 %.

Gef.: N, 10.54; C, 72.53; H, 4.63 %.

IR (KBr): 3036 (m), 2985 (w), 2916 (w); 1562 (sst), 1477 (w), 1442 (st), 1416 (st), 1273 (w), 1142 (w), 1092 (m), 1038 (w), 984 (m), 768 (st), 745 (st), 694 (st), 617 (w), 478 (st), 440 (m) cm^{-1}.

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (δ, $CDCl_3$): -2.05 ppm.

^{1}H-NMR (δ, $CDCl_3$): 8.71 (*m*, 2H, H^6-Py); 7.60 – 7.17 (*m*, 11H, andere Aromaten) ppm.

PPy_3

Molare Masse: 265.08 g/mol

Verwendete Menge von PCl_3: 2.33 ml (26.7 mmol).

Ausbeute: 3.5 g (50 %).

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{15}H_{12}N_3P$: N, 15.85; C, 67.90; H, 4.56 %.

Gef.: N, 15.64; C, 67.78; H, 4.58 %.

IR (KBr): 3035 (m), 2978 (w), 1566 (sst), 1450 (st), 1416(st), 1276 (m), 1215 (w), 1150 (m), 1084(w), 1045 (m), 984 (m), 771 (sst), 740 (m), 617 (w), 501 (st), 432 (w) cm^{-1}.

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (δ, $CDCl_3$): -0.17 ppm.

^{1}H-NMR (δ, $CDCl_3$): 8.70 (*m*, 3H, H^6-Py); 7.63 – 7.19 (*m*, 9H, andere Aromaten) ppm.

3.3.3 Phosphaniminate

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Appel und Ruppert [66]. In einem 20 ml Schlenkrohr wurde das entsprechende Phosphan (1 g) unter Schutzgasatmosphäre mit einer äquivalenten Menge Me_3SiN_3 langsam unter Rühren vermengt. Die Mischung wurde für drei Stunden auf 90°C erhitzt. In der Wärme schmilzt das Gemisch zu einer schwach gelben bis gelbbraunen Lösung (abhängig vom Phosphan). Der Reaktionsfortschritt wurde mittels $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrometrie verfolgt. Bei Bedarf wurde mit weiterem Me_3SiN_3 versetzt und für 1 h auf 120°C erwärmt. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum einen vollständigen Reaktionsumsatz zeigte. Anschließend wurde im Vakuum das überschüssige Me_3SiN_3 aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch entfernt. Die Lösung wurde mit 10 ml abs. n-Hexan extrahiert und im Kühlschrank zur Kristallisation ruhig gestellt. Das gebildete Produkt wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Auf die Elementaranalyse wurde wegen der Empfindlichkeit der Substanzen verzichtet.

$Me_3SiNP(Ph_2)CH_2PPh_2$

Molare Masse: 471.2 g/mol

Ausbeute: 0.65 g (53 %).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (δ, $CDCl_3$): -26.99 (d, Ph_2PCH_2-); -0.53 (d, $Me_3SiNP(Ph_2)CH_2$-) (J_{pp} = 57.00 Hz) ppm.

^1H-NMR (δ, $CDCl_3$): 7.69 – 7.22 (m, 20H, C_6H_5); 3.04 (*dd*, 2H, CH_2) (J_{P^VH} = 12.38 Hz, $J_{P^{III}H}$ = 1.16 Hz); -0.06 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$) ppm.

$Me_3SiNPPh_2Py$

Molare Masse: 350.14 g/mol

Ausbeute: 70 g (50 %).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (δ, $CDCl_3$): -5.09 ppm.

^1H-NMR (δ, $CDCl_3$): 8.71 (*m*, 1H, H^6-Py); 8.34 – 7.28 (*m*, 13H, andere Aromaten); -0.04 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$) ppm.

$Me_3SiNPPhPy_2$

Molare Masse: 351.13 g/mol

Ausbeute: 0.69 g (52 %).

IR (KBr): 3035 (w), 2939 (m), 2889 (w), 1566 (s), 1427 (w), 1369 (s), 1265 (w), 1238 (w), 1180 (w), 1099 (m), 1034 (w), 991 (s), 860 (w), 829 (m), 736 (m), 691 (m), 583 (w), 536 (sst), 443 (m) cm^{-1}.

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (δ, $CDCl_3$): -4.92 ppm.

^1H-NMR (δ, $CDCl_3$): 8.71 (*m*, 2H, H^6-Py); 8.69 – 7.28 (*m*, 11H, andere Aromaten); -0.04 (s, 9H $Si(CH_3)_3$) ppm.

$Me_3SiNPPy_3$

Molare Masse: 352.45 g/mol

Ausbeute: 0.54 g (40 %).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (δ, $CDCl_3$): -6.73 ppm.

^1H-NMR (δ, $CDCl_3$): 8.72 (*m*, 3H, H^6-Py); 8.14 – 7.29 (*m*, 9H, C_5H_4); -0.05 (*s*, 9H, $Si(CH_3)_3$) ppm.

3.3.4 Technetiumkomplexe

[TcCl(CO)$_3$(Py$_2$PhP-N,N')]

$(NEt_4)_2[TcCl_3(CO)_3]$ (54.6 mg, 0.1 mmol) und $PPhPy_2$ (26.4 mg, 0.1 mmol) wurden jeweils in 1.5 ml Acetonitril gelöst. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde das Phosphan langsam zum Technetiumkomplex getropft. Nach 2 h Rühren wurde die leicht braun gefärbte Lösung ruhig gestellt. Nach 24 h bildeten sich farblose Kristalle, die mit MeOH gewaschen wurden. Ausbeute: 7 mg (15 %).

Molare Masse: 479.94 g/mol

IR (KBr): 3066 (w), 2033 (sst), 1925 (sst,br), 1585 (m), 1454(m), 1423 (w), 760 (m), 698 (m), 660 (w), 621 (w), 520 (m), 466 (m) cm^{-1}.

^{99}Tc (δ, $CDCl_3$): -990.06 ppm.

^{1}H-NMR (δ, $CDCl_3$): 9.36 (*m*, 2H, H^6-Py); 7.77 – 7.05 (*m*, 13H, andere Aromaten) ppm.

[TcCl(CO)$_3$(Py$_3$P-N,N')]

$(NEt_4)_2[TcCl_3(CO)_3]$ (54.6 mg, 0.1 mmol) und PPy_3 (26.5 mg, 0.1 mmol) wurden jeweils in 1.5 ml THF gelöst. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde das Phosphan langsam zum Technetiumkomplex getropft. Nach zwei Stunden Rühren wurde die leicht braun gefärbte Lösung ruhig gestellt. Nach 24 h bildeten sich farblose Kristalle, die mit MeOH gewaschen wurden. Ausbeute: 5 mg (10 %).

Molare Masse: 480.94 g/mol

IR (KBr): 3070 (w), 2033 (sst), 1948 (sst,br), 1882 (sst,br), 1566 (w), 1458(m), 1412 (w), 772 (m), 660 (w), 620 (w), 521 (m), 471 (m) cm^{-1}.

^{99}Tc (δ, $CDCl_3$): -988.42 ppm.

^{1}H-NMR (δ, $CDCl_3$): 9.36 (*m*, 2H, H^6-koordiniertes Py); 8.99 (*m*, 1H, H^6-nicht koordiniertes Py); 8.15 – 6.91 (*m*, 9H, andere Aromaten) ppm.

[TcNCl(P(Ph$_2$)CH$_2$P(Ph$_2$)NH-P,N)$_2$]Cl

(NBu$_4$)[TcNCl$_4$] (50 mg, 0.1 mmol) und Me$_3$SiNP(Ph$_2$)CH$_2$PPh$_2$ (104 mg, 0.22 mmol) wurden jeweils in 1.5 ml absolutiertem Acetonitril gelöst. Danach wurde das Phosphaniminat langsam unter Rühren zum Technetiumkomplex getropft. Die Lösung färbte sich von rot nach rotbraun. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens reduziert und 12 h ruhig gestellt. Es wurden gelbe, luft- und hydrolysestabile Kristalle von [TcNCl(P(Ph$_2$)CH$_2$P(Ph$_2$)NH-P,N)$_2$]Cl · 2 CH$_3$CN erhalten. Ausbeute: 85 mg (80 %).

Molare Masse: 1061.16 g/mol
Elementaranalyse:
Ber. für C$_{54}$H$_{52}$N$_5$P$_4$Cl$_2$Tc: Tc, 9.13 %.
Gef.: Tc, 8.45 %.
IR (KBr): 3135 (w), 3051 (m), 1542 (m), 1435 (sst), 1315 (m), 1115 (st), 1050(m), 1010 (st), 995 (st), 786 (st), 744 (st), 690 (st), 594 (w), 559 (w), 505 (m), 482 (m), 420 (w) cm^{-1}.
^{31}P{^{1}H}-NMR (δ, CDCl$_3$): 52.08 (*dd*, $J_{\text{Pimin-P}cis}$ = 27 Hz, $J_{\text{Pimin-P}trans}$ = 14 Hz, N*P*Ph$_2$-CH$_2$); 37.78 (sehr breit, CH$_2$*P*Ph$_2$) ppm.
^{1}H-NMR (δ, CDCl$_3$): 7.99 – 6.84 (*m*, 40H, C$_6$*H*$_5$); 6.29 (*s*, 2H, N*H*); 3.12 (*t*, $J_{\text{P-H}}$ = 12 Hz, 4H, C*H*$_2$) ppm.

3.3.5 Rheniumkomplexe

[ReBr(CO)$_3$(Py$_2$PhP-N,N')]

(NEt$_4$)$_2$[ReBr$_3$(CO)$_3$] (76.8 mg, 0.1 mmol) und PPh$_2$Py (26.4 mg, 0.1 mmol) wurden in 1.5 ml Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurde bei Raumtemperatur das Phosphan zum Rheniumkomplex getropft. Nach einer Stunde Rühren wurde 1 ml Xylol zugegeben, um NEt$_4$Br auszufällen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Das erhaltene gelbe Öl wurde aus Xylol umkristallisiert. Das Produkt kristallisiert in Form gelber Blöcke. Ausbeute 12.2 mg (20 %).
Molare Masse: 614.41 g/mol

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{19}H_{13}N_2O_3PBrRe$: N, 4.56; C, 37.14; H, 2.13 %.

Gef.: N, 4.35; C, 36.59; H, 2.32 %.

IR (KBr): 3074 (w), 2924 (w), 2021 (sst), 1909 (sst), 1581 (w), 1454 (m), 1423 (w), 1099 (w), 763 (m), 689 (w), 640 (w), 475 (w) cm^{-1}.

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (δ, $CDCl_3$): 1.04 ppm.

^1H-NMR (δ, $CDCl_3$): 9.54 (*m*, 2 H^6-Py); 7.77-7.05 (*m*, 11H, andere Aromaten) ppm.

FAB^+-MS: m/z 613.9 ($[ReBr(CO)_3(PPhPy_2)]^+$, 0.60 %); 535.0 ($[Re(CO)_3(PPhPy_2)]^+$, 2.00 %); 451.0 ($[Re(PPhPy_2)]^+$, 2.80 %).

$[Re(CO)_3(NO_3)(PPy_3\text{-}N,N')]$

$(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ (76.8 mg, 0.1 mmol) wurde in 10 ml THF und 2 ml H_2O gelöst. Dazu wurde $AgNO_3$ (51.0 mg, 0.3 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Nach 2 h Rühren wurde AgBr abfiltriert und die Mutterlauge unter Vakuum zur Trockne eingeengt. Unter Argon wurde das erhaltene Öl in 1.5 ml THF gelöst und mit einem Äquivalent PPy_3 in 1.5 ml THF umgesetzt. Sofort fiel $[Re(CO)_3(NO_3)(PPy_3\text{-}N,N')]$ als farbloser Niederschlag aus. Nach 1 h Rühren wurde das THF unter Vakuum abgezogen. Der entstandene Niederschlag wurde mit Acetonitril gewaschen und abfiltriert. Aus einer Methanol-Lösung kristallisierte die Verbindung in Form farbloser Platten. Ausbeute 25.4 mg (42.5 %).

Molare Masse: 598.01 g/mol

IR (KBr): 3055 (w), 2939 (w), 2029 (sst), 1913 (sst), 1643 (w), 1566 (w), 1474 (m), 1281 (m), 1227 (w), 988 (w), 764 (w), 633 (w), 525 (w) cm^{-1}.

$(NBu_4)[Re_2O_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)]$

$(NBu_4)[ReOCl_4]$ (234 mg, 0.4 mmol) und $PPhPy_2$ (53 mg, 0.2 mmol) wurden jeweils in 6 ml THF gelöst. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde das Phosphan langsam zum Rheniumkomplex getropft. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurde die grüne Lösung eingeengt und von einem braunen Öl abgetrennt. Es kristallisierten beim

weiteren langsamen Einengen grüne, luft- und hydrolysestabile Blöcke von (NBu_4)-$[ReO_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)] \cdot ½\ THF \cdot ¼\ H_2O$. Ausbeute: 22 mg (8 %).

Molare Masse: 1103.12 g/mol
Elementaranalyse.
Ber. für $C_{32}H_{49}N_3O_3PCl_5Re_2$: N, 3.67; C, 35.68; H, 4.48 %.
Gef.: N, 3.56; C, 35.86; H, 4.45 %.
IR (KBr): 3062 (w), 2955 (m), 2874 (m), 1647 (w), 1466 (m), 1427 (w), 1099 (w), 876 (w), 702 (sst), 520 (w) cm^{-1}.
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (δ, $CDCl_3$): -7.79 ppm.
^1H-NMR (δ, $CDCl_3$): 9.38 (*m*, 2H^6-Py); 7.80-7.23 (*m*, 11H, andere Aromaten); 3.75 (*m*, 4H, THF); 3.28 (*m*, 8H N-C*H*$_2$-, NBu_4); 1.85 (*m*, 4H THF); 1.69 (*m*, 8H CH_2-C*H*$_2$-CH_2-, NBu_4); 1.49 (*m*, 8H -CH_2-C*H*$_2$-, NBu_4); 1.00 (*t*, 12H -CH_2-C*H*$_3$, NBu_4) ppm.
FAB$^-$-MS: m/z 860.6 ($[ReOCl_3(PPhPy_2)OReOCl_2]^-$, 8.00 %); 596.6 ($[ReOCl_3OReOCl_2]^-$, 25.00 %); 561.6 ($[ReOCl_2OReOCl_2]^-$, 18.00 %); 544.6 ($[ReCl_2OReOCl_2]^-$, 7.00 %).

$[ReCl_3(PPh_3)(OPPhPy_2\text{-}O,N)]$

$[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ (8.32 mg, 0.1 mmol) wurde in 4 ml THF suspendiert. Zu der gelbgrünen Suspension wurde $PPhPy_2$ (132 mg, 0.5 mmol), gelöst in 4 ml THF, gegeben. Die Lösung wurde 4 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde eingeengt. Es bildete sich ein braunes Pulver, das aus THF umkristallisiert wurde. Das Produkt kristallisiert in Form brauner Blöcke der Zusammensetzung $[ReCl_3(PPh_3)(OPPhPy_2\text{-}O,N)] \cdot THF$. Ausbeute: 48.8 mg (58.5 %).

Molare Masse: 834.03 g/mol
Elementaranalyse, einer im Vakuum getrockneten Probe:
Ber. für $C_{34}H_{28}N_2OP_2Cl_3Re$: N, 3.36; C, 48.92; H, 3.38 %.
Gef.: N, 3.40; C, 48.33; H, 3.92 %.

IR (KBr): 3044 (m), 2866 (w), 1744 (w), 1647 (w), 1515 (m), 1479 (m), 1431 (st), 1118 (st), 1094 (m), 1053 (st), 995 (w), 906 (w), 745 (sst), 694 (sst), 563 (st), 532 (st), 420 (w) cm^{-1}.

FAB^+-MS: m/z 834.2 ($[ReCl_3(PPh_3)(OPPhPy_2)]^+$, 4.00 %); 799.2 ($[ReCl_2(PPh_3)$-$(OPPhPy_2)]^+$, 2.12 %); 572.1 ($[ReCl_3(OPPhPy_2)]^+$, 2.41 %); 262.4 ($[PPh_3]^+$, 2.78 %).

$[ReBr(CO)_3(PyPh_2PNH\text{-}N,N')]$

$(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ (76.8 mg, 0.1 mmol) und $Me_3SiNPPh_2Py$ (35 mg, 0.1 mmol) wurden jeweils in 1.5 ml absolutiertem Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurde das Phosphaniminat langsam zum Rheniumkomplex gegeben. Die Lösung färbte sich langsam gelblich. Nach einer Stunde Rühren wurde 1 ml Xylol zugegeben, um NEt_4Br auszufällen. Die Lösung wurde filtriert und am Vakuum zur Trockne eingeengt. Das erhaltene gelbe Öl wurde an der Luft aus MeOH umkristallisiert. Es wurden luft- und hydrolysestabile gelbe Nadeln erhalten. Ausbeute: 22 mg (25 %).

Molare Masse: 627.96 g/mol

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{20}H_{15}N_2O_3PBrRe$: N, 4.46; C, 38.22; H, 2.41 %.

Gef.: N, 4.4; C, 38.26; H, 2.54 %.

IR (KBr): 3310 (w), 3051 (w), 2916 (w), 2013 (sst), 1909 (sst), 1879 (sst), 1586 (w), 1434 (m), 1287 (w), 1111 (st), 1042 (w), 1018 (w), 740 (m), 691 (m), 648 (w), 575 (m), 525 (st) cm^{-1}.

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (δ, $CDCl_3$): 48.11 ppm.

^1H-NMR (δ, $CDCl_3$): 9.26 (*m*, H^6-Py); 7.43 – 7.97 (*m*, 13H, andere Aromaten); 6.97 (breit, 1H, N-H) ppm.

FAB^+-MS: m/z 627.9 ($[ReBr(CO)_3(PyPh_2PNH)]^+$, 9.09 %); 548.8 ($[Re(CO)_3(Py$-$Ph_2PNH)]^+$, 100 %).

[$ReBr(CO)_3(Py_2PhPNH$-N,N')] und [{$Re(CO)_3$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$]

$(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ (154 mg, 0.2 mmol) und $Me_3SiNPPhPy_2$ (70 mg, 0.2 mmol) wurden jeweils in 4 ml absolutiertem Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurde das Phosphaniminat langsam zum Rheniumkomplex gegeben. Die Lösung färbte sich langsam schwach gelb. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde das Schlenkgefäß geöffnet und THF zugegeben, um NEt_4Br auszufällen. Die Lösung wurde filtriert und zur Trockne eingeengt. Zum erhaltenen gelbem Öl wurde CH_2Cl_2 gegeben. Es trennte sich ein farbloser Niederschlag von einer gelben Lösung. Dieser Niederschlag wurde aus MeOH umkristallisiert und ergab eine kleine Menge luft- und hydrolysestabiler farbloser Nadeln.

Molare Masse: 628.95 g/mol

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (Acetonitril): 48.21 ppm.

Aus der CH_2Cl_2 Lösung kristallisiert eine kleine Menge farbloser Kristalle von [{$Re(CO)_3$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$] · 2 H_2O.

[$ReOCl_3(OPPh_2Py$-O,N)]

In einem Schlenkgefäß wurde $Me_3SiNPPh_2Py$ (35 mg, 0.1 mmol) in 1.5 ml trockenem Acetonitril gelöst. Dazu wurde bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von $(NBu_4)[ReOCl_4]$ (58.5 mg, 0.1 mmol) in 1.5 ml trockenem Acetonitril getropft. Die Reaktionsmischung verfärbte sich langsam nach grünbraun. Nach 30 Minuten wurde die Lösung an der Luft ruhig gestellt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung wurde eingeengt und das gebildete Öl aus Aceton/Xylol umkristallisiert. Die enthaltenen grünen Kristalle wurden mit THF gewaschen. Ausbeute: 16 mg (27.76 %).

Molare Masse: 586.94 g/mol

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{17}H_{14}NO_2PCl_3Re$: N, 2.39; C, 34.76; H, 2.40 %.

Gef.: N, 2.3; C, 34.87; H, 2.56 %.

IR (KBr): 3062 (w), 1585 (w), 1676 (w), 1434 (m), 1292 (w), 1123 (st), 1057 (m), 1022 (w), 988 (st), 914 (w), 787 (w), 740 (m), 687 (m), 563 (st), 532 (st), 428 (w) cm^{-1}.

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (δ, DMSO): 56.22 ppm.

FAB^{+}-MS: m/z 587.1 ($[ReOCl_3(OPPh_2Py)]^{+}$ 0.51 %); 552.2 ($[ReOCl_2(OPPh_2Py)]^{+}$ 1.19 %).

[{$ReOCl_2$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$]

Methode a. In einem Schlenkgefäß wurde $Me_3SiNPPhPy_2$ (105.4 mg, 0.3 mmol) in 12 ml trockenem Acetonitril gelöst. Dazu wurde bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von $(NBu_4)[ReOCl_4]$ (175.5 mg, 0.3 mmol) in 4 ml trockenem Acetonitril gegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich grün. Langsam fiel ein blaues Pulver aus. Nach 1 h Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und aus CH_2Cl_2 und Aceton umkristallisiert. Blaue Kristalle. Ausbeute: 54.5 mg (37.1 %).

Methode b. In einem Schlenkgefäß wurde $Me_3SiNPPhPy_2$ (35.2 mg, 0.1 mmol) und $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ (8.32 mg, 0.1 mmol) in 3 ml trockenem Acetonitril gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung rot. Langsam fiel ein blaues Pulver aus, das abfiltriert und aus CH_2Cl_2 und Aceton umkristallisiert wurde. Blaue Kristalle der Zusammensetzung [{$ReOCl_2$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$] · 2 Aceton. Ausbeute: 50 %.

Molare Masse: 1095.97 g/mol

Elementaranalyse.

Ber. für $C_{22}H_{20}N_4O_4P_2Cl_4Re_2$: N, 5.72; C, 26.94; H, 2.06 %.

Gef.: N, 5.95; C, 26.50; H, 1.49 %.

IR (KBr): 3267 (st), 3090 (w), 3051 (w), 1593 (w), 1435 (w), 1406 (w), 1290 (w), 1189 (st), 1142 (sst), 1026 (w), 984 (sst), 934 (st), 756 (m), 745 (m), 694 (m), 664 (m), 602 (w), 532 (st), 482 (w), 432 (w) cm^{-1}.

NMR- und Massenspektren konnten aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz nicht angefertigt werden.

$[Re(CO)_3\{Py_2P(O)NH_2\text{-}N,N',N''\}]Br$

$(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ (154 mg, 0.2 mmol) und $Me_3SiNPPy_3$ (70 mg, 0.2 mmol) wurden jeweils in 2 ml absolutiertem Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurde das Phosphaniminat langsam zum Rheniumkomplex gegeben. Nach ca. 5 min wurde die Reaktionslösung für ca. 1 h ohne Schutzgas am Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbte sich langsam gelb. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung im Vakuum eingeengt und im Kühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen farblosen NEt_4Br-Kristalle wurden abfiltriert. Aus der Mutterlauge kristallisierten luft- und hydrolysestabile farblose Kristalle von $[Re(CO)_3\{Py_2P(O)NH_2\text{-}N,N',N''\}]Br \cdot NEt_4Br$. Ausbeute: 7.3 mg (5 %).

Molare Masse: 777.99 g/mol

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_3O_4PBrRe$: N, 7.38; C, 27.42; H, 1.77 %.

Gef.: N, 7.21; C, 28.7; H, 1.96 %.

IR (KBr): 3060 (w), 2812 (m,br), 2588 (w), 2037 (sst), 1929 (sst,br), 1440 (w), 1273 (m), 1161 (w), 1053 (w), 1022 (w), 775 (m), 637 (w), 529 (m), 482 (w) cm^{-1}.

FAB^+-MS: m/z 489.9 ($[Re(CO)_3\{Py_2P(O)NH_2\}]^+$, 27.11 %).

Kapitel 4

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Synthese und Charakterisierung neuer Technetium- und Rheniumverbindungen aus Reaktionen von Carbonyl- Oxo- und Nitridokomplexen mit 2-Pyridylphosphanen und trimethylsilylierten Phosphaniminaten diskutiert.

Generell zeigen Technetium- und Rheniumkomplexe ähnliche Reaktionstendenzen gegenüber $PPhPy_2$, PPy_3 und PPh_2Py [14]. Das heißt, Technetium- und Rheniumkomplexe niedriger Oxidationsstufen (z. B. Carbonyle) reagieren gleich. Unterschiede werden jedoch deutlich, wenn die Ausgangsverbindungen Oxo- oder Nitridokomplexe mit den Metallen in den Oxidationsstufen „+5“ oder „+6“ sind. Das ist auf die leichtere Reduzierbarkeit der Technetiumverbindungen zurückzuführen. So wurden einige Produkte nur bei Carbonylkomplexen von Technetium isoliert, während bei Reaktionen mit Oxo- und Nitridokomplexen von Technetium keine definierten Produkte isoliert werden konnten. Bei solchen Reaktionen konnte nur die Bildung von Phosphanoxid nachgewiesen werden.

Es wurde festgestellt, dass $PPhPy_2$ und PPy_3 generell mit den Komplexen $(NEt_4)_2[MX_3(CO)_3]$ (M = Tc, Re; X = Cl, Br) unter Koordination zweier Pyridylringe reagieren. Die Strukturen der erhaltenen Komplexe sind isotyp. Die *fac*-Konfiguration der Carbonylliganden bleibt erhalten. Der Rest des verzerrten Oktaeders wird von einem Halogenid und den Stickstoffatomen zweier Pyridylsubstituenten besetzt. Der

Phosphanligand wird somit über einen fünfgliedrige Ring koordiniert. Bei der Reaktion von $PPhPy_2$ und PPy_3 konnte keine P-Koordination oder P,N-Koordination des Phosphans beobachtet werden, was auf eine größere Stabilität der Koordination durch zwei Stickstoffatome der Pyridylsubstituenten zurückzuführen ist. Die tripodale Koordination des PPy_3 wurde nicht beobachtet. Selbst bei der Entfernung des Halogenids mit $AgNO_3$ während der Reaktion von $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ mit PPy_3 wurde der Komplex $[Re(CO)_3(NO_3)(PPy_3\text{-}N,N')]$ erhalten. Die Koordination des schwach koordinierenden NO_3^--Ligand wird somit der Koordination des dritten Pyridylrings vorgezogen.

Bei der Reaktion von $(NBu_4)[ReOCl_4]$ mit $PPhPy_2$ wurde das Dimer $(NBu_4)[Re_2O_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)]$ erhalten. Dabei koordiniert das Phosphan dreizähnig durch zwei Stickstoffatome der Pyridylsubstituenten an ein Metallatom. Das Phosphoratom koordiniert an ein zweites Rheniumatom. Das Dimer ist zusätzlich durch ein Sauerstoffatom verbrückt und bildet ein $\{O{=}Re\text{-}O\text{-}Re{=}O\}^{4+}$-Zentrum. Die weiteren Koordinationsstellen sind durch fünf Chloratome besetzt. Die Chlorliganden machen diesen Komplex zu einer interessanten Ausgangsverbindung für weitere Ligandenaustauschreaktionen. Die reduzierende Wirkung des Phosphans wurde bei der Reaktion von $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ mit $PPhPy_2$ beobachtet. Hierbei erhält man den Rhenium(III)-Komplex $[ReCl_3(PPh_3)(OPPhPy_2\text{-}O,N)]$.

Obwohl es einige Beispiele für die Bildung von Phosphaniminatkomplexen aus Reaktionen von trimethylsilylierten Phosphaniminaten mit Rheniumausgangsverbindungen gibt [93-98], war die Isolierung von Phosphaniminatokomplexen mit den hier bearbeiteten Liganden nicht möglich. Es wurden stattdessen Phosphaniminkomplexe isoliert.

Aus der Reaktion von $(NBu_4)[TcNCl_4]$ mit $Me_3SiNP(Ph_2)CH_2PPh_2$ wurde der Komplex $[TcNCl(P(Ph_2)CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]Cl$ erhalten, der isotyp mit dem Komplex $[ReNCl(P(Ph_2)CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]Cl$ [5] ist. Die Koordinationsumgebung des Technetiumatoms ist ein verzerrtes Oktaeder mit zwei *cis*-koordinierten Phosphaniminliganden. Jeder Ligand bildet einen fünfgliedrigen Chelatring. Ein Chloroligand koordiniert *trans* zum Nitridoliganden. Die Bindungslängen und Bindungswinkeln stimmen mit denen im analogen Rheniumkomplex überein.

2-Pyridylphosphaniminate zeigten eine komplexere Koordinationschemie. Nur aus den Reaktionen von $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ mit $Me_3SiNPPPh_2Py$ und $Me_3SiNPPPhPy_2$ wurden Phosphaniminkomplexe isoliert. Die Komplexe $[ReBr(CO)_3(PyPh_2PNH\text{-}N,N')]$ und $[ReBr(CO)_3(Py_2PhPNH\text{-}N,N')]$ besitzen eine verzerrt oktaedrische Struktur, in der die Carbonylliganden *facial* koordiniert sind. Ein Bromoligand und ein Chelatring, der durch Koordination der Stickstoffatome des Imins bzw. eines Pyridylringes gebildet wird, vervollständigen die Koordinationssphäre. Hierbei wird der Bindung des Imins der Vorzug gegenüber der Koordination des zweiten Pyridylringes gegeben. Es wurde bestätigt, dass Phosphaniminate nur in Anwesenheit von Wasserspuren oder anderen Protonenquellen (z. B. Lösungsmittel) mit Carbonylkomplexen des Rheniums reagieren. Der verlauf der durchgeführten Reaktionen ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Die Anwesenheit von Wasser verhindert die Bildung definierter Phosphanimin- oder Phosphaniminatkomplexe aus den Umsetzungen der Liganden mit Oxo- oder Nitridokomplexen von Technetium und Rhenium. Aus diesen Umsetzungen konnten ausschließlich Produkte isoliert werden, die Fragmente einer hydrolytischen P-C-Bindungsspaltung der Phosphaniminate enthalten.

Bei einigen Umsetzungen der 2-Pyridylphosphaniminate mit Oxo- und Carbonylkomplexen des Rheniums wurde beobachtet, dass nach Koordination eines Pyridylringes an das Metall, Ammoniak (Reaktion mit $Me_3SiNPPh_2Py$) bzw. ein Pyridylring (Reaktionen mit $Me_3SiNPPhPy_2$ und $Me_3SiNPPy_3$) abgespalten wurden. Die Abspaltung eines Phenylringes wurde nicht beobachtet. Die Abspaltungstendenz nimmt in der Reihenfolge unkoordinierter Pyridylring > Amin > Phenylring ab.

Die P-C-Bindungsspaltung kann auf die elektronenziehenden Eigenschaften der Pyridylringe zurückgeführt werden. So hängt die Stabilität der 2-Pyridylphosphaniminate von der Zahl der Pyridylsubstituenten ab. Die Reaktion von $Me_3SiNPPh_2Py$ mit einem Äquivalent $(NBu_4)[ReOCl_4]$ ergab in guter Ausbeute den Komplex $[ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-}O,N)]$, der aus der Hydrolyse des Phosphaniminats durch Abspaltung von Ammoniak resultiert. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der inerten Mutterlösung zeigen die Bildung eines Phosphaniminato- bzw. Phosphaniminkomplexes, der jedoch nicht isoliert werden konnte. Die Bildung von $[ReBr(CO)_3(PyPh_2PNH\text{-}N,N')]$ durch die

Reaktion von $Me_3SiNPPh_2Py$ mit $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ zeigt auch, dass eine Koordination des Pyridylringes an das Rheniumatom eine Abspaltung desselben verhindert.

$Me_3SiNPPhPy_2$ reagiert mit $(NBu_4)[ReOCl_4]$ unter Bildung des Dimers $[\{ReOCl_2(\mu\text{-O,NN'-OPPhPyNH})\}_2]$. Das Dimer ist durch zwei $\{OPPhPyNH\}^-$-Einheiten verbrückt. Die äquatorialen Positionen sind jeweils von zwei *cis*-koordinierten Chloroliganden, einem Pyridylring und der Stickstoff-Funktion der $\{OPPhPyNH\}^-$-Einheit besetzt. Die *trans*-Position zum Oxoliganden ist durch das Sauerstoffatom des Phosphanoxids der benachbarten $\{OPPhPyNH\}^-$-Einheit besetzt. Die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der erhaltenen Mutterlösung belegen die Bildung eines Phosphaniminkomplexes. Bei der Reaktion von $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ mit $Me_3SiNPPhPy_2$ wurde sowohl der Phosphaniminkomplex $[ReBr(CO)_3(Py_2PhPNH\text{-N,N'})]$ als auch das P-C-Bindungsspaltungsprodukt $[\{Re(CO)_3(\mu\text{-O,NN'-OPPhPyNH})\}_2]$ isoliert. Der letztgenannte Komplex ist isotyp zu $[\{ReOCl_2(\mu\text{-O,NN'-OPPhPyNH})\}_2]$.

Die Reaktionen von $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ mit $Me_3SiNPPy_3$ lieferten nur das P-C-Bindungsspaltungprodukt $[Re(CO)_3\{Py_2P(O)NH_2\text{-N,N',N''}\}]Br$ in gute Ausbeute. Die Carbonylliganden sind bei diesem Komplex *facial* koordiniert. Die durch P-C-Bindungsbruch gebildete $\{OPPy_2NH_2\}$-Einheit koordiniert tripodal an das Rheniumatom. Sowohl für die Oxidationsstufe +V als auch +I des Metalls wurden somit Reaktionen mit P-C-Bindungsbruch beobachtet.

Aus den Reaktionen konnten die Mechanismen der Hydrolyse- bzw. P-C-Bindungsspaltung der Phosphaniminate abgeleitet werden, Abbildung 4.1. Zunächst wird unter Koordination der Stickstoffatome des Pyridylringes und des Iminates ein Chelat gebildet. Durch Spuren von Wasser kommt es dann zur Bildung eines Iminkomplexes. Der nukleophile Angriff eines Wassermoleküls auf das Phosphoratom bildet ein fünffachkoordiniertes Phosphoratom. Wenn kein freier Pyridylsubstituent vorhanden ist, kommt es zur Abspaltung von NH_3 und zur Bildung von Phosphanoxid. Mit mindestens einem unkoordinierten Pyridylring findet, durch den elektronenziehenden Effekt des Pyridylringes, die Abspaltung eines Pyridylringes statt, es kommt zur Bildung der Amidophosphansäure.

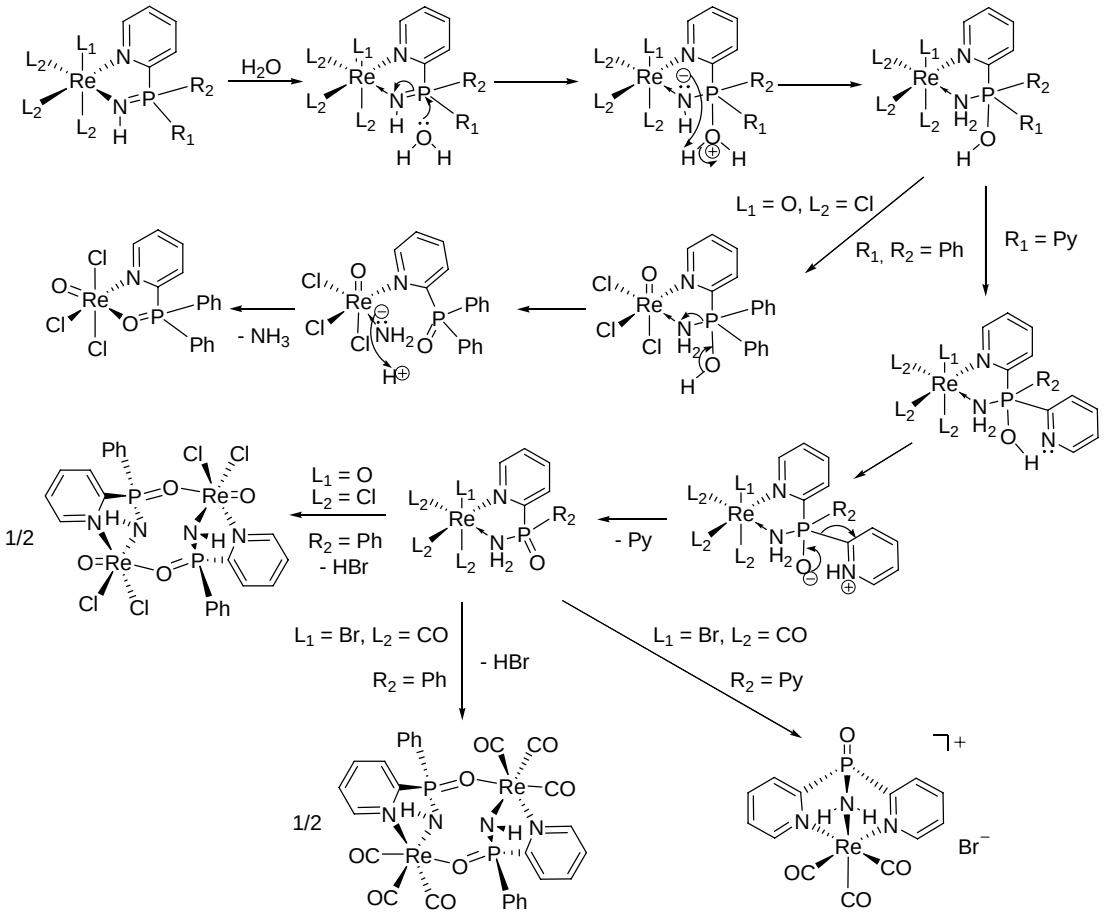


Abbildung 4.1: Reaktionsmechanismus der Bildung von [$ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-}O,N)$], [$ReOCl_2(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)]_2$, [$Re(CO)_3(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)]_2$ und [$Re(CO)_3\{OPPy_2NH_2\text{-}N,N',N''\}$]Br.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass es bei den Reaktionen von 2-Pyridylphosphaniminaten mit Technetium- und Rheniumkomplexen, sehr einfach zur Hydrolyse und in Folge dessen zur Bindungsspaltung kommen kann. Aus diesem Grund sind 2-Pyridylphosphaniminate nicht geeignet für die Entwicklung neuer Radiopharmaka.

Summary

In this thesis, the synthesis, characterization and structure elucidation of new technetium and rhenium complexes are discussed. The complexes are formed from reactions of carbonyl, oxo and nitrido complexes with 2-pyridylphosphines and trimethylsilylated phosphoraneiminates.

In general, technetium and rhenium compounds show similar reaction tendencies towards $PPhPy_2$, PPy_3 and PPh_2Py [14]. This means, complexes of technetium and rhenium with the metals in low oxidation states (*e.g.* M(I)-carbonyls) react in the same way, while the reaction pattern is different when the precursors have the metal in the oxidation states "+5" or "+6". Such a behaviour can be explained with the easier reduction of the technetium atom compared to the rhenium atom. Only a few products of technetium from reactions with carbonyl complexes were isolated in crystalline form.

It could be proved that $PPhPy_2$ and PPy_3 generally react with the complexes $(NEt_4)_2[MX_3(CO)_3]$ (M = Tc, Re; X = Cl, Br), under coordination of two pyridyl rings. The structures of the obtained complexes are isotypic. The *facial* configuration of the carbonyl ligands is maintained. The rest of the distorted octahedron is occupied by one halide and the nitrogen atoms of two pyridyl substituents. In this way the phosphine ligands coordinate under formation of five-membered rings. In no case, the coordination of $PPhPy_2$ or PPy_3 via P or via P,N was observed, what can be explained by the high tendency of $[M(CO)_3]^+$ centers to bind ligands with aromatic amines. A tripodal coordination of PPy_3 was also not observed. Even by the removal of the halides of

$(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ with $AgNO_3$ and subsequent reaction with PPy_3, only the complex $[Re(NO_3)(CO)_3(PPy_3\text{-}N,N')]$ was obtained. The coordination of the weakly donating NO_3^- ligand is preferred over the coordination of the third pyridyl ring.

The dimeric complex $(NBu_4)[Re_2O_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)]$ was obtained from the reaction of $(NBu_4)[ReOCl_4]$ with $PPhPy_2$. The phosphine coordinates in a tridentate fashion via the nitrogen atoms of the pyridyl substituents to one metal center and via phosphorus to the other one. The dimer is also bridged by an oxygen atom and generates in this way a $\{O{=}Re\text{-}O\text{-}Re{=}O\}^{4+}$ core. The remaining coordination positions are occupied by five chloro atoms. The presence of the chloro ligands make this compound interesting as starting material for further ligand exchange reactions. The reduction capability of the phosphine was observed in the reaction of $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ with $PPhPy_2$. Here, the rhenium complex $[ReCl_3(PPh_3)(OPPhPy_2\text{-}O,N)]$ was obtained.

Although there exist some rare examples of phosphoraneiminato complexes of rhenium, which were synthesized by reactions of trimethylsilylated phosphoraneiminates with rhenium compounds [93-98], it was not possible to isolate phosphoraneiminato complexes with the ligand systems under study. Instead, phosphoraneimine complexes were isolated.

The complex $[TcNCl(P(Ph_2)CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]$ was obtained from the reaction of $(NBu_4)[TcNCl_4]$ with $Me_3SiNP(Ph_2)CH_2PPh_2$. It is isotypic with the complex $[ReNCl(P(Ph_2)CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]$ [5]. The coordination sphere of the technetium atom is a distorted octahedron with two *cis* coordinated phosphoraneimine ligands, each of them forming a five-membered ring. A chloro ligand coordinates *trans* to the nitrido ligand. The bond lengths and angles are in agreement with those in the analogous rhenium complex.

2-Pyridylphosphoraneiminates display a more complex coordination chemistry. Only from reactions of $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ with $Me_3SiNPPh_2Py$ and $Me_3SiNPPhPy_2$, phosphoraneimine complexes with intact phosphoraneimines were isolated. The rhenium complexes $[ReBr(CO)_3(PyPh_2PNH\text{-}N,N')]$ and $[ReBr(CO)_3(Py_2PhPNH\text{-}N,N')]$ possess a distorted octahedral structure, where the carbonyl ligands are facially coordinated. The coordination sphere is completed by a bromo ligand and a chelating ligand, which coordinates via the nitrogen atoms of the imine and a pyridyl ring. Here, the

bonding of the imine is preferred over the coordination of the second pyridyl ring. It was confirmed, that phosphoraneiminates react with carbonyl complexes of rhenium only in presence of traces of water or other proton sources (*e.g.* solvents). The course of the reactions depends strongly on the reaction conditions. The presence of water avoids the formation of defined phosphoraneimine or phosphoraneiminato complexes from reactions of the ligands with oxo or nitrido technetium and rhenium precursors. From such reactions some products were isolated, which resulted from the coordination of fragments of a hydrolytic P-C-bond cleavage of the phosphoraneiminates.

In some reactions of 2-pyridylphosphoraneiminates with oxo and carbonyl complexes of rhenium, abstraction of ammonia or a pyridyl ring was observed after coordination of one pyridyl ring at the metal. The cleavage of a phosphorus-phenyl bond was never observed. The cleavage trend decreases in the order: pyridyl ring > ammonia > phenyl ring.

The P-C-bond cleavage is most probably a result of the electron-withdrawing effect of the pyridyl rings. In that way the stability of the 2-pyridylphosphoraneiminates depends on the number of pyridyl substituents. The reaction of $Me_3SiNPPh_2Py$ with an equivalent amount of $(NBu_4)[ReOCl_4]$ gave in good yields the complex $[ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-}O,N)]$, which results from the hydrolysis of the phosphoraneiminate and release of ammonia. The $^{31}P\{^1H\}$-NMR spectrum of the inert mother liquor displays the formation of a phosphoraneiminato or phosphoraneimine complex, which could not be isolated. The formation of $[ReBr(CO)_3(PyPh_2PNH\text{-}N,N')]$ from the reaction of $Me_3SiNPPh_2Py$ with $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ show also that the coordination of a pyridyl ring at the rhenium atom avoids the cleavage of the bond to a coordinated pyridyl substituent.

$Me_3SiNPPhPy_2$ reacts with $(NBu_4)[ReOCl_4]$ by formation of the dimer $[\{ReOCl_2(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)\}_2]$. The rhenium atoms are bridged by two $\{OPPhPyNH\}^-$ units. The equatorial coordination positions are occupied by each two *cis* coordinated chloro ligands, a pyridyl ring and the nitrogen function of the $\{OPPhPyNH\}^-$ unit. The *trans* position to the oxo ligand is occupied by the oxygen atom of the adjacent $\{OPPhPyNH\}^-$ unit. $^{31}P\{^1H\}$-NMR spectrum of the mother liquor displays the formation of a phosphoraneimine complex. From the reaction of $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ with $Me_3SiNPPhPy_2$, the corresponding phosphoraneimine complex $[ReBr(CO)_3(Py_2Ph\text{-}$

PNH-N,N')] as well as the product from a P-C-bond cleavage [{$Re(CO)_3$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$] were isolated. The last one is isotypic with [{$ReOCl_2$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$].

Reactions of $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ with $Me_3SiNPPy_3$ produce only the product of the P-C-bond cleavage [$Re(CO)_3${$Py_2P(O)NH_2$-N,N',N''}]Br in good yields. The {$OPPy_2NH_2$} unit coordinates tripodal at the rhenium atom. Concluding, it can be summarized that P-C-bond cleavage reactions were observed for Re(I) as well as for Re(V) compounds. This suggests a mechanism (Figure 5.1), in which initially a chelate is formed with the coordination of nitrogen atoms of the pyridyl ring and the iminato unit. With traces of water, an imine complex will be formed. The nucleophilic attack of a water molecule to the phosphorus atom forms a pentacoordinate intermediate. When

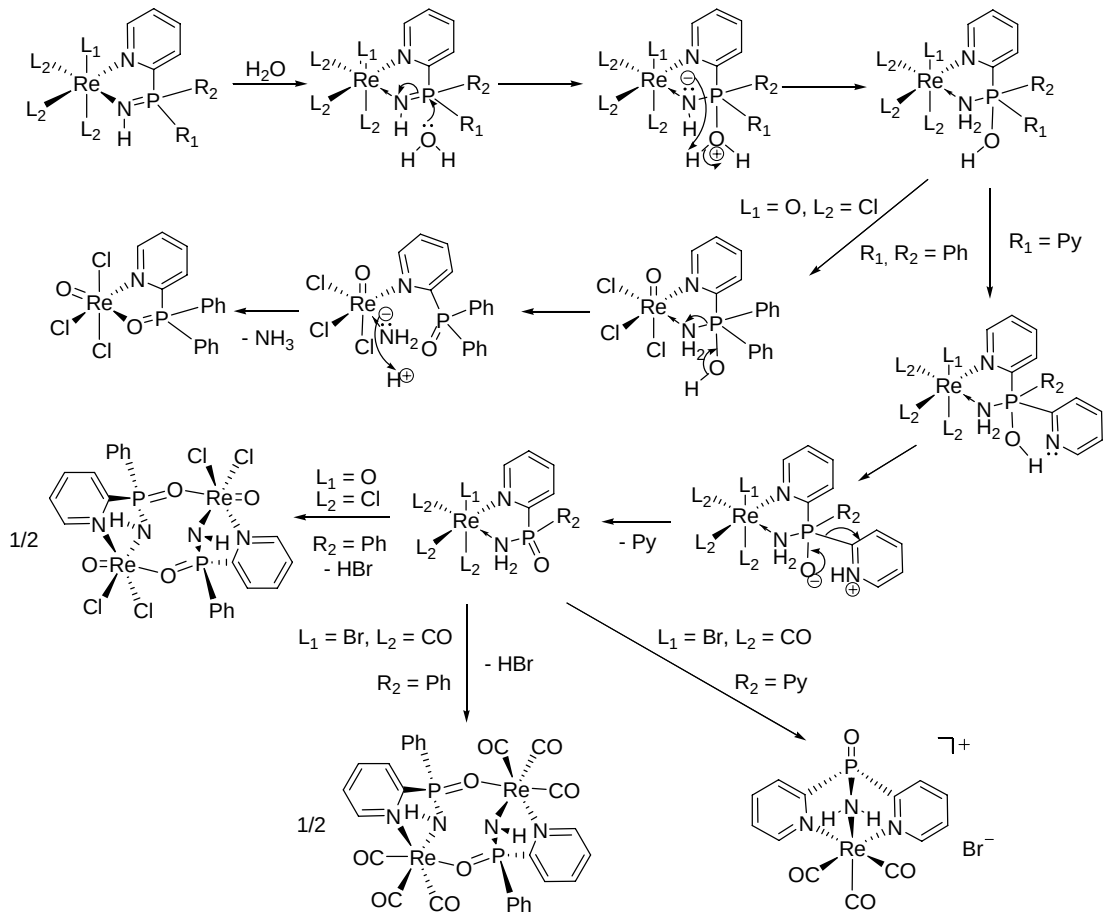


Figure 5.1: Reaction mechanism of the formation of [$ReOCl_3(OPPh_2Py$-O,N)], [$ReOCl_2$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)]$_2$, [$Re(CO)_3$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)]$_2$ and [$Re(CO)_3${$OPPy_2NH_2$-N,N',N''}]Br.

there is no uncoordinated pyridyl substituent, the cleavage of NH_3 and the formation of phosphine oxide occur. With at least one uncoordinated pyridyl ring present in this intermediate, the cleavage of this pyridyl ring is observed, and phosphinic acid amid is formed.

The present work shows, that in reactions of 2-pyridylphosphoraneiminates with technetium and rhenium complexes, the products could be easily hydrolyzed followed by P-C-bond cleavage. Therefore, 2-pyridylphosphoraneiminates are not suitable for the development of new radiopharmaceuticals.

Resumen

En la presente tesis se discuten la síntesis y la caracterización de nuevos compuestos de tecnecio y renio, obtenidos de las reacciones de complejos carbonilos, oxos y nitridos con 2-piridilfosfinas y fosfiniminas trimetilsililadas.

Los compuestos de tecnecio y renio muestran, en general, una tendencia de reacción similar frente a $PPhPy_2$, PPy_3 y PPh_2Py [14]. Los complejos de tecnecio y renio con el metal en bajo estado de oxidación (p. ej. compuestos carbonilos) reaccionan igual, mientras que el patrón de reacción es diferente cuando los materiales de partida tienen el metal en estado de oxidación "+5" ó "+6". Dicho comportamiento radica en que los compuestos de tecnecio se reducen más fácilmente que los compuestos de renio. Pocos complejos de tecnecio pudieron ser aislados en forma cristalina de tales reacciones.

Se observó que generalmente $PPhPy_2$ y PPy_3 reaccionan con los complejos $(NEt_4)_2[MX_3(CO)_3]$ (M = Tc, Re; X = Cl, Br) mediante la coordinación de dos anillos piridilo. Las estructuras de los complejos obtenidos son isotípicas. En ellas se mantiene la disposición *facial* de los ligandos carbonilos. Las posiciones restantes del octaedro distorsionado son ocupadas por un halogenuro y por los átomos de nitrógeno de los sustituyentes piridilo. De esta manera, la fosfina coordina formando un anillo de cinco miembros. En ningún caso se observó la coordinación via P o via P,N de $PPhPy_2$ o PPy_3, lo que puede ser debido a la gran tendencia que tienen los centros $[M(CO)_3]^+$ a unirse con aminas aromáticas. No pudo ser observada una coordinación tripodal de

PPy_3. Aun cuando fueron extraídos los ligandos bromo del compuesto $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ con $AgNO_3$, previo a la adición de PPy_3, se obtuvo solamente el complejo $[Re(NO_3)(CO)_3(PPy_3\text{-}N,N')]$, prefiriéndose la coordinación del ligando nitrato (dador débil) por encima de la coordinación del tercer anillo piridilo.

Se llevó a cabo la reacción de $(NBu_4)[ReOCl_4]$ con $PPhPy_2$ de donde se obtuvo el complejo dimérico $(NBu_4)[Re_2O_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)]$. En este compuesto la fosfina coordina de forma tridentada mediante la unión de los átomos de nitrógeno de los anillos piridilo a uno de los metales y del fósforo al otro. El dímero está también puenteado a través de un oxígeno formando un centro $\{O{=}Re\text{-}O\text{-}Re{=}O\}^{4+}$. Las posiciones de coordinación restantes son ocupadas por cinco ligandos cloro. La presencia de los ligandos cloro hacen de este compuesto un material de partida interesante para otras reacciones de intercambio de ligando. Se observó la capacidad de reducción de las fosfinas en la reacción de $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ con $PPhPy_2$. De esta reacción se obtuvo el complejo $[ReCl_3(PPh_3)(OPPhPy_2\text{-}O,N)]$.

A pesar de que existen reportados algunos ejemplos de complejos fosfiniminato de renio, obtenidos a partir de reacciones de fosfiniminas trimetilsililadas con compuestos de renio [93-98], no fue posible aislar complejos fosfiniminato con el sistema de ligandos aquí utilizado. En su lugar se obtuvieron complejos fosfinimino.

El complejo $[TcNCl(P(Ph_2)CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]$ fue obtenido de la reacción de $(NBu_4)[TcNCl_4]$ con $Me_3SiNP(Ph_2)CH_2PPh_2$. Tal compuesto es isotípico con el compuesto $[ReNCl(P(Ph_2)CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]$ [5]. La esfera de coordinación del átomo de tecnecio es un octaedro distorsionado con dos ligandos fosfiniminos coordinados en disposición *cis*, formando cada uno de ellos un anillo de cinco miembros. El ligando cloro coordina *trans* al ligando nitrido. Los ángulos y longitudes de enlace concuerdan con los relativos al compuesto análogo de renio.

Las 2-piridilfosfiniminas muestran una química de coordinación más compleja. De las reacciones llevadas a cabo con $Me_3SiNPPh_2Py$ y $Me_3SiNPPhPy_2$, sólamente de aquellas realizadas con el material de partida $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ se lograron aislar complejos fosfinimino. Los complejos de renio $[ReBr(CO)_3(PyPh_2PNH\text{-}N,N')]$ y $[ReBr(CO)_3(Py_2PhPNH\text{-}N,N')]$ poseen una estructura octaédrica distorsionada, donde los ligandos carbonilos están coordinados en disposición *facial*. La esfera de coor-

dinación se completa con un ligando bromo y un quelato, formado por la coordinación de los átomos de nitrógeno tanto del imino como de un anillo piridilo. En este caso, la unión del imino es preferida a la coordinación del segundo anillo piridilo. Se confirmó que las fosfiniminas reaccionan con complejos carbonilos de renio sólo en presencia de trazas de agua u otras fuentes de protones (p. ej. algunos disolventes). La evolución de las reacciones depende fuertemente de las condiciones de reacción. La presencia de agua, por otro lado, evita la formación de complejos fosfinimino o fosfiniminato de las reacciones de los ligandos con precursores oxo o nitrido de tecnecio y renio. De tales reacciones se pudieron aislar algunos productos, que resultaron de la coordinación de fragmentos, generados por la ruptura hidrolítica de enlaces P-C de las fosfiniminas.

En algunas reacciones de 2-piridilfosfiniminas con complejos oxo y carbonilo de renio, se observó el desprendimiento de amoníaco o de un anillo piridilo, después de la coordinación de uno de los anillos piridilo al metal. La ruptura fósforo-fenilo nunca fue observada. La tendencia a la ruptura decrece en el orden de: anillo piridilo > amoníaco > anillo fenilo.

La ruptura del enlace P-C muy probablemente se debe al efecto electroaceptor del anillo piridilo. En este sentido, la estabilidad de las 2-piridilfosfiniminas depende del número de sustituyentes piridilo. La reacción de $Me_3SiNPPh_2Py$ con una cantidad equivalente de $(NBu_4)[ReOCl_4]$ produce, con buen rendimiento, el complejo $[ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-}O,N)]$, que resulta de la hidrólisis de la fosfinimina con el subsecuente desprendimiento de amoníaco. El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de la solución madre muestra la formación de un complejo fosfiniminato o fosfinimino, el cual no fue posible aislar. La formación de $[ReBr(CO)_3(PyPh_2PNH\text{-}N,N')]$ de la reacción de $Me_3SiNPPh_2Py$ con $(NEt_4)_2[ReBr(CO)_3]$, muestra también que la coordinación del anillo piridilo al renio evita la ruptura del enlace P-C de dicho sustituyente piridilo.

$Me_3SiNPPhPy_2$ reacciona con $(NBu_4)[ReOCl_4]$ formando el dímero $[\{ReOCl_2(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)\}_2]$. Los átomos de renio están puenteados por dos unidades $\{OPPhPyNH\}^-$. Las posiciones de coordinación ecuatoriales, de cada uno de los centros metálicos, son ocupados por dos ligandos cloro coordinados en disposición *cis*. La posición *trans* al ligando oxo es ocupada por el oxígeno de la unidad $\{OPPhPyNH\}^-$ adyacente. El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de la solución madre muestra la formación de un complejo fosfinimino. De la reacción de

$(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ con $Me_3SiNPPhPy_2$ se obtuvieron tanto el complejo fosfinimino correspondiente $[ReBr(CO)_3(Py_2PhPNH\text{-}N,N')]$, así como el producto de una ruptura de enlace P-C, el complejo $[\{Re(CO)_3(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)\}_2]$. Este último es isotípico con $[\{ReOCl_2(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)\}_2]$.

Las reacciones de $(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ con $Me_3SiNPPy_3$ generan sólamente el producto de la ruptura de enlace P-C, $[Re(CO)_3\{Py_2P(O)NH_2\text{-}N,N',N''\}]Br$, con buenos rendimientos. La unidad $\{OPPy_2NH_2\}$ coordina en forma tripodal al átomo de renio. En suma, la ruptura del enlace P-C fue observada en reacciones tanto con complejos de Re(I) así como de Re(V). Estos resultados sugieren el mecanismo de reacción mostrado en la figura 6.1, el cual muestra inicialmente la formación de un quelato mediante la coordinación de los átomos de nitrógeno de un anillo piridilo y de

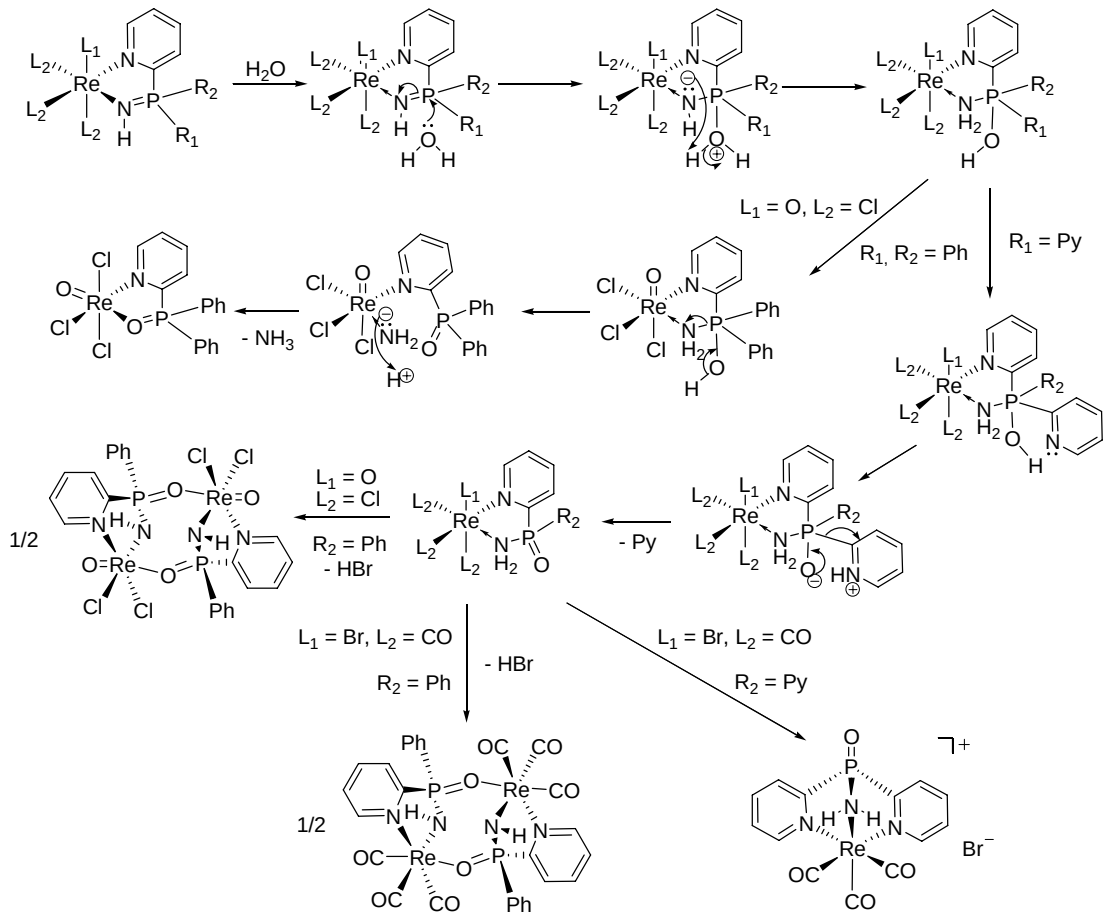


Figure 6.1: Mecanismo de reacción en la formación de $[ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-}O,N)]$, $[ReOCl_2(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)]_2$, $[Re(CO)_3(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)]_2$ y $[Re(CO)_3\{OPPy_2NH_2\text{-}N,N',N''\}]Br$.

la unidad iminato. El complejo imino se forma con trazas de agua. El ataque nucleofílico de una molécula de agua al átomo de fósforo forma un intermediario pentacoordinado. En ausencia de un sustituyente piridilo no coordinado, ocurre el desprendimiento de amoníaco y la formación de óxido de fosfina. Con al menos un anillo piridilo no coordinado presente en este intermediario, se observa el desprendimiento de dicho anillo piridilo y se forma ácido de fosfinamida.

Este estudio muestra que, en reacciones de 2-piridilfosfiniminas con complejos de tecnecio y renio; se obtienen productos que pueden ser fácilmente hidrolizados seguido por la ruptura de un enlace P-C. Se concluye así, que las 2-piridilfosfiniminas no son adecuadas para el desarrollo de nuevos radiofármacos.

Kristallographischer Anhang

A Technetiumkomplexe

Tabelle A - 1 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[TcCl(CO)_3(Py_2PhP\text{-}N,N')]$.

Summenformel	$C_{19}\ H_{13}\ Cl\ N_2\ O_3\ P\ Tc$	
M (g/mol)	481.73	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Strahlung	MoKα	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 9.547(1) Å	α = 102.53(1)°.
	b = 9.645(1) Å	β = 100.88(1)°.
	c = 10.687(1) Å	γ = 98.62(1)°.
Volumen	924.5(2) $Å^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.731 g/cm^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	1.035 mm^{-1}	
F(000)	480	
Kristallbeschreibung	farblose Nadel	
Kristallgröße	0.24 x 0.13 x 0.05 mm^3	
Theta-Bereich	2.21 - 26.73°	
Indizes	$-12 \le h \le 12$, $-11 \le k \le 12$, $-10 \le l \le 13$	
Zahl der gemessenen Reflexe	7656	
Zahl der unabhängigen Reflexe	3848 [R(int) = 0.0702]	
Absorptionskorrektur	Keine	
Messmethode	Rotationsmethode	
Zersetzung	0.1 %	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	244	
Goof	0.825	
R_1 / wR_2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0658	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	R1 = 0.0502, wR2 = 0.0890	
Restelektronendichte	0.434 und -1.027 $e.Å^{-3}$	
Diffraktometer	IPDS, STOE	

Tabelle A - 2 Atomkoordinaten ($x10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) von $[TcCl(CO)_3(Py_2PhP\text{-}N,N')]$.

	x	y	z	U(eq)
Tc	3312(1)	1505(1)	1855(1)	22(1)
Cl	2993(1)	1258(1)	4070(1)	34(1)
O(10)	3429(3)	1397(3)	-997(3)	37(1)
C(10)	3440(4)	1536(4)	104(4)	28(1)
C(20)	3067(4)	-542(4)	1201(4)	27(1)
O(20)	2904(3)	-1765(3)	773(3)	41(1)
C(30)	1258(4)	1325(4)	1330(4)	31(1)
O(30)	16(3)	1245(3)	1067(3)	42(1)
P	5878(1)	4089(1)	1413(1)	24(1)
C(1)	4640(4)	4848(4)	2375(4)	25(1)
N(2)	3631(3)	3883(3)	2649(3)	26(1)
C(3)	2680(4)	4404(4)	3315(4)	33(1)
C(4)	2636(4)	5846(4)	3687(5)	37(1)
C(5)	3611(4)	6821(4)	3342(4)	34(1)
C(6)	4613(4)	6322(4)	2684(4)	30(1)
C(11)	6624(4)	2924(4)	2423(4)	24(1)
N(12)	5677(3)	1877(3)	2652(3)	23(1)
C(13)	6209(4)	987(4)	3352(4)	28(1)
C(14)	7674(4)	1056(4)	3793(4)	32(1)
C(15)	8643(4)	2077(4)	3500(4)	32(1)
C(16)	8130(4)	3036(4)	2835(4)	30(1)
C(21)	7452(4)	5572(4)	1793(4)	26(1)
C(22)	7987(4)	6572(4)	3016(4)	30(1)
C(23)	9204(4)	7640(4)	3209(5)	36(1)
C(24)	9929(4)	7697(5)	2213(5)	40(1)
C(25)	9447(4)	6683(5)	1017(5)	37(1)
C(26)	8191(4)	5639(4)	798(4)	30(1)

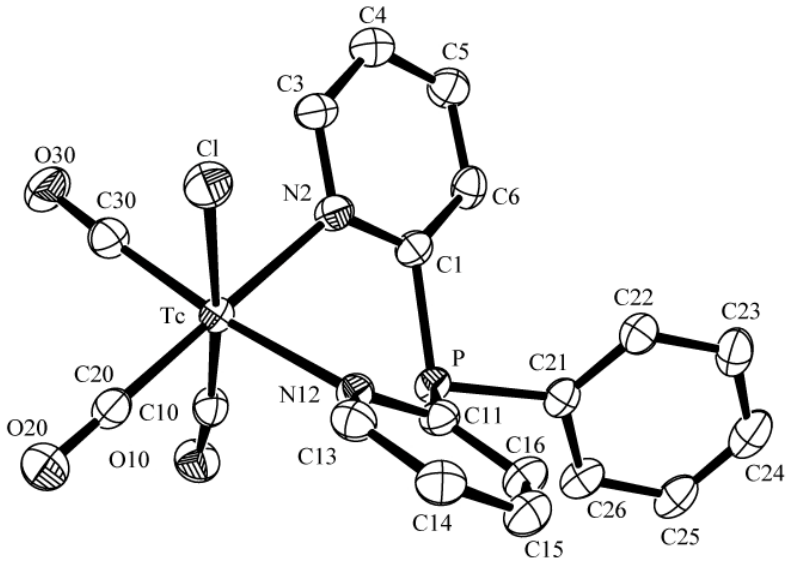


Abbildung A - 1 Ellipsoiddarstellung von [TcCl(CO)$_3$(Py$_2$PhP-N,N')]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. [49]

Tabelle A - 3 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[TcCl(CO)_3(Py_3P\text{-}N,N')]$.

Summenformel	$C_{18}H_{12}ClN_3O_3PTc$	
M (g/mol)	482.73	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Strahlung	MoKα	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe*	$Pna2_1$	
Elementarzelle	a = 22.395(2) Å	α = 90°.
	b = 10.649(1) Å	β = 90°.
	c = 16.022(1) Å	γ = 90°.
Volumen	3820.9(5) $Å^3$	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.678 g/cm^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	1.001 mm^{-1}	
F(000)	1920	
Kristallbeschreibung	farblose Nadel	
Kristallgröße	0.35 x 0.02 x 0.02 mm^3	
Theta-Bereich	2.64 - 29.24°	
Indizes	$-30 \le h \le 23$, $-14 \le k \le 14$, $-18 \le l \le 21$	
Zahl der gemessenen Reflexe	17115	
Zahl der unabhängigen Reflexe	9084 [R(int) = 0.0398]	
Absorptionskorrektur	Keine	
Messmethode	Rotationsmethode	
Zersetzung	0.1 %	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	488	
Goof	0.932	
R_1 / wR_2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0478, wR2 = 0.1152	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	R1 = 0.0663, wR2 = 0.1297	
Flack Parameter	0.56(5)	
Restelektronendichte	0.681 und -1.126 $e.Å^{-3}$	
Diffraktometer	IPDS, STOE	

* Versuche, die Strukturverfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pnma durchzuführen, führten nicht zum Erfolg.

Tabelle A - 4 Atomkoordinaten ($x10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) von $[TcCl(CO)_3(Py_3P\text{-}N,N')]$.

	x	y	z	U(eq)
Tc(1)	-4727(1)	-2707(1)	-8657(1)	32(1)
Cl(1)	-3796(1)	-2454(1)	-7831(2)	39(1)
C(10)	-5398(3)	-2906(7)	-9356(5)	44(1)
O(10)	-5776(3)	-3017(6)	-9857(4)	60(1)
C(20)	-4456(3)	-1473(6)	-9439(5)	47(2)
O(20)	-4290(3)	-734(5)	-9891(4)	75(2)
C(30)	-4316(3)	-3971(6)	-9304(5)	42(2)
O(30)	-4050(3)	-4681(5)	-9664(4)	58(1)
P(1)	-6090(1)	-2797(2)	-7695(1)	35(1)
C(1)	-5569(3)	-4015(4)	-7319(5)	34(1)
N(2)	-5014(2)	-4022(4)	-7664(3)	31(1)
C(3)	-4626(3)	-4896(5)	-7403(5)	40(1)
C(4)	-4768(3)	-5788(5)	-6813(4)	44(1)
C(5)	-5337(3)	-5815(5)	-6495(4)	47(2)
C(6)	-5740(3)	-4922(5)	-6749(4)	42(2)
C(11)	-5655(3)	-1368(5)	-7469(4)	35(1)
N(12)	-5115(2)	-1261(4)	-7835(4)	34(1)
C(13)	-4798(3)	-218(5)	-7706(4)	42(2)
C(14)	-5009(3)	776(5)	-7235(5)	49(2)
C(15)	-5568(4)	683(5)	-6890(4)	48(2)
C(16)	-5894(3)	-396(5)	-7007(4)	41(1)
C(21)	-6619(3)	-2763(5)	-6816(5)	35(1)
N(22)	-6405(4)	-2658(5)	-6039(6)	43(2)
C(23)	-6800(4)	-2631(6)	-5401(6)	42(2)
C(24)	-7401(4)	-2697(6)	-5529(7)	46(2)
C(25)	-7621(4)	-2800(7)	-6322(7)	54(2)
C(26)	-7222(3)	-2840(6)	-6982(5)	44(2)
Tc(2)	-7212(1)	-2512(1)	-2317(1)	35(1)
Cl(2)	-6279(1)	-2637(1)	-3149(1)	38(1)
C(40)	-7891(4)	-2394(6)	-1587(6)	48(2)
O(40)	-8257(3)	-2352(6)	-1100(5)	69(2)
C(50)	-6916(4)	-3840(7)	-1639(5)	48(2)
O(50)	-6740(3)	-4667(5)	-1242(4)	68(2)

C(60)	-6821(4)	-1321(7)	-1607(5)	52(2)
O(60)	-6579(3)	-627(6)	-1182(5)	77(2)
P(2)	-8573(1)	-2311(1)	-3282(1)	38(1)
C(31)	-8039(3)	-1107(5)	-3619(5)	39(1)
N(32)	-7499(2)	-1098(4)	-3231(4)	36(1)
C(33)	-7108(3)	-200(5)	-3467(5)	45(2)
C(34)	-7231(3)	714(5)	-4043(5)	50(2)
C(35)	-7788(4)	728(5)	-4410(5)	55(2)
C(36)	-8197(3)	-182(5)	-4191(4)	44(2)
C(41)	-8157(3)	-3742(5)	-3542(5)	33(1)
N(42)	-7600(3)	-3860(4)	-3203(4)	35(1)
C(43)	-7288(3)	-4890(5)	-3405(5)	45(2)
C(44)	-7500(3)	-5851(6)	-3884(5)	54(2)
C(45)	-8079(3)	-5762(6)	-4191(5)	49(2)
C(46)	-8401(3)	-4698(6)	-4014(4)	42(1)
C(51)	-9101(3)	-2292(6)	-4163(5)	39(2)
N(52)	-8884(3)	-2424(4)	-4944(6)	40(2)
C(53)	-9274(5)	-2467(6)	-5552(8)	49(2)
C(54)	-9881(5)	-2417(6)	-5459(8)	51(2)
C(55)	-10115(4)	-2275(7)	-4634(6)	51(2)
C(56)	-9701(3)	-2215(6)	-3991(6)	46(2)

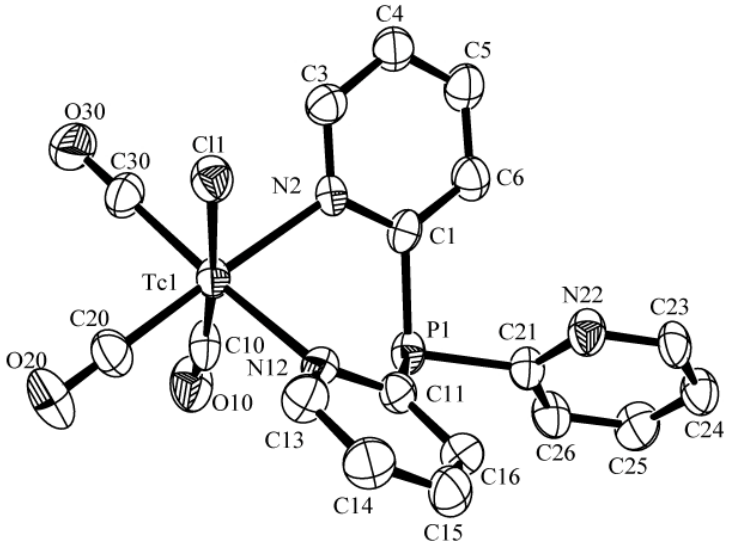


Abbildung A - 2 Ellipsoiddarstellung von [$TcCl(CO)_3(Py_3P$-N,N')]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. [49]

Tabelle A - 5 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[TcNCl(P(Ph_2)CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]Cl \cdot 2\ CH_3CN$.

Summenformel	$C_{54}\ H_{52}\ Cl_2\ N_5\ P_4\ Tc$	
M (g/mol)	1063.79	
Messtemperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Strahlung	MoKα	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Elementarzelle	a = 12.487(3) Å	α = 90°.
	b = 17.115(4) Å	β = 98.36(1)°.
	c = 25.060(7) Å	γ = 90°.
Volumen	5299(2) $Å^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.333 g/cm^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	0.533 mm^{-1}	
F(000)	2192	
Kristallbeschreibung	gelbe Platte	
Kristallgröße	0.21 x 0.2 x 0.09 mm^3	
Theta-Bereich	1.45 - 27.56°	
Indizes	$-16 \le h \le 11$, $-18 \le k \le 22$, $-32 \le l \le 32$	
Zahl der gemessenen Reflexe	31775	
Zahl der unabhängigen Reflexe	12184 [R(int) = 0.0726]	
Absorptionskorrektur	Keine	
Messmethode	ω-scans	
Zersetzung	0.1 %	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	597	
Goof	0.869	
R_1 / wR_2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0843	
R1 /wR2 (alle Reflexe)	R1 = 0.0997, wR2 = 0.1110	
Restelektronendichte	0.518 und -0.492 $e.Å^{-3}$	
Diffraktometer	CCD, Bruker SMART	

Tabelle A - 6 Atomkoordinaten ($x10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) von $[TcNCl(P(Ph_2)CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]Cl \cdot 2\ CH_3CN$.

	x	y	z	U(eq)
Tc	7986(1)	1353(1)	6178(1)	18(1)
N(10)	9298(2)	1369(2)	6272(1)	25(1)
N(2)	7561(2)	1611(2)	6941(1)	24(1)
N(1)	7496(2)	2512(2)	6002(1)	22(1)
Cl(1)	5881(1)	952(1)	5879(1)	28(1)
P(1)	6898(1)	2848(1)	5448(1)	20(1)
C(1)	7591(3)	3658(2)	5188(1)	21(1)
C(2)	7645(3)	3774(2)	4643(2)	33(1)
C(3)	8183(3)	4423(3)	4482(2)	40(1)
C(4)	8654(3)	4944(3)	4855(2)	39(1)
C(5)	8607(3)	4839(2)	5393(2)	40(1)
C(6)	8077(3)	4196(2)	5562(2)	31(1)
C(11)	5560(3)	3207(2)	5503(1)	22(1)
C(12)	5059(3)	3784(2)	5165(2)	25(1)
C(13)	4032(3)	4043(2)	5224(2)	33(1)
C(14)	3502(3)	3728(2)	5619(2)	37(1)
C(15)	3993(3)	3152(2)	5952(2)	40(1)
C(16)	5023(3)	2889(2)	5899(2)	32(1)
C(10)	6800(3)	2045(2)	4974(1)	20(1)
P(2)	7919(1)	1367(1)	5209(1)	18(1)
C(21)	9076(3)	1864(2)	4982(2)	23(1)
C(22)	9334(3)	1729(2)	4468(2)	33(1)
C(23)	10205(4)	2112(3)	4299(2)	45(1)
C(24)	10799(4)	2644(3)	4638(2)	47(1)
C(25)	10535(3)	2796(2)	5141(2)	36(1)
C(26)	9682(3)	2402(2)	5314(2)	25(1)
C(31)	7708(3)	517(2)	4782(1)	21(1)
C(32)	8518(3)	-47(2)	4852(2)	30(1)
C(33)	8428(4)	-724(2)	4546(2)	39(1)
C(34)	7514(4)	-848(2)	4176(2)	38(1)
C(35)	6690(3)	-306(2)	4113(2)	33(1)
C(36)	6784(3)	376(2)	4413(2)	28(1)

P(11)	7296(1)	990(1)	7375(1)	22(1)
C(41)	6089(3)	1195(2)	7668(2)	28(1)
C(42)	5537(4)	597(2)	7895(2)	43(1)
C(43)	4628(4)	777(3)	8124(2)	58(2)
C(44)	4254(4)	1537(3)	8122(2)	65(2)
C(45)	4784(4)	2123(3)	7892(2)	57(2)
C(46)	5698(4)	1954(2)	7663(2)	39(1)
C(51)	8387(3)	867(2)	7924(1)	25(1)
C(52)	9367(3)	1223(2)	7888(2)	41(1)
C(53)	10261(4)	1089(3)	8282(2)	53(1)
C(54)	10171(4)	584(3)	8698(2)	49(1)
C(55)	9204(4)	234(3)	8738(2)	48(1)
C(56)	8305(4)	376(2)	8359(2)	37(1)
C(20)	7080(3)	77(2)	7024(1)	21(1)
P(21)	7960(1)	-5(1)	6499(1)	19(1)
C(61)	9271(3)	-336(2)	6844(1)	20(1)
C(62)	9426(3)	-656(2)	7363(2)	32(1)
C(63)	10452(4)	-858(3)	7607(2)	43(1)
C(64)	11337(4)	-759(3)	7343(2)	46(1)
C(65)	11190(3)	-469(3)	6825(2)	44(1)
C(66)	10167(3)	-252(2)	6575(2)	30(1)
C(71)	7378(3)	-882(2)	6151(1)	21(1)
C(72)	7481(3)	-1598(2)	6421(2)	33(1)
C(73)	6989(4)	-2258(2)	6179(2)	39(1)
C(74)	6397(3)	-2216(3)	5669(2)	39(1)
C(75)	6300(3)	-1512(2)	5398(2)	32(1)
C(76)	6783(3)	-846(2)	5641(2)	26(1)
Cl(2)	3074(1)	1492(1)	2099(1)	37(1)
N(3)	6357(5)	1056(3)	1394(2)	93(2)
C(81)	6119(4)	1573(4)	1626(2)	63(2)
C(82)	5786(5)	2254(3)	1919(2)	79(2)
N(4)	6827(4)	2225(3)	3509(2)	63(1)
C(83)	5263(4)	1253(3)	3223(2)	74(2)
C(84)	6151(4)	1801(3)	3382(2)	50(1)

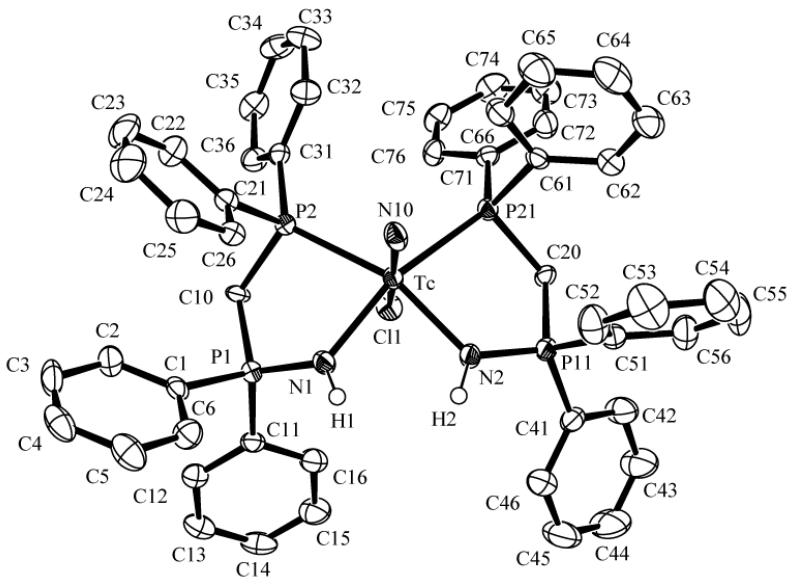


Abbildung A - 3 Ellipsoiddarstellung des $[TcNCl(P(Ph_2)CH_2P(Ph_2)NH\text{-}P,N)_2]^+$-Kations. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. [49]

B Rheniumkomplexe

Tabelle B - 1 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[ReBr(CO)_3(Py_2PhP\text{-}N,N')]$.

Summenformel	$C_{19}\ H_{13}\ Br\ N_2\ O_3\ P\ Re$	
M (g/mol)	614.39	
Messtemperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Strahlung	MoKα	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Elementarzelle	a = 14.363(3) Å	α = 90°.
	b = 12.596(4) Å	β = 90.25(2)°.
	c = 20.798(4) Å	γ = 90°.
Volumen	3763.0(15) $Å^3$	
Z	8	
Berechnete Dichte	2.169 g/cm^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	8.690 mm^{-1}	
F(000)	2320	
Kristallbeschreibung	gelber Block	
Kristallgröße	0.3 x 0.06 x 0.04 mm^3	
Theta-Bereich	3.23 to 26.99°	
Indizes	$-1 \le h \le 18$, $0 \le k \le 16$, $-26 \le l \le 26$	
Zahl der gemessenen Reflexe	4573	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4082 [R(int) = 0.0459]	
Absorptionskorrektur	semiempirisch (ψ-scans)	
T_{max}, T_{min}	0.9781, 0.7080	
Messmethode	ω-scans	
Zersetzung	4 %	
Programm zur Strukturlösung	SIR-92	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	244	
Goof	1.045	
R_1 / wR_2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0513, wR2 = 0.1013	
R_1 /wR_2 (alle Reflexe)	R1 = 0.1067, wR2 = 0.1157	
Restelektronendichte	1.722 und -1.284 $e.Å^{-3}$	
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius	

Tabelle B - 2 Atomkoordinaten ($x10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) von [$ReBr(CO)_3(Py_2PhP$-N,N')].

	x	y	z	U(eq)
Re	3448(1)	5598(1)	906(1)	27(1)
Br	3409(1)	6526(1)	2041(1)	40(1)
C(10)	3487(8)	5035(10)	60(5)	36(3)
O(10)	3543(6)	4818(7)	-477(4)	48(2)
C(20)	2493(8)	6563(10)	650(5)	34(3)
O(20)	1904(6)	7126(8)	529(4)	54(2)
C(30)	4355(8)	6573(9)	586(5)	34(3)
O(30)	4866(6)	7167(7)	382(4)	48(2)
P	3451(2)	2914(2)	730(1)	32(1)
C(1)	4415(7)	3421(9)	1240(5)	31(2)
N(2)	4469(6)	4485(7)	1324(4)	27(2)
C(3)	5190(7)	4859(9)	1662(5)	31(2)
C(4)	5885(8)	4216(9)	1916(6)	37(3)
C(5)	5856(8)	3171(11)	1801(6)	44(3)
C(6)	5115(8)	2737(10)	1469(6)	39(3)
C(11)	2433(7)	3383(10)	1172(5)	33(3)
N(12)	2409(6)	4458(8)	1291(4)	32(2)
C(13)	1642(8)	4865(9)	1570(5)	35(3)
C(14)	893(8)	4269(11)	1732(6)	47(3)
C(15)	902(9)	3179(11)	1596(6)	45(3)
C(16)	1681(8)	2760(10)	1318(6)	39(3)
C(21)	3495(8)	1503(8)	926(5)	28(2)
C(22)	3791(8)	834(10)	423(6)	41(3)
C(23)	3865(9)	-240(11)	498(8)	56(4)
C(24)	3631(9)	-670(12)	1082(7)	55(4)
C(25)	3338(9)	-38(11)	1584(7)	48(3)
C(26)	3295(8)	1054(10)	1502(6)	41(3)

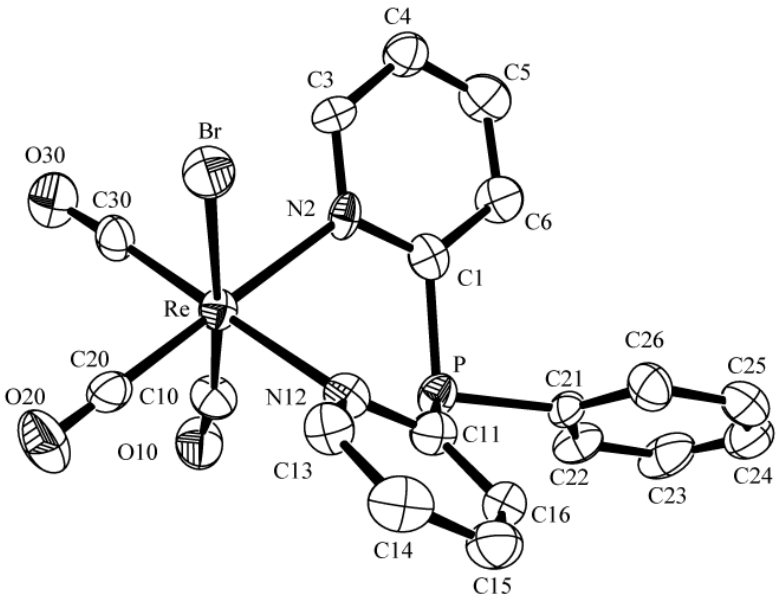


Abbildung B - 1 Ellipsoiddarstellung von [ReBr(CO)$_3$(Py$_2$PhP-N,N')]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. [49]

Tabelle B - 3 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[Re(CO)_3(NO_3)(Py_3P\text{-}N,N')]$.

Summenformel	$C_{18}\,H_{12}\,N_4\,O_6\,P\,Re$	
M (g/mol)	597.49	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Strahlung	MoKα	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 8.818(1) Å	α = 110.79(1)°.
	b = 10.992(1) Å	β = 91.19(1)°.
	c = 11.614(1) Å	γ = 109.88(1)°.
Volumen	976.8(2) $Å^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	2.032 g/cm^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	6.347 mm^{-1}	
F(000)	572	
Kristallbeschreibung	farblose Platten	
Kristallgröße	0.600 x 0.217 x 0.010 mm^3	
Theta-Bereich	2.13 - 27.15°	
Indizes	$-11 \le h \le 11$, $-13 \le k \le 13$, $-14 \le l \le 14$	
Zahl der gemessenen Reflexe	8155	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4121 [R(int) = 0.0891]	
Absorptionskorrektur	Integration	
T_{max}, T_{min}	0.7525, 0.4555	
Messmethode	Rotationsmethode	
Zersetzung	0.1%	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-86	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	271	
Goof	1.000	
R_1 / wR_2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.0967	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	R1 = 0.0768, wR2 = 0.1099	
Restelektronendichte	1.673 und -1.505 $e.Å^{-3}$	
Diffraktometer	IPDS, STOE	

Tabelle B - 4 Atomkoordinaten ($x10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) von $[Re(CO)_3(NO_3)(Py_3P\text{-}N,N')]$.

	x	y	z	U(eq)
Re	1937(1)	4519(1)	7621(1)	23(1)
C(10)	-298(13)	3240(11)	7098(10)	30(2)
O(10)	-1646(10)	2541(8)	6891(8)	42(2)
C(20)	1691(15)	4550(12)	9265(11)	37(3)
O(20)	1610(13)	4637(10)	10288(8)	56(2)
C(30)	1169(13)	6032(10)	8010(9)	30(2)
O(30)	657(11)	6906(8)	8210(8)	47(2)
N	5174(11)	7027(9)	8992(7)	33(2)
O(1)	4543(9)	5752(7)	8168(7)	34(2)
O(2)	4334(11)	7719(8)	9356(8)	51(2)
O(3)	6657(10)	7475(9)	9324(8)	51(2)
P	1093(3)	1836(2)	4770(2)	25(1)
N(2)	2505(11)	4709(8)	5842(8)	30(2)
C(1)	2141(11)	3602(10)	4742(9)	24(2)
C(3)	3196(14)	5980(10)	5856(10)	35(2)
C(4)	3488(14)	6219(12)	4767(11)	39(3)
C(5)	3051(13)	5109(11)	3646(10)	35(2)
C(6)	2401(12)	3780(11)	3637(9)	29(2)
N(12)	2982(10)	2878(8)	7054(7)	26(2)
C(11)	2581(11)	1843(10)	5902(9)	25(2)
C(13)	4048(13)	2884(10)	7911(9)	29(2)
C(14)	4708(14)	1861(11)	7688(10)	35(2)
C(15)	4229(13)	762(10)	6514(9)	30(2)
C(16)	3168(13)	746(9)	5626(9)	29(2)
N(22)	3039(11)	947(8)	3064(8)	31(2)
C(21)	1467(13)	771(9)	3261(9)	28(2)
C(23)	3226(16)	262(11)	1905(10)	38(3)
C(24)	1984(14)	-600(11)	930(10)	37(2)
C(25)	390(16)	-806(11)	1134(10)	42(3)
C(26)	129(12)	-95(11)	2320(9)	31(2)

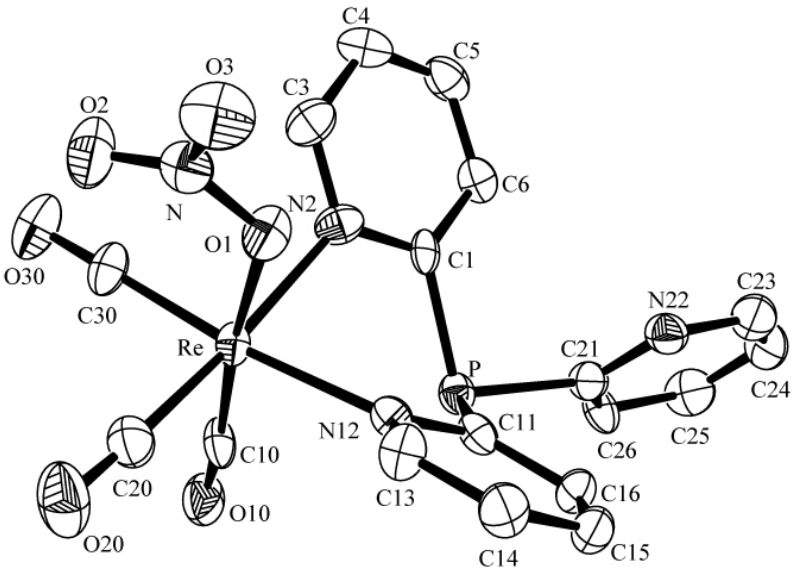


Abbildung B - 2 Ellipsoiddarstellung von $[Re(CO)_3(NO_3)(Py_3P\text{-}N,N')]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. [49]

Tabelle B - 5 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $(NBu_4)[Re_2O_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)] \cdot ¼\ H_2O \cdot ½$ THF.

Summenformel	$C_{34}\ H_{53}\ Cl_5\ N_3\ O_{3.75}\ P\ Re_2$ *	
M (g/mol)	1144.41	
Messtemperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Strahlung	MoKα	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Elementarzelle	a = 9.706(1) Å	α = 90°.
	b = 34.820(4) Å	β = 98.16(1)°.
	c = 24.922(3) Å	γ = 90°.
Volumen	8337(2) $Å^3$	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.824 g/cm^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	6.199 mm^{-1}	
F(000)	4464	
Kristallbeschreibung	grüner Block	
Kristallgröße	0.1 x 0.05 x 0.05 mm^3	
Theta-Bereich	1.01 - 30.55°	
Indizes	$-13 \le h \le 13$, $-49 \le k \le 43$, $-35 \le l \le 29$	
Zahl der gemessenen Reflexe	103582	
Zahl der unabhängigen Reflexe	25404 [R(int) = 0.0968]	
Absorptionskorrektur	semiempirisch (SADABS)	
T_{max}, T_{min}	1.0, 0.7958	
Messmethode	ω-scans	
Zersetzung	0.1 %	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	911	
Goof	0.972	
R_1 / wR_2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0506, wR2 = 0.0906	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	R1 = 0.1085, wR2 = 0.1160	
Restelektronendichte	1.892 und -1.620 $e.Å^{-3}$	
Diffraktometer	CCD, Bruker SMART	

* Die Positionen der Wasserstoffatome des Wassermoleküls wurden in der Rechnung nicht berücksichtigt.

Tabelle B - 6 Atomkoordinaten ($x10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) von $(NBu_4)[Re_2O_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)] \cdot ¼\ H_2O \cdot ½$ THF.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	1284(1)	742(1)	2634(1)	21(1)
O(1)	619(5)	1170(2)	2812(2)	29(1)
Cl(1)	1470(2)	463(1)	3507(1)	35(1)
Cl(2)	3674(2)	922(1)	2796(1)	31(1)
P(1)	-169(2)	299(1)	1470(1)	20(1)
N(2)	-812(6)	536(2)	2459(2)	22(1)
C(1)	-1326(7)	361(2)	1989(3)	19(1)
C(3)	-1655(7)	582(2)	2841(3)	30(2)
C(4)	-3005(8)	452(3)	2775(3)	37(2)
C(5)	-3517(7)	262(2)	2309(3)	33(2)
C(6)	-2665(7)	218(2)	1911(3)	29(2)
N(12)	1093(5)	976(2)	1827(2)	21(1)
C(11)	521(7)	781(2)	1384(3)	20(1)
C(13)	1551(8)	1334(2)	1756(3)	30(2)
C(14)	1492(8)	1510(2)	1260(3)	31(2)
C(15)	993(8)	1301(2)	806(3)	30(2)
C(16)	485(7)	936(2)	863(3)	25(2)
C(21)	-1364(7)	228(2)	853(3)	20(1)
C(22)	-1189(8)	-77(3)	519(4)	45(2)
C(23)	-2096(10)	-122(3)	36(4)	62(3)
C(24)	-3171(9)	121(3)	-104(3)	40(2)
C(25)	-3349(8)	428(2)	222(3)	35(2)
C(26)	-2443(8)	481(2)	696(3)	32(2)
Re(2)	1667(1)	-150(1)	1772(1)	21(1)
O(2)	1689(4)	283(1)	2298(2)	21(1)
O(3)	1324(5)	-436(1)	1227(2)	34(1)
Cl(3)	123(2)	-473(1)	2282(1)	41(1)
Cl(4)	3553(2)	-464(1)	2298(1)	39(1)
Cl(5)	3352(2)	224(1)	1389(1)	27(1)
Re(3)	5553(1)	2337(1)	1657(1)	19(1)
O(4)	6528(5)	2126(2)	2203(2)	28(1)
Cl(6)	5785(2)	2975(1)	1976(1)	35(1)
Cl(7)	3369(2)	2285(1)	1982(1)	27(1)

P(2)	5948(2)	2070(1)	368(1)	23(1)
N(32)	7406(6)	2388(2)	1291(3)	25(1)
C(31)	7495(7)	2265(2)	779(3)	27(2)
C(33)	8532(8)	2554(2)	1578(4)	36(2)
C(34)	9790(9)	2594(3)	1382(4)	47(2)
C(35)	9877(8)	2470(3)	867(4)	44(2)
C(36)	8747(8)	2310(2)	563(4)	36(2)
N(42)	5299(5)	1767(2)	1325(2)	19(1)
C(41)	5372(6)	1688(2)	795(3)	21(1)
C(43)	4993(7)	1476(2)	1644(3)	24(2)
C(44)	4670(7)	1114(2)	1460(3)	27(2)
C(45)	4640(8)	1041(2)	914(3)	31(2)
C(46)	4986(7)	1333(2)	576(3)	24(2)
C(51)	6594(8)	1790(2)	-156(3)	33(2)
C(52)	7583(9)	1501(2)	-32(4)	39(2)
C(53)	7971(11)	1270(3)	-439(4)	53(3)
C(54)	7373(15)	1321(3)	-979(4)	79(4)
C(55)	6388(14)	1599(3)	-1101(4)	72(4)
C(56)	6010(10)	1840(3)	-696(3)	46(2)
Re(4)	4221(1)	2565(1)	178(1)	20(1)
O(5)	4664(5)	2481(1)	967(2)	22(1)
O(6)	4206(5)	2556(2)	-496(2)	30(1)
Cl(8)	5939(2)	3061(1)	301(1)	37(1)
Cl(9)	2524(2)	3034(1)	311(1)	28(1)
Cl(10)	2429(2)	2085(1)	151(1)	30(1)
N(70)	4430(7)	1975(2)	3775(3)	39(2)
C(71)	3122(9)	1959(3)	3364(3)	38(2)
C(72)	1942(10)	2215(3)	3483(4)	46(2)
C(73)	700(10)	2170(3)	3031(4)	53(3)
C(74)	-496(10)	2429(3)	3119(4)	52(3)
C(75)	5519(9)	1735(3)	3534(4)	46(2)
C(76)	6934(9)	1710(3)	3883(4)	50(3)
C(77)	7915(9)	1439(3)	3632(4)	53(3)
C(78)	9328(10)	1431(3)	3960(4)	57(3)
C(79)	4158(8)	1805(3)	4315(3)	38(2)
C(80)	3683(11)	1392(3)	4304(4)	53(3)
C(81)	3572(11)	1254(3)	4883(4)	54(3)
C(82)	3052(15)	851(4)	4909(5)	87(4)

C(83)	4961(10)	2385(3)	3884(4)	50(3)
C(84)	5249(16)	2605(3)	3386(5)	88(5)
C(85)*	5896(15)	2991(3)	3554(5)	82(4)
C(86)*	7109(19)	3038(6)	3536(10)	36(6)
C(85A)*	5896(15)	2991(3)	3554(5)	82(4)
C(86A)*	5061(16)	3205(5)	3831(8)	56(5)
N(80)	8427(10)	865(3)	6131(4)	69(3)
C(87)	9926(10)	788(3)	6353(5)	57(3)
C(88)	10944(12)	1084(3)	6214(5)	72(3)
C(89)	12374(13)	983(4)	6432(6)	85(4)
C(90)	12663(15)	987(5)	6988(6)	108(5)
C(91)	7587(10)	536(3)	6326(5)	69(4)
C(92)	6004(12)	574(4)	6218(8)	123(7)
C(93)	5315(12)	170(4)	6324(6)	81(4)
C(94)	5313(15)	-39(5)	5839(7)	123(6)
C(95)	7947(13)	1245(3)	6330(7)	91(5)
C(96)	8047(11)	1289(3)	6928(7)	80(5)
C(97)	7309(12)	1645(4)	7116(10)	150(10)
C(98)	6440(40)	1634(6)	7374(11)	380(30)
C(99)	8188(17)	891(4)	5523(6)	107(6)
C(100)	8660(17)	547(5)	5224(5)	101(5)
C(101)	8060(20)	546(5)	4627(7)	153(10)
C(102)	8477(19)	214(6)	4354(7)	139(8)
O(7)	4065(9)	900(2)	9443(3)	92(3)
C(103)	4338(13)	674(3)	8997(4)	70(4)
C(10B)**	3437(18)	824(4)	8495(6)	101(6)
C(105)**	2870(30)	1123(9)	8582(9)	95(11)
C(106)**	2980(20)	1152(6)	9192(10)	55(7)
C(10A)**	3437(18)	824(4)	8495(6)	101(6)
C(107)**	2530(30)	1006(6)	9365(12)	62(8)
C(108)**	1970(20)	917(6)	8821(8)	55(6)
O(8)***	8340(20)	1461(6)	1968(8)	108(7)

* Die C(85) und C(86) Atome des Tetrabutylammoniums befinden sich zu 61.1 % auf fehlgeordneten Positionen, die C(85A) und C(86A) Atome zu 38.9 %.

** Diese Kohlenstoffatome des Tetrahydrofurans befinden sich zu 50 % auf fehlgeordneten Positionen.

***Das Sauerstoffatom des Wassers ist nur zu 50 % besetzt.

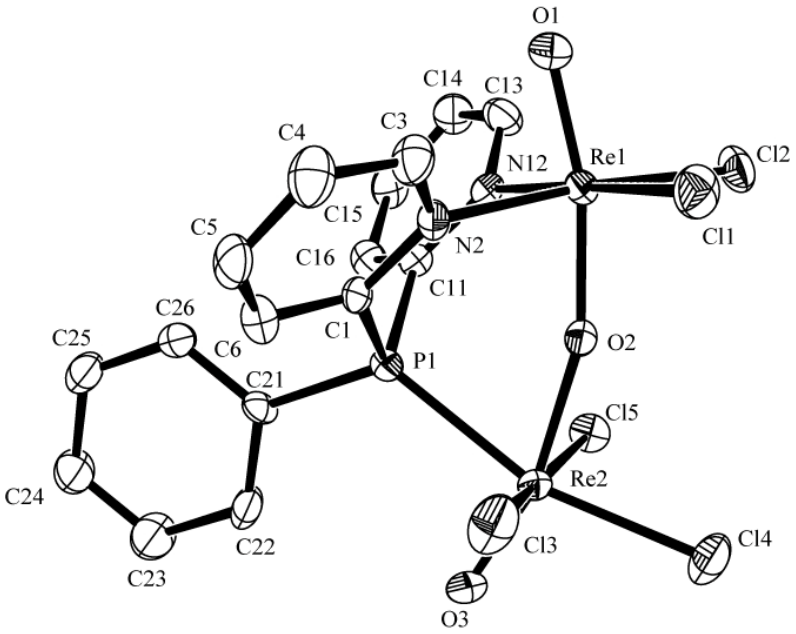


Abbildung B - 3 Ellipsoiddarstellung des $[Re_2O_2Cl_5(\mu\text{-}PPhPy_2)(\mu\text{-}O)]^-$-Anions. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. [49]

Tabelle B - 7 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[ReCl_3(PPh_3)(OPPhPy_2\text{-}O,N)] \cdot THF$.

Summenformel	$C_{38}\ H_{36}\ Cl_3\ N_2\ O_2\ P_2\ Re$	
M (g/mol)	907.18	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Strahlung	MoKα	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 11.376(1) Å	α = 70.76(1)°.
	b = 12.045(1) Å	β = 78.23(1)°.
	c = 14.946(1) Å	γ = 74.08(1)°.
Volumen	1844.9(2) $Å^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.633 g/cm^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	3.634 mm^{-1}	
F(000)	900	
Kristallbeschreibung	braune Platte	
Kristallgröße	0.360 x 0.167 x 0.060 mm^3	
Theta-Bereich	1.88 - 29.20°	
Indizes	$-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 16$, $-19 \leq l \leq 20$	
Zahl der gemessenen Reflexe	35594	
Zahl der unabhängigen Reflexe	9905 [R(int) = 0.0618]	
Absorptionskorrektur	numerisch (Integration)	
T_{max}, T_{min}	0.8073, 0.4942	
Messmethode	Rotationsmethode	
Zersetzung	0.1 %	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-86	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	443	
Goof	1.050	
R_1 / wR_2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0765	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0891	
Restelektronendichte	1.542 und -2.198 $e.Å^{-3}$	
Diffraktometer	IPDS, STOE	

Tabelle B - 8 Atomkoordinaten ($x10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) von $[ReCl_3(PPh_3)(OPPhPy_2\text{-}O,N)] \cdot THF$.

	x	y	z	U(eq)
Re	144(1)	1038(1)	2502(1)	19(1)
Cl(1)	1089(1)	-1032(1)	2473(1)	29(1)
Cl(2)	1208(1)	704(1)	3811(1)	27(1)
Cl(3)	1663(1)	1786(1)	1318(1)	34(1)
P(1)	-2108(1)	-150(1)	3104(1)	23(1)
O(1)	-1285(2)	369(3)	3460(2)	22(1)
N(2)	-901(3)	967(3)	1500(2)	23(1)
C(1)	-1749(3)	274(4)	1816(3)	26(1)
C(3)	-681(4)	1458(4)	543(3)	29(1)
C(4)	-1229(4)	1231(5)	-106(3)	38(1)
C(5)	-2047(4)	473(5)	226(4)	42(1)
C(6)	-2333(4)	12(5)	1204(3)	36(1)
N(12)	-4030(4)	1117(4)	4090(3)	43(1)
C(11)	-3707(3)	546(4)	3385(3)	27(1)
C(13)	-5286(4)	1612(5)	4294(4)	37(1)
C(14)	-6114(4)	1500(5)	3802(4)	42(1)
C(15)	-5700(4)	894(6)	3116(4)	50(1)
C(16)	-4506(4)	424(5)	2896(3)	34(1)
C(21)	-1959(4)	-1731(4)	3667(3)	28(1)
C(22)	-2755(4)	-2341(5)	3531(4)	39(1)
C(23)	-2672(5)	-3547(5)	4064(5)	53(2)
C(24)	-1850(6)	-4121(5)	4720(4)	53(2)
C(25)	-1066(5)	-3505(5)	4846(4)	47(1)
C(26)	-1120(4)	-2303(4)	4326(3)	35(1)
P(2)	-941(1)	3042(1)	2526(1)	22(1)
C(31)	-2073(3)	3134(4)	3580(3)	23(1)
C(32)	-3239(4)	3914(4)	3520(3)	27(1)
C(33)	-4056(4)	3953(4)	4342(3)	30(1)
C(34)	-3717(4)	3241(4)	5229(3)	32(1)
C(35)	-2549(4)	2478(4)	5303(3)	32(1)
C(36)	-1740(4)	2416(4)	4481(3)	27(1)
C(41)	-1861(4)	3741(4)	1527(3)	26(1)
C(42)	-1454(4)	4546(5)	686(3)	36(1)

C(43)	-2086(5)	4929(6)	-107(3)	47(1)
C(44)	-3113(5)	4516(6)	-72(4)	46(1)
C(45)	-3527(4)	3715(5)	758(3)	38(1)
C(46)	-2902(4)	3324(4)	1552(3)	31(1)
C(51)	-74(4)	4151(4)	2458(3)	28(1)
C(52)	1158(4)	3766(5)	2629(3)	33(1)
C(53)	1796(5)	4598(5)	2641(3)	40(1)
C(54)	1222(5)	5798(5)	2489(4)	45(1)
C(55)	-10(5)	6198(5)	2320(4)	48(1)
C(56)	-641(5)	5355(5)	2322(4)	39(1)
O(2)*	4477(8)	8498(13)	1847(12)	145(7)
O(3)*	5620(30)	7180(30)	2112(19)	120(12)
C(61)	5669(10)	8390(16)	1508(11)	140(6)
C(62)	5946(18)	7760(20)	856(14)	235(13)
C(63)	5143(14)	7180(20)	930(16)	213(11)
C(64)	4247(14)	7333(16)	1753(15)	179(8)

* Diese Sauerstoffatome des Tetrahydrofurans befinden sich zu 68.9 % bzw. 31.1 % auf fehlgeordneten Positionen.

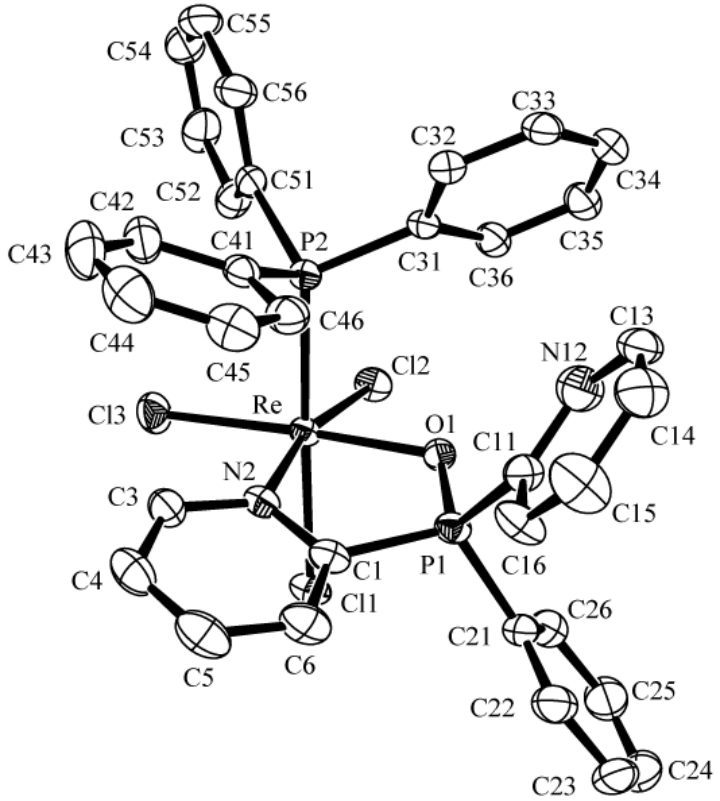


Abbildung B - 4 Ellipsoiddarstellung von [$ReCl_3(PPh_3)(OPPhPy_2$-O,N)]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. [49]

Tabelle B - 9 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[ReBr(CO)_3(PyPh_2PNH\text{-}N,N')]$.

Summenformel	$C_{20}\,H_{15}\,Br\,N_2\,O_3\,P\,Re$	
M (g/mol)	628.42	
Messtemperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Strahlung	MoKα	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Elementarzelle	a = 17.874(2) Å	α = 90°.
	b = 11.212(1) Å	β = 90°.
	c = 21.152(1) Å	γ = 90°.
Volumen	4238.9(7) $Å^3$	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.969 g/cm^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	7.716 mm^{-1}	
F(000)	2384	
Kristallbeschreibung	gelber Block	
Kristallgröße	0.50 x 0.16 x 0.16 mm^3	
Theta-Bereich	3.07 - 27.99°	
Indizes	$-1 \le h \le 23$, $-1 \le k \le 14$, $-27 \le l \le 1$	
Zahl der gemessenen Reflexe	6223	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5087 [R(int) = 0.0332]	
Absorptionskorrektur	semiempirisch (ψ-scan)	
T_{max}, T_{min}	0.9764, 0.7196	
Messmethode	ω-scans	
Zersetzung	0 %	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	253	
Goof	0.939	
R_1 / wR_2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.1016	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	R1 = 0.1167, wR2 = 0.1250	
Restelektronendichte	1.858 und -2.268 $e.Å^{-3}$	
Diffraktometer	CAD4, Enraf-Nonius	

Tabelle B - 10 Atomkoordinaten ($x10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) von [$ReBr(CO)_3(PyPh_2PNH$-N,N')].

	x	y	z	U(eq)
Re	1498(1)	5402(1)	3111(1)	37(1)
Br	1904(1)	4053(1)	4068(1)	47(1)
C(10)	1151(5)	6420(9)	2439(5)	50(2)
O(10)	980(5)	7026(7)	2054(4)	78(2)
C(20)	2447(6)	5249(9)	2695(5)	56(3)
O(20)	3007(4)	5142(9)	2450(4)	96(3)
C(30)	1194(5)	4007(9)	2660(4)	48(2)
O(30)	994(4)	3173(6)	2398(3)	70(2)
N(1)	1798(4)	6913(5)	3691(3)	37(2)
P	1237(1)	7472(2)	4180(1)	38(1)
N(2)	483(4)	5610(6)	3705(3)	38(2)
C(1)	451(4)	6465(7)	4154(4)	34(2)
C(3)	-92(5)	4843(8)	3665(5)	46(2)
C(4)	-704(5)	4920(9)	4045(5)	58(3)
C(5)	-743(5)	5788(10)	4498(5)	59(3)
C(6)	-157(5)	6547(9)	4553(4)	52(2)
C(11)	1604(5)	7530(8)	4973(4)	40(2)
C(12)	2214(5)	6827(9)	5102(5)	54(2)
C(13)	2536(6)	6832(10)	5698(5)	67(3)
C(14)	2254(6)	7557(12)	6153(5)	77(4)
C(15)	1643(7)	8257(13)	6037(5)	82(4)
C(16)	1310(5)	8245(10)	5446(5)	59(3)
C(21)	851(5)	8904(8)	3993(4)	47(2)
C(22)	1170(6)	9958(9)	4189(6)	62(3)
C(23)	893(6)	11042(9)	3964(7)	82(4)
C(24)	327(7)	11077(11)	3561(7)	84(4)
C(25)	1(7)	10033(11)	3372(6)	78(3)
C(26)	263(6)	8965(10)	3566(5)	63(3)

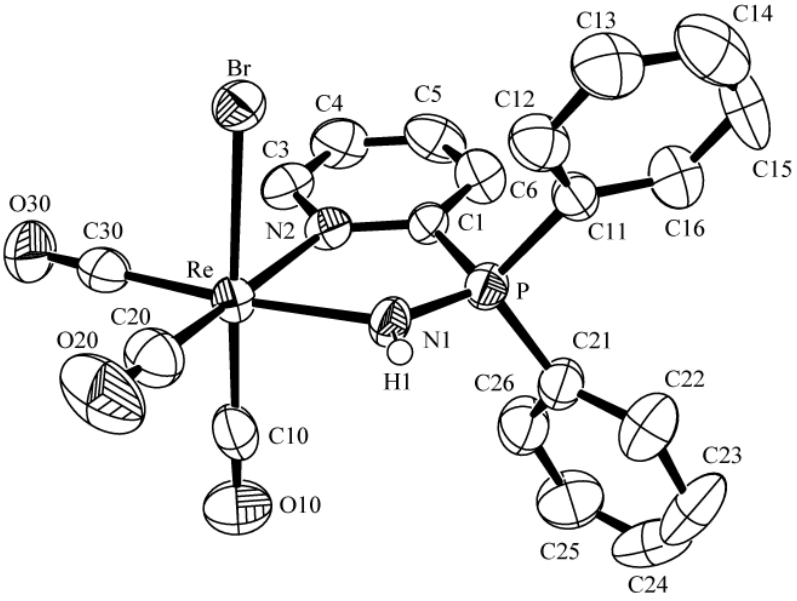


Abbildung B - 5 Ellipsoiddarstellung von [$ReBr(CO)_3(PyPh_2PNH$-N,N')]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. [49]

Tabelle B - 11 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [ReBr(CO)$_3$(Py$_2$PhPNH-N,N')].

Summenformel	C_{19} H_{14} Br N_3 O_3 P Re	
M (g/mol)	629.42	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Strahlung	MoKα	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P$\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 9.772(2) Å	α = 74.17(2)°.
	b = 10.427(3) Å	β = 69.73(2)°.
	c = 10.937(2) Å	γ = 86.35(2)°.
Volumen	1005.1(4) Å^3	
Z	2	
Berechnete Dichte	2.080 g/cm^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	8.137 mm^{-1}	
F(000)	596	
Kristallbeschreibung	farblose Nadel	
Kristallgröße	0.12 x 0.07 x 0.04 mm^3	
Theta-Bereich	2.87 - 26.89°	
Indizes	-12≤h≤10, -13≤k≤13, -13≤l≤13	
Zahl der gemessenen Reflexe	7572	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4151 [R(int) = 0.0841]	
Absorptionskorrektur	numerisch (Integration)	
T_{max}, T_{min}	0.6767, 0.4756	
Messmethode	Rotationsmethode	
Zersetzung	0.1 %	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	253	
Goof	0.795	
R_1 / wR_2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1190	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	R1 = 0.0848, wR2 = 0.1331	
Restelektronendichte	1.332 und -2.838 e.Å^{-3}	
Diffraktometer	IPDS, STOE	

Tabelle B - 12 Atomkoordinaten ($x10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) von [$ReBr(CO)_3(Py_2PhPNH$-N,N')].

	x	y	z	U(eq)
Re	2229(1)	2884(1)	3197(1)	41(1)
Br	2852(2)	1880(1)	1132(1)	60(1)
C(10)	1693(15)	3678(15)	4698(16)	60(3)
O(10)	1406(11)	4064(12)	5498(12)	84(3)
C(20)	3173(14)	1550(13)	4086(12)	57(3)
O(20)	3777(10)	687(10)	4682(9)	68(3)
C(30)	3951(13)	3920(12)	2373(12)	48(3)
O(30)	5085(9)	4540(9)	1851(10)	64(2)
P	-1095(3)	2309(3)	3597(3)	42(1)
N(1)	185(8)	1712(8)	3960(9)	35(2)
C(1)	-514(10)	3978(10)	2456(10)	37(2)
N(2)	865(9)	4318(9)	2220(9)	41(2)
C(3)	1398(12)	5534(12)	1411(12)	50(3)
C(4)	565(12)	6459(11)	831(12)	47(3)
C(5)	-835(12)	6085(11)	1076(11)	47(3)
C(6)	-1414(12)	4839(10)	1923(11)	40(2)
C(11)	-2575(12)	2475(12)	5077(12)	49(3)
C(12)	-3732(13)	3129(13)	4910(12)	55(3)
C(13)	-4862(17)	3247(16)	6065(16)	77(4)
C(14)	-4808(17)	2726(15)	7315(17)	74(4)
C(15)	-3650(20)	2062(18)	7447(14)	91(5)
C(16)	-2437(16)	1918(17)	6322(13)	76(4)
C(21)	-1725(11)	1391(11)	2728(12)	43(3)
N(22)	-2970(12)	1765(12)	2448(11)	65(3)
C(23)	-3446(15)	1067(17)	1750(14)	74(4)
C(24)	-2660(20)	45(19)	1323(17)	91(6)
C(25)	-1450(20)	-332(18)	1600(20)	116(8)
C(26)	-908(15)	358(14)	2315(17)	75(4)

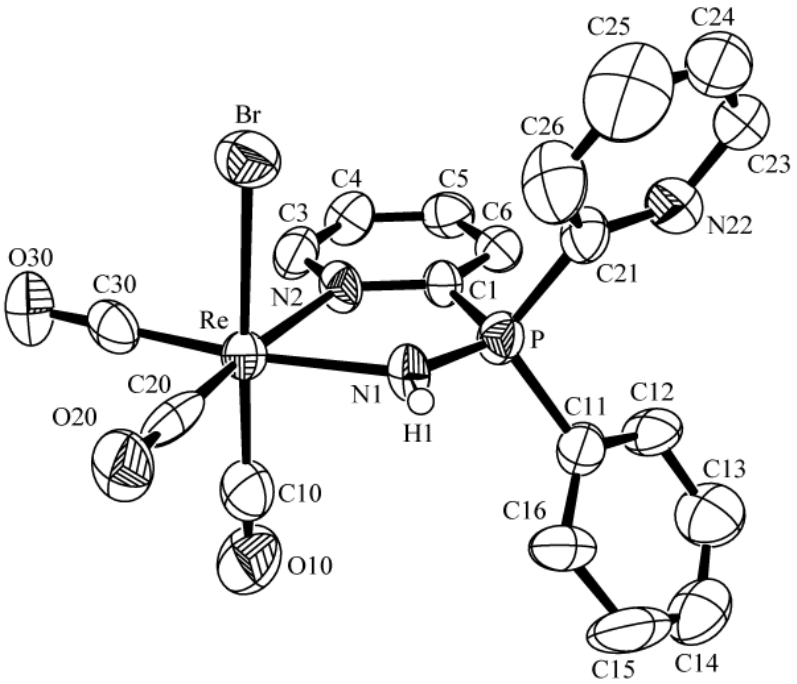


Abbildung B - 6 Ellipsoiddarstellung von [ReBr(CO)$_3$(Py$_2$PhPNH-N,N')]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. [49]

Tabelle B - 13 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-}O,N)]$.

Summenformel	$C_{17}\,H_{14}\,Cl_3\,N\,O_2\,P\,Re$	
M (g/mol)	587.84	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Strahlung	MoKα	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Elementarzelle	a = 13.652(1) Å	α = 90°.
	b = 15.955(1) Å	β = 94.99(1)°.
	c = 17.385(1) Å	γ = 90°.
Volumen	3772.4(4) $Å^3$	
Z	8	
Berechnete Dichte	2.070 g/cm^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	6.963 mm^{-1}	
F(000)	2239	
Kristallbeschreibung	grüne Nadel	
Kristallgröße	0.56 x 0.24 x 0.08 mm^3	
Theta-Bereich	2.68 - 29.34°	
Indizes	$-17 \le h \le 18$, $-21 \le k \le 20$, $-23 \le l \le 23$	
Zahl der gemessenen Reflexe	24031	
Zahl der unabhängigen Reflexe	10021 [R(int) = 0.0642]	
Absorptionskorrektur	numerisch (Integration)	
T_{max}, T_{min}	0.6008, 0.2024	
Messmethode	Rotationsmethode	
Zersetzung	0.1 %	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	451	
Goof	0.935	
R_1 / wR_2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0888	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	R1 = 0.0874, wR2 = 0.0994	
Restelektronendichte	1.651 and -2.158 $e.Å^{-3}$	
Diffraktometer	IPDS, STOE	

Tabelle B - 14 Atomkoordinaten ($x10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) von $[ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-}O,N)]$.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	4855(1)	8122(1)	8373(1)	29(1)
Cl(1)	4646(2)	7844(1)	9689(1)	44(1)
Cl(2)	6054(2)	9090(1)	8778(1)	47(1)
Cl(3)	5349(1)	8185(1)	7095(1)	40(1)
O(2)	3850(4)	8714(4)	8177(3)	46(1)
O(1)	5913(3)	7166(3)	8492(2)	26(1)
P(1)	5724(1)	6279(1)	8198(1)	22(1)
N(2)	3987(4)	7016(4)	8039(3)	28(1)
C(1)	4409(5)	6273(4)	7953(3)	25(1)
C(3)	2995(5)	7067(5)	7921(4)	38(2)
C(4)	2446(5)	6370(6)	7699(4)	40(2)
C(5)	2864(5)	5612(6)	7598(4)	40(2)
C(6)	3889(5)	5554(5)	7722(4)	30(1)
C(11)	6026(4)	5541(4)	8958(3)	21(1)
C(12)	6035(5)	5820(5)	9720(4)	30(1)
C(13)	6215(5)	5259(5)	10315(4)	30(1)
C(14)	6346(5)	4425(5)	10154(4)	35(2)
C(15)	6304(5)	4138(4)	9406(4)	31(2)
C(16)	6160(5)	4703(4)	8799(4)	28(1)
C(21)	6337(5)	5957(4)	7384(4)	26(1)
C(22)	5856(6)	5866(5)	6647(4)	40(2)
C(23)	6362(6)	5552(6)	6057(4)	46(2)
C(24)	7360(7)	5337(6)	6196(5)	52(2)
C(25)	7831(6)	5455(6)	6917(5)	45(2)
C(26)	7332(5)	5759(5)	7509(4)	37(2)
Re(2)	521(1)	1859(1)	2265(1)	29(1)
Cl(6)	261(1)	3306(1)	2059(1)	36(1)
Cl(5)	-605(2)	1550(1)	1224(1)	40(1)
Cl(4)	562(1)	435(1)	2623(1)	38(1)
O(4)	1678(4)	1812(3)	1764(4)	47(1)
O(3)	-654(3)	1953(3)	2966(2)	27(1)
P(2)	-527(1)	2145(1)	3824(1)	24(1)
N(32)	1291(4)	2157(4)	3378(3)	26(1)

C(31)	796(5)	2269(4)	4011(4)	26(1)
C(33)	2268(5)	2224(5)	3461(4)	35(2)
C(34)	2779(5)	2448(5)	4163(5)	40(2)
C(35)	2272(5)	2560(5)	4798(5)	41(2)
C(36)	1258(5)	2480(5)	4724(4)	34(2)
C(41)	-1083(5)	3098(4)	4087(3)	26(1)
C(42)	-589(6)	3848(5)	4004(4)	35(2)
C(43)	-1034(7)	4607(5)	4155(4)	42(2)
C(44)	-1969(7)	4610(5)	4374(4)	44(2)
C(45)	-2478(6)	3860(6)	4461(5)	46(2)
C(46)	-2022(5)	3107(5)	4323(4)	36(2)
C(51)	-920(5)	1304(4)	4378(4)	27(1)
C(52)	-971(5)	1377(5)	5171(4)	30(1)
C(53)	-1171(5)	679(4)	5598(4)	30(1)
C(54)	-1330(5)	-81(5)	5256(4)	32(2)
C(55)	-1290(5)	-173(4)	4466(4)	32(2)
C(56)	-1095(5)	515(4)	4025(4)	29(1)

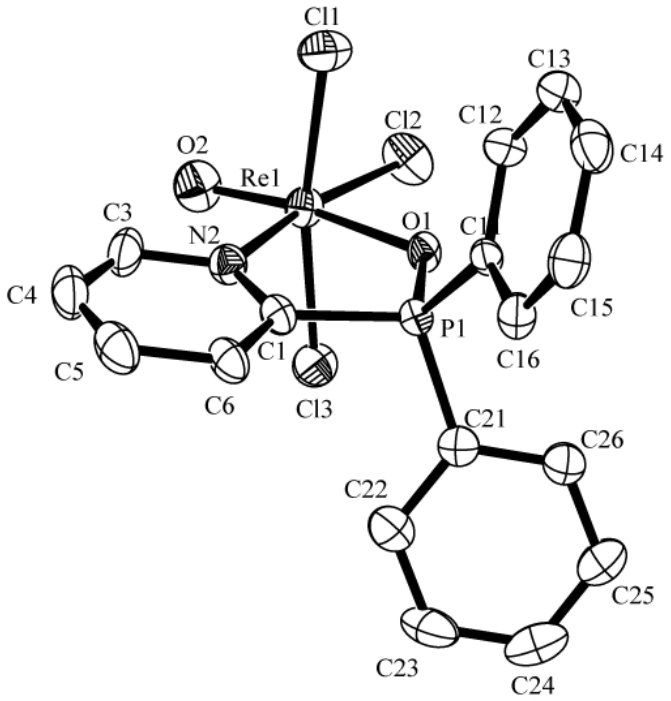


Abbildung B - 7 Ellipsoiddarstellung von [$ReOCl_3(OPPh_2Py\text{-}O,N)$]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. [49]

Tabelle B - 15 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[\{ReOCl_2(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)\}_2] \cdot 2$ Aceton.

Summenformel	$C_{28}\ H_{32}\ Cl_4\ N_4\ O_6\ P_2\ Re_2$	
M (g/mol)	1096.72	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Strahlung	MoKα	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Elementarzelle	a = 11.408(1) Å	α = 90°.
	b = 9.686(1) Å	β = 99.53(1)°.
	c = 16.398(2) Å	γ = 90°.
Volumen	1786.9(3) $Å^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	2.038 g/cm^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	7.202 mm^{-1}	
F(000)	1048	
Kristallbeschreibung	blaue Platte	
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.05 mm^3	
Theta-Bereich	2.77 - 26.86°	
Indizes	$-14 \le h \le 10$, $-12 \le k \le 12$, $-20 \le l \le 20$	
Zahl der gemessenen Reflexe	9432	
Zahl der unabhängigen Reflexe	3762 [R(int) = 0.1027]	
Absorptionskorrektur	numerisch (Integration)	
T_{max}, T_{min}	0.8189, 0.7643	
Messmethode	Rotationsmethode	
Zersetzung	0.1 %	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	208	
Goof	1.058	
R_1 / wR_2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0620, wR2 = 0.1149	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	R1 = 0.1139, wR2 = 0.1313	
Restelektronendichte	1.223 and -2.339 $e.Å^{-3}$	
Diffraktometer	IPDS, STOE	

Tabelle B - 16 Atomkoordinaten ($x10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) von $[\{ReOCl_2(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)\}_2] \cdot 2$ Aceton.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	4575(1)	8764(1)	1385(1)	30(1)
Cl(1)	5513(3)	6678(3)	1990(2)	41(1)
Cl(2)	5628(4)	10064(3)	2472(2)	43(1)
O(2)	3352(9)	8467(9)	1750(5)	41(2)
P(1)	3388(3)	10564(3)	-135(2)	30(1)
O(1)	3876(7)	11291(9)	-829(5)	32(2)
N(1)	4209(10)	10544(11)	761(6)	34(2)
N(2)	3837(10)	7852(10)	217(6)	31(2)
C(1)	3264(10)	8738(14)	-369(7)	33(3)
C(3)	3892(12)	6529(10)	40(8)	31(3)
C(4)	3343(13)	5972(14)	-702(9)	42(4)
C(5)	2783(13)	6876(14)	-1299(8)	40(3)
C(6)	2754(13)	8279(13)	-1128(9)	40(3)
C(11)	1957(11)	11313(15)	-85(8)	35(3)
C(12)	1413(13)	11050(14)	594(9)	44(3)
C(13)	375(16)	11716(17)	677(10)	58(5)
C(14)	-131(14)	12628(16)	81(10)	51(4)
C(15)	391(16)	12905(16)	-603(10)	56(4)
C(16)	1440(13)	12240(13)	-679(8)	41(3)
O(3)	6174(11)	6500(9)	9033(7)	54(3)
C(21)	5883(17)	6474(17)	7572(10)	63(5)
C(22)	6484(16)	6064(16)	8418(11)	53(4)
C(23)	7558(15)	5096(17)	8457(12)	64(5)

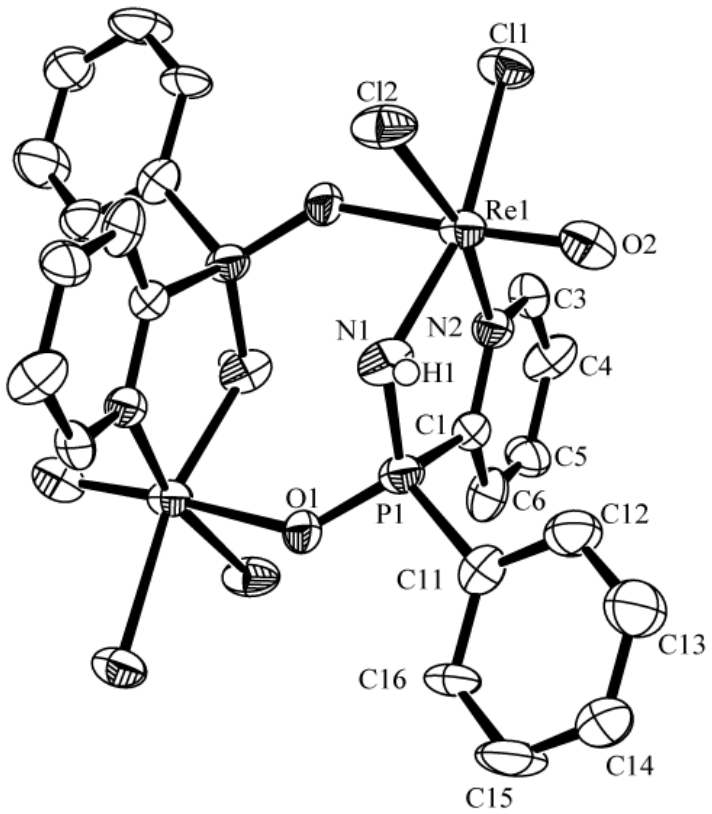


Abbildung B - 8 Ellipsoiddarstellung von [{$ReOCl_2$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. [49]

Tabelle B - 17 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung $[\{Re(CO)_3(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)\}_2] \cdot 2\ H_2O$.

Summenformel	$C_{28}\ H_{20}\ N_4\ O_{10}\ P_2\ Re_2$ *	
M (g/mol)	1006.82	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Strahlung	MoKα	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 11.418(1) Å	α = 76.46(1)°.
	b = 12.426(1) Å	β = 77.69(1)°.
	c = 13.167(1) Å	γ = 69.36(1)°.
Volumen	1682.1(2) $Å^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.988 g/cm^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	7.343 mm^{-1}	
F(000)	952	
Kristallbeschreibung	farblose Nadel	
Kristallgröße	0.48 x 0.16 x 0.14 mm^3	
Theta-Bereich	1.78 - 29.32°	
Indizes	$-15 \le h \le 15$, $-15 \le k \le 17$, $-18 \le l \le 18$	
Zahl der gemessenen Reflexe	31369	
Zahl der unabhängigen Reflexe	9075 [R(int) = 0.0953]	
Absorptionskorrektur	numerisch (Integration)	
T_{max}, T_{min}	0.8974, 0.6441	
Messmethode	Rotationsmethode	
Zersetzung	0.1 %	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	414	
Goof	1.104	
R_1 / wR_2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0471, wR2 = 0.1111	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	R1 = 0.0672, wR2 = 0.1289	
Restelektronendichte	3.313 und -3.303 $e.Å^{-3}$	
Diffraktometer	IPDS, STOE	

* Die Positionen der Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden in der Rechnung nicht berücksichtigt.

Tabelle B - 18 Atomkoordinaten ($x10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) von $[\{Re(CO)_3(\mu\text{-}O,NN'\text{-}OPPhPyNH)\}_2] \cdot 2\ H_2O$.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	1293(1)	1169(1)	683(1)	18(1)
C(10)	1590(9)	1230(8)	2012(6)	28(2)
O(10)	1790(8)	1258(7)	2839(5)	44(2)
C(20)	371(8)	2804(8)	537(6)	26(2)
O(20)	-238(7)	3769(6)	476(6)	45(2)
C(30)	2820(8)	1526(9)	107(7)	31(2)
O(30)	3728(7)	1759(8)	-243(7)	54(2)
P(1)	-383(2)	-627(2)	1443(1)	19(1)
O(1)	-1132(5)	-1026(6)	881(4)	25(1)
N(1)	-408(6)	685(6)	1197(5)	24(1)
N(2)	2084(5)	-748(6)	833(5)	19(1)
C(1)	1304(7)	-1403(7)	1143(5)	18(1)
C(3)	3327(8)	-1318(8)	566(7)	29(2)
C(4)	3813(8)	-2505(8)	598(8)	35(2)
C(5)	3003(8)	-3166(8)	914(7)	31(2)
C(6)	1722(8)	-2601(8)	1193(6)	26(2)
C(11)	-835(7)	-1125(7)	2825(5)	22(1)
C(12)	-524(8)	-729(9)	3605(6)	31(2)
C(13)	-825(9)	-1161(9)	4651(6)	36(2)
C(14)	-1427(11)	-2013(10)	4944(7)	45(2)
C(15)	-1751(11)	-2397(10)	4181(8)	45(3)
C(16)	-1439(10)	-1972(9)	3117(7)	35(2)
Re(3)	3466(1)	5132(1)	6932(1)	23(1)
C(70)	3839(8)	5285(9)	8213(7)	33(2)
O(70)	4057(8)	5365(9)	9006(6)	55(2)
C(80)	2121(8)	6595(9)	6964(8)	35(2)
O(80)	1354(8)	7473(8)	6944(8)	61(2)
C(90)	2322(8)	4338(8)	7793(7)	29(2)
O(90)	1648(6)	3883(7)	8321(5)	40(2)
P(4)	3721(2)	4920(2)	4351(2)	22(1)
O(3)	3047(5)	4866(6)	5479(4)	28(1)

N(61)	5148(6)	4146(6)	4107(5)	24(1)
N(62)	4925(6)	6472(6)	3255(5)	23(1)
C(61)	3809(7)	6388(7)	3810(6)	24(2)
C(63)	5023(9)	7556(8)	2881(7)	34(2)
C(64)	4028(10)	8546(9)	3063(9)	45(2)
C(65)	2897(10)	8463(9)	3623(10)	47(3)
C(66)	2794(8)	7370(8)	4002(7)	33(2)
C(71)	2713(8)	4700(8)	3596(7)	28(2)
C(72)	3223(9)	4102(9)	2750(7)	32(2)
C(73)	2442(11)	3939(11)	2168(8)	44(2)
C(74)	1142(10)	4381(10)	2415(9)	42(2)
C(75)	649(9)	4950(10)	3256(9)	43(2)
C(76)	1392(9)	5100(9)	3855(8)	37(2)
O(98)	6038(9)	1264(9)	2196(5)	93(5)
O(99)*	4691(10)	1356(10)	4272(8)	23(2)
O(100)*	5932(13)	1112(13)	4276(11)	41(3)

* Diese Atome des Wassermoleküls befinden sich zu 50 % auf fehlgeordneten Positionen. Aufgrund dieser Fehlordnung ist eine anisotrope Verfeinerung der Sauerstoffatome nicht möglich.

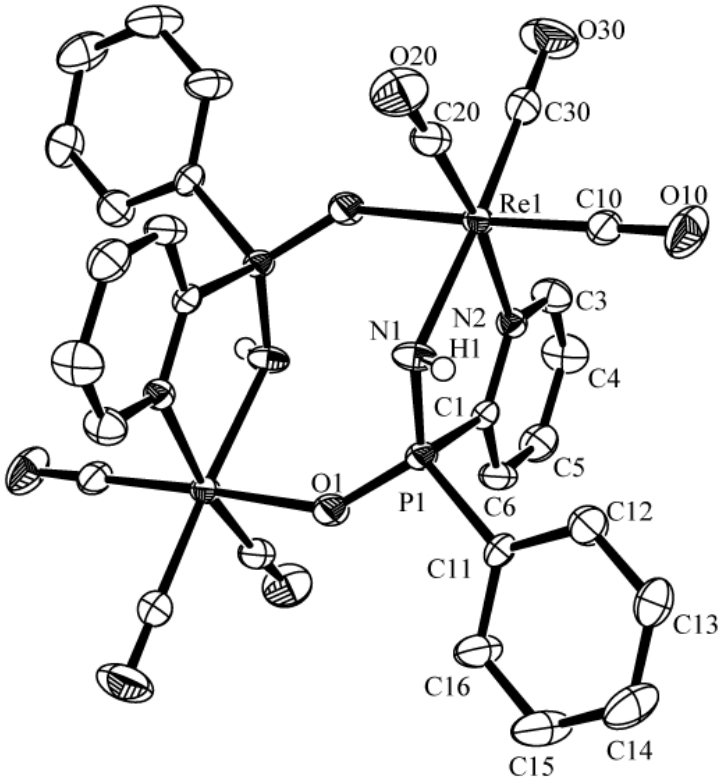


Abbildung B - 9 Ellipsoiddarstellung von [{Re(CO)$_3$(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}$_2$]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. [49]

Tabelle B - 19 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[Re(CO)_3\{Py_2P(O)NH_2\text{-}N,N',N''\}]Br \cdot NEt_4Br$.

Summenformel	$C_{21}\ H_{30}\ Br_2\ N_4\ O_4\ P\ Re$	
M (g/mol)	780.49	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Strahlung	MoKα	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Elementarzelle	a = 14.118(2) Å	α = 90°.
	b = 13.019(1) Å	β = 90°.
	c = 15.045(1) Å	γ = 90°.
Volumen	2765.3(5) $Å^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.872 g/cm^3	
Linearer Absorptionskoeffizient	7.374 mm^{-1}	
F(000)	1504	
Kristallbeschreibung	farblose Nadel	
Kristallgröße	0.4 x 0.15 x 0.14 mm^3	
Theta-Bereich	1.98 - 25.00°	
Indizes	$-16 \le h \le 16$, $-14 \le k \le 15$, $-17 \le l \le 15$	
Zahl der gemessenen Reflexe	9869	
Zahl der unabhängigen Reflexe	2501 [R(int) = 0.1777]	
Absorptionskorrektur	numerisch (Integration)	
T_{max}, T_{min}	0.4362, 0.1558	
Messmethode	Rotationsmethode	
Zersetzung	0.1 %	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	167	
Goof	1.120	
R_1 / wR_2 [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0898, wR2 = 0.1752	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	R1 = 0.1335, wR2 = 0.1950	
Restelektronendichte	2.071 und -1.722 $e.Å^{-3}$	
Diffraktometer	IPDS, STOE	

Tabelle B - 20 Atomkoordinaten ($x10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($Å^2x10^3$) von $[Re(CO)_3\{Py_2P(O)NH_2\text{-}N,N',N''\}]Br \cdot NEt_4Br$.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	2263(1)	2500	3601(1)	40(1)
C(10)	1842(18)	2500	2458(16)	42(6)
O(10)	1529(16)	2500	1688(13)	69(6)
C(20)	1352(12)	1454(14)	3814(13)	45(5)
O(20)	809(10)	791(11)	3922(11)	68(4)
N(1)	2934(14)	2500	4960(16)	47(5)
P(1)	4079(4)	2500	4778(5)	40(2)
O(1)	4759(12)	2500	5519(14)	57(5)
N(2)	3411(8)	1383(11)	3439(8)	34(3)
C(1)	4129(13)	1429(15)	4000(13)	47(5)
C(3)	3405(12)	641(15)	2835(13)	51(5)
C(4)	4136(15)	-100(20)	2770(16)	71(7)
C(5)	4875(17)	-50(20)	3380(13)	69(7)
C(6)	4921(13)	737(18)	4037(14)	56(5)
Br	2413(1)	9725(2)	834(1)	58(1)
N(4)*	3704(14)	2500	9136(13)	37(5)
C(41)*	3570(30)	1830(30)	8380(20)	57(11)
C(42)*	3560(30)	2500	7470(20)	101(14)
C(43)*	2910(30)	3320(40)	9190(30)	68(12)
C(44)*	1870(20)	2880(20)	9330(20)	34(7)
C(45)*	3780(30)	1900(30)	9960(20)	48(9)
C(46)*	3840(30)	2500	10820(20)	86(12)
C(47)*	4580(30)	3260(40)	9050(40)	72(13)
C(48)*	5540(20)	2500	8890(30)	150(20)

* Diese Atome des Tetraethylammonium-Kations befinden sich zu 50 % auf fehlgeordneten Positionen. Aufgrund dieser Fehlordnung ist eine anisotrope Verfeinerung der Atome C41, C43, C44 und C45 nicht möglich.

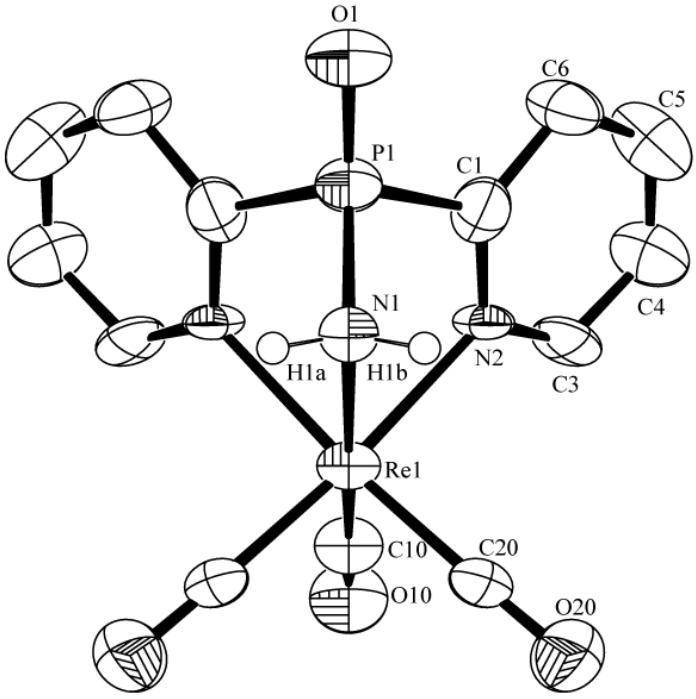


Abbildung B - 10 Ellipsoiddarstellung des $[Re(CO)_3\{Py_2P(O)NH_2\text{-}N,N',N''\}]^+$-Kations. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. [49]

Literaturverzeichnis

[1] Alberto, R., in *Technetium, Comprehensive Coordination Chemistry II*, ed. J. A. McCleverty, T. J. Meyer, Elsevier, Amsterdam, 1st edn., **2004**, vol. 5, p. 271.

[2] Liu, S. und Edwards, S., *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2235.

[3] Abram, U., in *Rhenium, Comprehensive Coordination Chemistry II*, ed. J. A. McCleverty, T. J. Meyer, Elsevier, Amsterdam, 1st edn., **2004**, vol. 5, p. 127.

[4] Abram, U. und Alberto, R., *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 1486.

[5] Hecht, M.; Saucedo-Anaya, S.; Hagenbach, A. und Abram, U.; *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3172.

[6] Davies, W. C. und Mann, F. G., *J. Chem. Soc.* **1944**, 276.

[7] Mann, F. G. und Watson, J., *J. Org. Chem.* **1948**, 13, 502.

[8] Newkome, G. R., *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2067.

[9] Kurtev, K.; Ribola, D.; Richard, A. J.; Cole-Halmiton, D. J. und Wilkinson, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 55.

[10] Zhang, Z.-Z. und Cheng, H., *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 1. (und dort zitierte Literatur)

[11] Espinet, P. und Soulantica, K., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 499. (und dort zitierte Literatur)

[12] Xie, Y.; Lee, C.-L.; Yang, Y.; Retting, S. J. und James, B. R., *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 751.

[13] Zhang, T.; Chen, C.; Qin, Y. und Meng, X., *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 72.

[14] Abram, U.; Alberto, R.; Dilworth, J. R.; Zheng, Y. und Ortner, K., *Polyhedron* **1999**, 18, 2995.

[15] Ehrlich, M. G.; Fronczek, F. R.; Watkins, S. F.; Newkome, G. R. und Hager, D. C., *Acta Cryst.* **1984**, C40, 78.

[16] Wajda-Hermanowicz, K. und Pruchnik, F. P., *Transition Met. Chem.* **1988**, 13, 22.

[17] Zhang, G.; Zhao, J.; Raudaschl-Sieber, G.; Herdtweck, E. und Kühn, F. E., *Polyhedron* **2002**, 21 1737.

[18] Espinet, P.; Gómez-Elipe, P. und Villafañe, F., *J. Organomet. Chem.* **1993**, 450, 145.

[19] Deeming, A. J. und Smith, M. B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 844.

[20] Lock, C. J. L. und Turner, M. A., *Acta Cryst.* **1987**, C43, 2096.

[21] Zhang, T.; Qin, Y.; Wu, D.; Wang, C. und Liu, C., *J. Coord. Chem.* **2005**, 58, 1485.

[22] Casares, J. A.; Espinet, P.; Martín-Alvarez, J. M. und Santos, V., *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 189.

[23] Casares, J. A.; Espinet, P.; Martín-Alvarez, J. M. und Santos, V., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6628.

[24] Boggess, R. K. und Zakto, D. A., *J. Coord. Chem.* **1975**, 4, 217.

[25] Casares, J. A.; Espinet, P.; Hernando, R.; Iturbe, G. und Villafañe, F., *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 44.

[26] Kuo, C.-Y.; Fuh, Y.-S.; Shiue, J.-Y.; Yu, S. J.; Lee, G.-H. und Peng, S.-M., *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588, 260. (und dort zitierte Literatur)

[27] Wang, H.-S. und Yu, S. J., *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 1051.

[28] Kuo, C.-Y.; Fuh, Y.-S.; Chaen, M.-C. und Yu, S. J., *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 6451.

[29] Fu, Y.-S.; Tsai, S.-C.; Huang, C.-H.; Yen, S.-Y.; Hu, W.-P. und Yu, S. J., *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3068.

[30] Barder, T. J.; Tetrick S. M.; Walton, R. A.; Cotton, F. A. und Powell, G. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4090.

[31] Barder, T., J.; Cotton, F. A.; Powell, G. L.; Tetrick, S. M. und Walton, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1323.

[32] Cutler, A. R.; Fanwick, P. E. und Walton, R. A., *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3811.

[33] Ang, H. G.; Kwik, W. L. und Lau, P. T., *Polyhedron* **1990**, 9, 1479.

[34] Schrier, P. W.; Derringer, D. R.; Fanwick, P. E. und Walton, R. A., *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1290.

[35] Anderson, P. A.; Keene, F. R.; Horn, E. und Tiekink, E. R. T., *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, 4, 523.

[36] Nicholson, T.; Hirsch-Kuchma, M.; Shellenbarger-Jones, A.; Davison, A. und Jones, A. G., *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 267, 319.

[37] Machura, B. und Kruszynski, R., *Polyhedron* **2006**, 25, 1985.

[38] Freiberg, E.; Davis, W. M.; Nicholson, T.; Davison, A. und Jones, A. G., *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5667. (und dort zitierte Literatur)

[39] Alberto, R.; Schibli, R.; Egli, A.; Schubiger, P. A.; Herrmann, W. A.; Artus, G.; Abram, U. und Kaden, T. A., *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 119.

[40] Alberto, R.; Schibli, R.; Egli, A.; Schubiger, P. A.; Abram, U. und Kaden, T. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7987.

[41] Casanova, M.; Zangrando, E.; Munini, F.; Iengo, E. Und Alessio, E., *Dalton Trans.* **2006**, 5033.

[42] Alberto, R.; Ortner, K.; Wheatley, N.; Schibli, R. und Schubiger, P., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3135.

[43] Alberto, R.; Schibli, R.; Waibel, R.; Abram, U. und Schubiger, A. P., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 901.

[44] Schibli, R.; La Bella, R.; Alberto, R.; García-Garayoa, E.; Ortner, K.; Abram, U. und Schubiger, A. P., *Bioconjugate Chem.* **2000**, 11, 345.

[45] Lorenz, B.; Findeisen, M.; Olk, B. und Schmidt, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 566, 160.

[46] Griffin, G. E. und Thomas, W. A., *J. Chem. Soc. B* **1970**, 477.

[47] Schmidbaur, H. und Inoguchi, Y., *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.*, **1980**, 35, 1329.

[48] Wadja-Hermanowicz, K. und Pruchnik, F. P., *Transition Met. Chem.* **1988**, 13, 101.

[49] WINGX - Farrugia, L. J., *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837. ORTEP3 for Windows - Farrugia, L. J., *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.

[50] Chen, Y.-D.; Zhang, L.-Y. und Chen, Z.-N., *Acta Cryst*. **2005**, E61, m121.

[51] García-Escudero, L. A.; Miguel, D. und Turiel, J. A., *J. Organomet. Chem*. **2006**, 691, 3434.

[52] Saw, M. M.; Kurz, P.; Agorastos, N.; Hor, T. S. A.; Sundram, F. X.; Yan, Y. K. und Alberto, R., *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4087.

[53] Das, S. und Panda, B. K., *Polyhedron* **2006**, 25, 2289.

[54] Schibli, R.; Marti, N.; Maurer, P.; Spingler, B.; Lehaire, M-L; Gramlich, V. und Barnes, C. L., *Inorg. Chem*. **2005**, 44, 683.

[55] Kurz, P.; Rattat, D.; Angst, D.; Schmalle, H.; Spingler, B.; Alberto, R.; Berke, H. und Beck, W., *Dalton Trans*. **2005**, 804.

[56] Rattat, D.; Verbruggen, A.; Schmalle, H., Berke, H. und Alberto, R., *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4089.

[57] Dequeant, M. Q.; Bradley, P. M.; Xu, G.-L.; Lutterman, Turro, C. und Ren, T., *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7887.

[58] Chen, I.-H.; Young, J.-N. und Yu, S. J., *Tetrahedron* **2004**, 11903.

[59] Manchura, B., Dziegielewski, J. O., Kruszynski, R. und Bartczak, T. J., *Polyhedron* **2003**, 22, 2869.

[60] Kückmann, T. I. und Abram, U., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 783.

[61] Cambrige Crystal Structure Database, Vers. 5.28, update 2, May 2007, Cambridge, UK.

[62] Wood, F. E.; Olmstead, M. M.; Farr, J. P. und Balch, A. L., *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 97, 77.

[63] Machura, B., Jankowska, A., Kruszynski, R., Kłak, J. und Mroziński, J., *Polyhedron* **2006**, 25, 2663.

[64] Casares, J. A.; Espinet, P.; Martín-Alvarez, J. M.; Espino, G.; Pérez-Manrique, M. und Vattier, F., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 289.

[65] Staudinger, H. und Meyer, J., *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635.

[66] Appel, R. und Ruppert, I., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 406, 131.

[67] Dehnicke, K. und Weller, F., *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103. (und dort zitierte Literatur)

[68] Anfang, S.; Grebe, J.; Möhlen, M.; Neumüller, B.; Faza, N.; Massa, W.; Magull, J. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1395.

[69] Neumüller, B. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1360.

[70] Neumüller, B. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 369.

[71] Dehnicke, K. und Strähle, J., *Polyhedron*, **1989**, 8, 707. (und dort zitierte Literatur)

[72] Dehnicke, K.; Krieger, M. und Massa, W., *Coord. Chem. Rev*. **1999**, 182, 19. (und dort zitierte Literatur)

[73] Gröb, T.; Seybert, G.; Massa, W. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 304.

[74] Rölle, U.; Harms, K. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 936.

[75] Krieger, M.; Gould, R. O.; Harms, K.; Greiner, A. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 747.

[76] Krieger, M.; Gould, R. O. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1289.

[77] Ackermann, H.; Seybert, G.; Massa, W.; Bock, O.; Müller, U. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2463.

[78] Pivoriunas, G.; Maichle-Mössmer, C.; Schwarz, S. und Strähle, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1743.

[79] Chitsaz, S.; Folkerts, H.; Grebe, J.; Gröb, T.; Harms, K.; Hiller, W.; Krieger, M.; Massa, W.; Merle, J.; Möhlen, M.; Neumüller, B. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 775.

[80] Ackermann, H.; Geiseler, G.; Harms, K.; Leo, R.; Massa, W.; Weller, F. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1500.

[81] Neumüller, B. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 799.

[82] Hagenbach, A.; Athenstädt, S.; Daróczi, H. E.; Abram, U. und Alberto, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2709.

[83] Bock, H. und Dieck, H. T., *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem. Biochem. Biophys. Biol.* **1966**, 21, 739.

[84] Miller, J. S.; Visscher, M. O. und Caulton, K. G., *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1632.

[85] Gröb, T.; Müller, C.; Massa, W.; Miekisch, T.; Seybert, G.; Harms, K. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2191.

[86] Schrumpf, F.; Roesky, H. W. und Noltemeyer, M., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, 45, 1600.

[87] Bennett, B. K.; Saganic, E.; Lovell, S.; Kaminsky, W.; Samuel, A. und Mayer, J. M., *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4127.

[88] Meyer zu Köcker, R.; Frenzen, G.; Neumüller, B. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 431.

[89] Krieger, M.; Gould, R. O.; Harms, K.; Greiner, A. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 747.

[90] Katti, K. V.; Singh, P. R.; Barnes, Ch. L.; Katti, K. K.; Kopicka, K. ; Ketring, A. R. und Volkert, W. A., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, 48, 1381.

[91] Katti, K. V.; Singh, P. R.; Katti, K. K.; Volkert, W. A. und Ketring, A. R., *Radiochim. Acta* **1994**, 66/67, 129.

[92] Katti, K. K.; Singh, P. R.; Volkert, W. A.; Anderson, C. J.; Welch, M. J.; Hoffman, T.; Katti, K. V.; Ketring, A. R. und Wang, M., *Appl. Radiat. Isot.* **1995**, 46, 53.

[93] Roesky, H. W.; Hesse, D.; Rietzel, M. und Noltemeyer, M., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, 45, 72.

[94] Schlecht, S.; Deubel, D. V.; Frenking, G.; Geiseler, G.; Harms, K.; Magull, J. und Dehnicke, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 887.

[95] Nußhär, D.; Weller, F. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1121.

[96] Abram, U.; Schmidt-Brücken, B.; Hagenbach, A.; Hecht, M.; Kirmse, R. und Voigt, A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 838.

[97] Dilworth, J. R.; Neaves, B. D.; Hutchinson, J. P. und Zubieta, J. A., *Inorg. Chim. Acta* **1982**, L223.

[98] Tsang, B. W.; Reibenspies, J. und Martell, A. E., *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 211, 23.

[99] Abram, U. und Hagenbach, A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1719.

[100] Grün, M.; Harms, K.; Meyer zu Köcker, R. und Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1091.

[101] Abram, U.; Lorenz, B.; Kaden, L. und Scheller, D., *Polyhedron* **1988**, 7, 285.

[102] Andersen, N. G.; Ramsden, P. D.; Che, D.; Parvez, M. und Keay, B. A., *Org. Lett.* **1999**, 1, 2009.

[103] Horner, L. und Winkler, H., *Tetrahedron Lett.* **1964**, 175.

[104] Garrou, P. E., *Chem. Rev.* **1985**, 85, 171.

[105] Macgregor, S. A., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 67.

[106] Lugan, N.; Lavigne, G. und Bonnet, J.-J., *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 585.

[107] Deeming, A. J. und Smith, M. B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2041.

[108] Deeming, A. J. und Smith, M. B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3383.

[109] Ponomarenko, V. I.; Pilyugina, T. S.; Khripun, V. D.; Grachova, E. V.; Tunik, S. P.; Haukka, M. und Pakkanen, T. A., *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 111.

[110] Uchida, Y.; Kozawa, H. und Oae, S., *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6365.

[111] Uchida, Y.; Matsuoka, K.; Kajita, R.; Kawasaki, Y. und Oae, S., *Heteroat. Chem.* **1997**, 8, 439.

[112] Uchida, Y.; Matsumoto, M. und Kawamura, H., *Heteroat. Chem.* **2003**, 14, 72.

[113] Tsai, S.-C.; Fu, Y.-S.; Liao, J.-H. und Yu, S. J., *Helv. Chim. Acta* **2006**, 89, 3007.

[114] Steiner, A. und Stalke, D., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1752.

[115] Edwards C. F.; Griffith, W. P.; White, A. J. P. und Williams, D. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 957.

[116] Shih, K.-Y.; Fanwick, P. E. und Walton, R. A., *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 212, 23.

[117] Schmidt-Brücken, B. und Abram, U., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 951.

[118] Keene, F. R.; Stephenson, P. J. und Tiekink, R. T., *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 187, 217.

[119] Baldas, J.; Boas, J. F.; Bonnyman, J. und Williams, G. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2395.

[120] Johnson, N. P.; Lock, C. J. L. und Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.,* **1964**, 1054.

[121] CHECK, ein Programm zum Auffinden von systematischen Auslöschungen von Reflexgruppen. Kretschmar, M., Universität Tübingen **1998**.

[122] SIR 92, ein Programm zur Strukturlösung. Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C. und Guagliardi, A., *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343.

[123] SHELXS 86, 97 Programm zur Lösung von Kristallstrukturen. Sheldrick, G.M., Universität Gottingen **1986**, bzw. **1997**. Sheldrick, G.M., *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467.

[124] SHELXL 97, ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen. Sheldrick, G.M.,Universität Göttingen **1997**.