

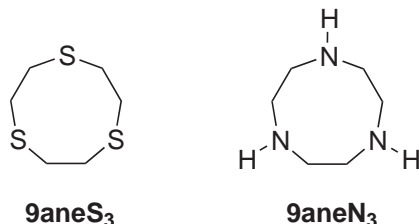
Kapitel 2

Ergebnisse und Diskussion Teil I Re- und Tc-Komplexe mit Thio- und Azakronenethern

Die Koordinationschemie der beiden Elemente Rhenium und Technetium ist aufgrund ihres großen Anwendungspotenzials in der Nuklearmedizin in den vergangenen 30 Jahren Gegenstand intensiver Forschung gewesen [1, 2]. Dabei haben sich die Arbeiten stark auf die Oxidationsstufen „+IV“ und „+V“ konzentriert, da sich diese beiden Oxidationsstufen mit organischen Liganden relativ leicht stabilisieren lassen. Aufgrund ihrer hohen Stabilität nehmen solche Komplexe einen besonderen Stellenwert bei der Erforschung von Radiopharmaka ein. Darüber hinaus sind Komplexe mit den Metallionen auf diesen beiden Oxidationsstufen durch Reduktion der leicht verfügbaren Ausgangsverbindungen Perrhenat $[\text{ReO}_4]^-$ und Pertechnetat $[\text{TcO}_4]^-$ problemlos zugänglich. Metallorganische Verbindungen galten dagegen lange Zeit als unbrauchbar für nuklearmedizinische Anwendungen, da sie in der Regel instabil sind und oftmals leicht hydrolysieren. Das änderte sich nach Veröffentlichung kationischer Isonitrilkomplexe mit der allgemeinen Formel $[\text{Tc}(\text{NCR})_6]^+$ durch Davison *et al.* [27, 28]. Solche Verbindungen werden heute in der Myocardialdiagnostik eingesetzt.

Das Interesse an stabilen metallorganischen Rhenium- bzw. Technetiumverbindungen ist seitdem stets gestiegen, da mit ihnen der Zugang zu den noch weniger erforschten niedrigen Oxidationsstufen „+I“ und „+II“ und den hohen Oxidationsstufen „+VI“ und „+VII“ erleichtert wird. Als besonders geeignet haben sich die stark chelatisierenden Liganden 1,4,7-Trithiacyclononan (9aneS_3) und 1,4,7-Triazacyclononan

(9aneN₃) erwiesen.



Es hat sich gezeigt, dass $\{(9aneL_3)M\}$ -Fragmente ($L = N,S$) thermodynamisch stabil und kinetisch größtenteils inert sind. Durch diese Eigenschaften ermöglichen sie Redoxreaktionen am Metallzentrum und Substitutionsreaktionen auf der entgegengesetzten Seite der Koordinationssphäre unter Beibehaltung der $\{(9aneL_3)M\}$ -Einheit.

2.1 Re- und Tc-Komplexe mit 1,4,7-Trithiacyclononan

Das Koordinationsverhalten des potenziell dreizähligen Liganden 9aneS₃ ist sowohl mit Rhenium als auch mit Technetium bereits umfassend erforscht. In Abbildung 2.1 ist ein zusammenfassender Überblick über alle strukturell charakterisierten Rhenium- und Technetiumkomplexe mit diesem Liganden gegeben. Setzt man $(NH_4)[ReO_4]$ in Anwesenheit von HBF_4 mit 9aneS₃ bei Raumtemperatur um, erhält man die Trioxorhenium(VII)-Verbindung $[ReO_3(9aneS_3)](BF_4)$ (**1**) [29]. Hermann *et al.* konnten zeigen, dass die Darstellung des Kations auch durch die Reaktion von $[Re_2O_7]$ mit 9aneS₃ in THF möglich ist. Dabei führt die heterolytische Spaltung des Lösungsmitteladduktes $[(O_3Re)O(ReO_3 \cdot 2L)]$ zur Bildung von $[ReO_3(9aneS_3)][ReO_4]$ [30, 31]. Die Darstellung eines analogen Trioxotechnetium(VII)-Komplexes ist auf diesen beiden Wegen aus unterschiedlichen Gründen nicht möglich. $[Tc_2O_7]$ ist eine leichtflüchtige Verbindung und deshalb aus Strahlenschutzgründen kein geeignetes Ausgangsmaterial. Die Reaktion von $(NH_4)[TcO_4]$ mit 9aneS₃ führt in Anwesenheit von HBF_4 nicht zum entsprechenden Trioxokomplex, sondern nach einiger Zeit zum Tc(II)-Komplex $[Tc(9aneS_3)_2](BF_4)_2$ (**2**). Als Reduktionsmittel dient bei dieser Reaktion ein Zersetzungsprodukt des Liganden. Die Ausbeute lässt sich daher durch Zugabe eines Reduktionsmittels wie z.B. $SnCl_2$ erheblich verbessern [32]. Unter den gleichen Bedingungen lässt sich auch $(NH_4)[ReO_4]$ zum entsprechenden $[Re(9aneS_3)_2](BF_4)_2$ umsetzen. Anders als bei der Technetiumverbindung entsteht der Rheniumkomplex ausschließlich nach Zugabe eines Reduktionsmittels [33]. Die Reaktion beider Kom-

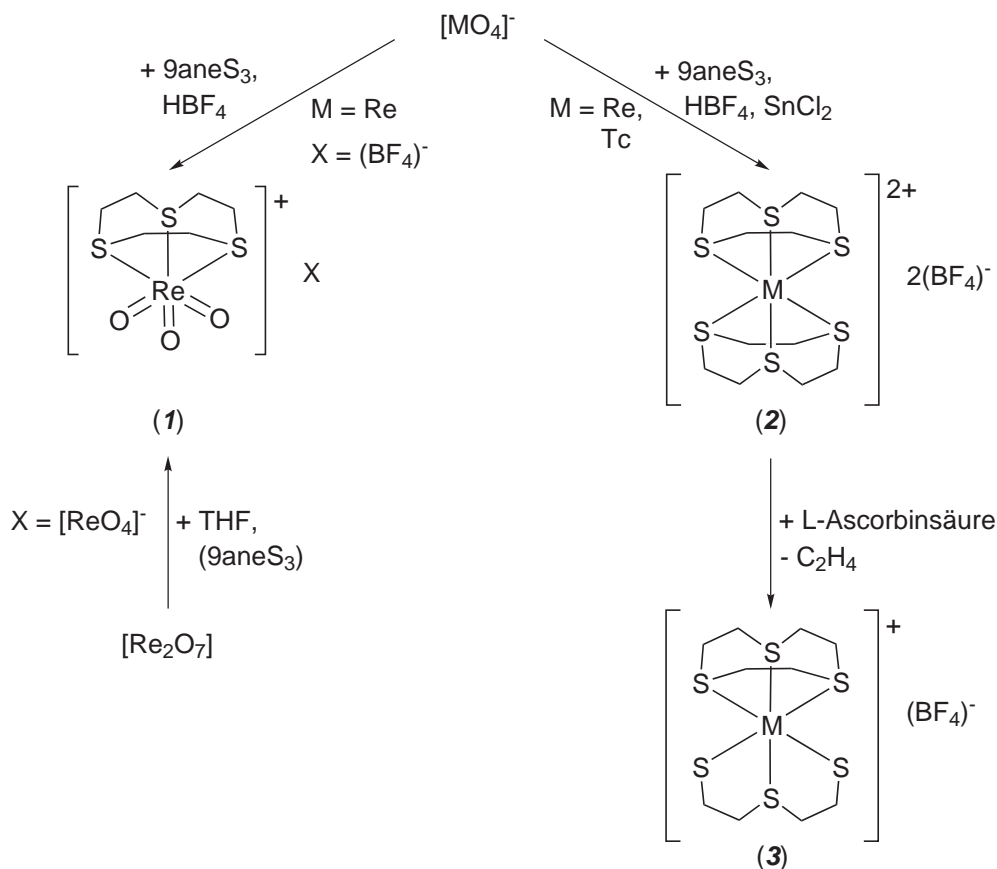


Abbildung 2.1: Überblick über alle strukturell charakterisierten Re- und Tc-Komplexe mit 9aneS₃ als Ligand. Ausgehend von [TcO₄]⁻ bzw. [ReO₄]⁻ und [Re₂O₇].

plexe $[M(9aneS_3)_2](BF_4)_2$ ($M = Re, Tc$) mit L-Ascorbinsäure führt zur Abspaltung von Ethen und der Bildung der Rhenium(III)- bzw. Technetium(III)-Komplexe $[M(9aneS_3)(SC_2H_4SC_2H_4S)](BF_4)_2$ ($M = Re, Tc$) (**3**) [34, 35].

Neben den bisher vorgestellten Rhenium- und Technetiumverbindungen mit 1,4,7-Trithiacyclononan als Ligand, existieren noch die beiden Re(I)- und Tc(I)-Tricarbonylkomplexe $[M(CO)_3(9aneS_3)]X$ ($M = Re, Tc; X = Br, Cl$) (**4**) (s. Abb. 2.2). Dabei war lange Zeit nur der Rheniumkomplex über die Umsetzung von $[Re(CO)_5Br]$ mit 9aneS₃ in siedendem DMF zugänglich [36]. Mit der Entwicklung einer Niederdrucksynthese für das $[M(CO)_3X_3]^{2-}$ Anion durch R. Alberto *et al.* [37, 38] ist auch für das Technetium ein einfacher Zugang zu Verbindungen mit einem facialen Tricarbonylzentrum gegeben. Durch Umsetzung des $[Tc(CO)_3X_3]^{2-}$ Anions mit 9aneS₃ ist die Synthese des $[Tc(CO)_3(9aneS_3)]X$ ($X = Br, Cl$) unter sehr milden Bedingungen möglich [39]. Wie

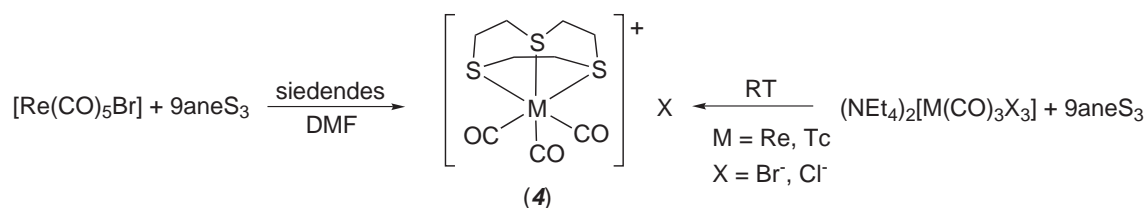


Abbildung 2.2: Synthesen für die Darstellung von $[\text{M}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]^+$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Tc}$).

später gezeigt wurde, lässt sich dieser Syntheseweg auch auf das entsprechende Rheniumanalogon übertragen [40]. Beide Tricarbonylverbindungen zeichnen sich durch eine große Stabilität aus. Sie sind inert gegenüber Hydrolyse und Sauerstoff und gehen keine oxidativen Decarbonylierungsreaktionen ein. $[\text{Re}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]^+$ ist so stabil, dass nach mehrtägigem Kochen in 1 M Salpetersäure keine Zersetzung beobachtet werden kann. Auch der Technetiumkomplex $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]^+$ ist relativ stabil gegenüber Oxidation. Es lässt sich auch nach mehreren Stunden in 3%iger Wasserstoffperoxidlösung keine Zersetzung beobachten. Erst durch Erhitzen mit 30%igem H_2O_2 wird der Komplex schnell zum Pertechnetat $[\text{TcO}_4]^-$ oxidiert.

2.2 Re- und Tc-Komplexe mit 1,4,7-Triazacyclononan

Bei einem Vergleich der strukturell charakterisierten Verbindungen mit dem Liganden 1,4,7-Triazacyclononan (9aneN_3) werden große Unterschiede zu den Komplexen mit 9aneS_3 deutlich. Während mit dem Schwefelliganden eine Reihe von Technetiumkomplexen existieren, gibt es mit dem Liganden 9aneN_3 bis heute nur eine einzige, strukturell charakterisierte Verbindung. Es handelt sich dabei um das durch Umsetzung von $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ mit 9aneN_3 , darstellbare $[\text{Tc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(9\text{aneN}_3)]^+$ [41]. Dagegen ist die Chemie des Rheniums mit diesem Stickstoffliganden wesentlich besser erforscht und zeigt eine deutlich größere Vielfalt als mit 1,4,7-Trithiacyclononan. Ein Überblick über die wichtigsten Rheniumkomplexe mit 9aneN_3 ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Analog zur Synthese von $[\text{Re}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]^+$ gibt es auch für die Darstellung des Komplexes $[\text{Re}(\text{CO})_3(9\text{aneN}_3)]^+$ (**5**) zwei unterschiedliche Möglichkeiten. Sowohl die Umsetzung von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ mit 9aneN_3 in siedendem DMF [36], als auch die Ligandenaustauschreaktion von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]^{2-}$ mit dem Triazaliganden bei Raumtemperatur führen zum entsprechenden Tricarbonylkomplex (**5**). Anders als $[\text{Re}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]^+$ ist $[\text{Re}(\text{CO})_3(9\text{aneN}_3)]^+$ kinetisch nicht gänzlich inert, so dass

Re- und Tc-Komplexe mit 1,4,7-Triazacyclononan

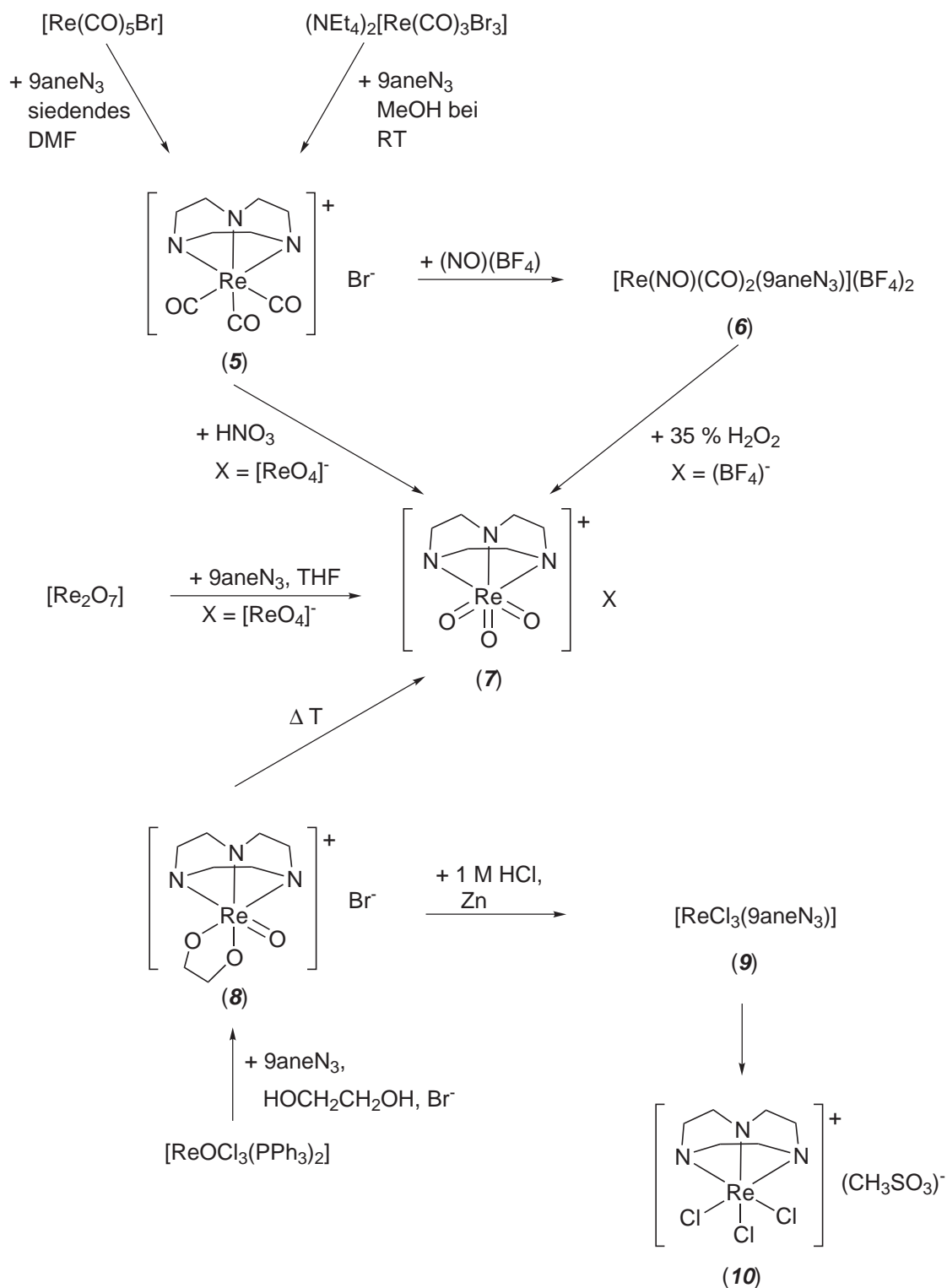


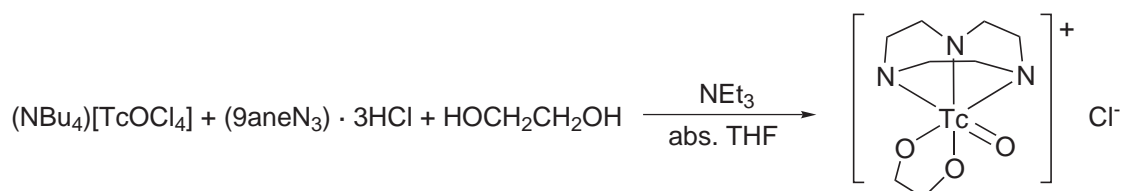
Abbildung 2.3: Überblick über die wichtigsten, strukturell charakterisierten Re-Komplexe mit 9aneN₃ als Ligand.

weitere Ligandenaustauschreaktionen möglich sind. Die Umsetzung von $[\text{Re}(\text{CO})_3(9\text{aneN}_3)]^+$ mit $(\text{NO})(\text{BF}_4)$ führt zu dem strukturell nicht charakterisierten Rhenium(I)-Nitrosylkomplex $[\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2(9\text{aneN}_3)]^{2+}$ (**6**) [42]. Dieser Komplex ist die Ausgangsverbindung für eine Reihe neuer Rheniumverbindungen der allgemeinen Formel $[\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{R}(9\text{aneN}_3)]^{n+}$. Dabei sind die Strukturen der Komplexe mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{NH}_3$ und die dimere Verbindung $[\{\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(9\text{aneN}_3)\}_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)]^{2+}$ durch Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt [43, 44]. Die beiden Verbindungen $[\text{Re}(\text{CO})_3(9\text{aneN}_3)]^+$ (**5**) und $[\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2(9\text{aneN}_3)]^{2+}$ (**6**) lassen sich im Gegensatz zu dem analogen Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]^+$ (**4**) durch eine oxidative Decarbonylierungsreaktion in die Rhenium(VII)-Verbindung $[\text{ReO}_3(9\text{aneN}_3)]^+$ (**7**) überführen [42]. Das gleiche Kation lässt sich auch auf dem schon beim $[\text{ReO}_3(9\text{aneS}_3)]^+$ vorgestellten Weg, der heterolytischen Spaltung von $[\text{Re}_2\text{O}_7]$ mit 9aneN_3 in THF, darstellen [30,31]. Einen weiteren Syntheseweg für die Darstellung von $[\text{ReO}_3(9\text{aneN}_3)]^+$ liefert die thermische Zersetzung der Rhenium(V)-Verbindung $[\text{ReO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]^+$ (**8**) [45]. Dieser Komplex lässt sich leicht durch Umsetzung von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit 9aneN_3 und Ethylenglycol in trockenem THF darstellen und ist eine weitere gute Ausgangsverbindung für viele neue Rheniumkomplexe mit 9aneN_3 . Er lässt sich z.B. durch Zink zum Rhenium(III)-Komplex $[\text{ReCl}_3(9\text{aneN}_3)]$ (**9**) reduzieren [46]. Durch eine anschließende Umsetzung mit Methanschwefelsäure lässt sich das Produkt zum Re(IV)-Komplex $[\text{ReCl}_3(9\text{aneN}_3)](\text{CH}_3\text{SO}_3)$ (**10**) oxidieren.

Neben den vorgestellten Oxo-, Carbonyl- und Nitrosylkomplexen existieren auch Rheniumimidokomplexe der allgemeinen Formel $[\text{Re}(\text{NR}_1)\text{R}_2\text{R}_3(9\text{aneN}_3)]$ ($\text{R}_1 = \text{Ph}, \text{tBu}, \text{Ar}$; $\text{R}_{2/3} = \text{OH}/\text{PPh}_3, \text{O}/\text{N}^t\text{Bu}, \text{O}/\text{Ar}, \text{C}_2\text{O}_4$) [47, 48].

Auf der Suche nach neuen stabilen Technetiumverbindungen mit 1,4,7-Triazacyclononan erscheint die Synthese eines dem $[\text{ReO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]^+$ analogen Komplexes als besonders vielversprechend. Diese Verbindung sollte durch Umsetzung von $[\text{TcOCl}_4]^-$ mit 9aneN_3 und Ethylenglycol darstellbar sein. Das $[\text{TcO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]^+$ -Kation sollte ähnlich wie $[\text{ReO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]^+$ als Ausgangsstoff für die Synthese weiterer Komplexe mit dem Triazakronenether geeignet sein.

Nach Deprotonierung mit Triethylamin reagiert $9\text{aneN}_3 \cdot 3 \text{HCl}$ mit $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ und Ethylenglycol in THF zu dem Technetium(V)-Komplex $[\text{TcO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Cl}$.



Aufgrund der Radioaktivität des Technetiums sind die zur Verfügung stehenden analytischen Methoden begrenzt. Dennoch erlaubt die Kombination von Infrarotspektroskopie, Kernresonanzspektroskopie und Röntgenstrukturaufklärung eine gesicherte Aussage über Struktur und Zusammensetzung der hergestellten Substanzen. Im vorliegenden Fall besitzt die Röntgenstrukturanalyse eine besonders große Bedeutung, da sich die vorgestellten Verbindungen aufgrund des Fehlens von charakteristischen Signalen mit den anderen Analysemethoden nicht eindeutig charakterisieren lassen.

$[\text{TcO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Cl}$ fällt als blaugraues Pulver aus der Reaktionslösung aus. Der Komplex lässt sich analog zum Re-Komplex aus einer mit NaBr gesättigten, wässrigen Lösung umkristallisieren. Dabei bildet sich $[\text{TcO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ in Form großer, dunkelblauer Kristalle. Der Feststoff ist an der Luft stabil. In Lösung lässt sich dagegen nach einiger Zeit eine Umwandlung beobachten. Das Infrarotspektrum von $[\text{TcO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ zeigt die Bande für die Tc=O-Valenzschwingung bei 949 cm^{-1} , die im Vergleich zum $[\text{ReO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ (961 cm^{-1}) [45] zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Die Lage der Absorptionsmaxima für die Tc-OC-Valenzschwingungen (656 und 610 cm^{-1}) unterscheiden sich dagegen kaum von denen des Re-Komplexes (654 und 615 cm^{-1}).

$[\text{TcO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Eine Darstellung des Komplexkations ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Das Technetiumatom ist in dieser Verbindung von einem terminal gebundenen Sauerstoffatom, einem chelatgebundenen Glycolatoliganden und 1,4,7-Triazacyclononan verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Tc–O1-Abstand liegt mit $1.669(2)\text{ \AA}$ in einem für Tc(V)-Oxokomplexe typischen Bereich und ist innerhalb der Standardabweichung identisch mit dem im $[\text{ReO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ ($1.7(2)\text{ \AA}$) [45] und der dazu isoelektronischen Verbindung $[\text{ReO}(\text{cp}^*)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ ($1.696(2)\text{ \AA}$) [49]. Auch die Abstände des Technetiumatoms zu den Sauerstoffatomen des Glycolatliganden ($1.928(2)$, $1.939(2)\text{ \AA}$) sind in guter Übereinstimmung mit den Werten im entsprechenden Rheniumanalogon ($1.93(1)$, $1.939(9)\text{ \AA}$) und nur geringfügig kürzer als in $[\text{ReO}(\text{cp}^*)-$

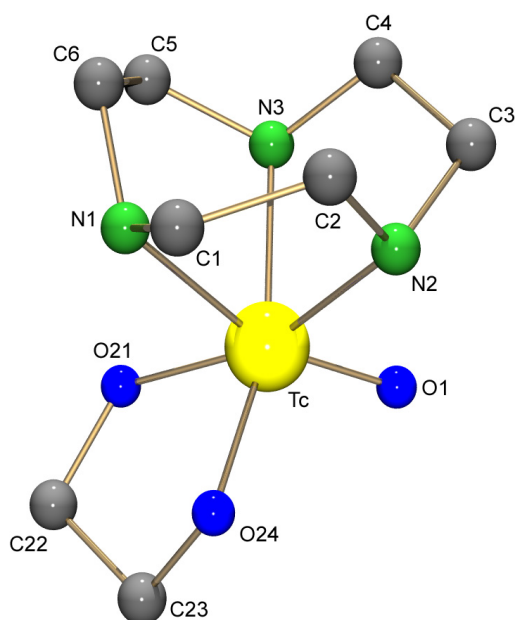


Abbildung 2.4: Darstellung des Moleküllkations von $[\text{TcO}(\text{9aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bindungslängen [Å]

Tc–N1	2.260(2)	Tc–N2	2.174(2)	Tc–N3	2.164(2)
Tc–O1	1.669(2)	Tc–O21	1.928(2)	Tc–O24	1.939(2)
O21–C22	1.433(4)	C22–C23	1.516(4)	C23–O24	1.438(3)

Bindungswinkel [°]

N1–Tc–N2	74.6(1)	N1–Tc–N3	75.9(1)
N2–Tc–N3	80.1(1)	N1–Tc–O1	160.3(1)
N1–Tc–O21	85.0(1)	N1–Tc–O24	84.7(1)
N2–Tc–O1	87.8(1)	N2–Tc–O21	159.3(1)
N2–Tc–O24	98.0(1)	N3–Tc–O1	92.7(1)
N3–Tc–O21	92.6(1)	N3–Tc–O24	160.3(1)
O1–Tc–O21	111.9(1)	O1–Tc–O24	106.8(1)
O21–Tc–O24	82.7(1)		

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{TcO}(\text{9aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

(OCH₂CH₂O)]Br (1.966(2), 1.963(2) Å). Der Glycolatoligand bildet zusammen mit dem Technetiumatom einen verdrehten Fünfring. Dabei weisen die Bindungslängen innerhalb des Fünfrings auf das Vorliegen reiner Einfachbindungen hin. Bei den Tc–N-Bindungen lassen sich zwei unterschiedliche Bindungslängen unterscheiden. Der starke strukturelle *trans* Einfluss des terminal gebundenen Oxoliganden führt im Vergleich zu den Tc–N2- und Tc–N3-Abständen (2.174(2) und 2.164(2) Å) zu einer deutlich längeren Tc–N1-Bindung (2.260(2) Å). Die N–Tc–N-Bindungswinkel sind deutlich kleiner als 90°, was durch die Struktur des Liganden vorgegeben ist und zu der Verzerrung des Koordinationspolyeders beiträgt. Darüber hinaus weicht auch der O21–Tc–O24-Bindungswinkel des chelatgebundenen Glycolatliganden vom idealen Oktaederwinkel ab, was die Verzerrung des Koordinationspolyeders noch verstärkt. Eine Besonderheit der Festkörperstruktur des [TcO(9aneN₃)(OCH₂CH₂O)]Br ist die Ausbildung eines zweidimensionalen Netzwerkes von Wasserstoffbrückenbindungen. Die aziden Wasserstoffatome des 9aneN₃-Liganden bilden dabei Wasserstoffbrücken zu den benachbarten Bromid-Anionen und führen so zu einer Schichtstruktur (s. Abb. 2.5).

Obwohl sich [TcO(9aneN₃)(OCH₂CH₂O)]Br und [ReO(9aneN₃)(OCH₂CH₂O)]Br in ihrer Struktur sehr ähneln, existieren dennoch große Unterschiede bei den Eigenschaften. Während beim [ReO(9aneN₃)(OCH₂CH₂O)]Br die Erwärmung des Feststoffs auf 144 °C zur Abspaltung von Ethylen und Bildung von [ReO₃(9aneN₃)]Br führt (s. Abb. 2.3 auf Seite 7), ist dies beim [TcO(9aneN₃)(OCH₂CH₂O)]Br nicht zu beobachten. Eine starke Erwärmung des Technetiumkomplexes als Feststoff führt zu einer unkontrollierten Zersetzung der Verbindung und keinem einheitlichen Produkt. Dementgegen

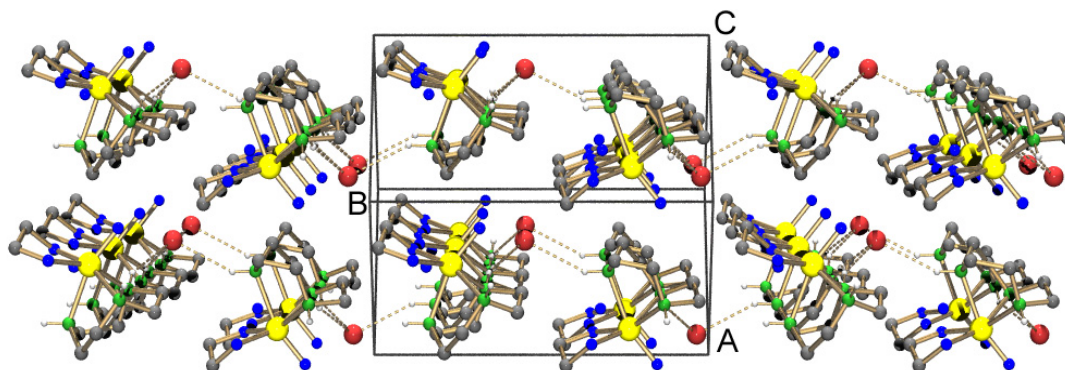
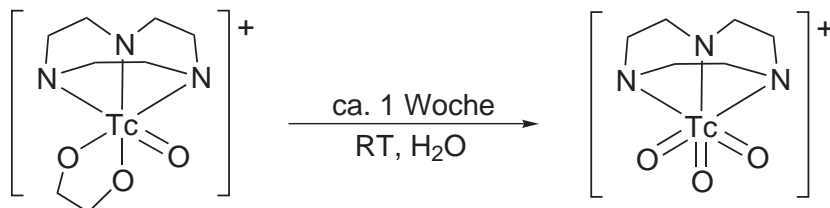


Abbildung 2.5: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von [TcO(9aneN₃)(OCH₂CH₂O)]Br · H₂O. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt.

lässt sich in wässriger Lösung bereits bei Raumtemperatur nach einiger Zeit eine Umwandlung beobachten. Dabei verfärbt sich die tiefblaue Lösung langsam nach gelb. Nach Reduzierung des Lösungsmittelvolumens bilden sich gelbe Kristalle. Es handelt es sich hierbei um den Tc(VII)-Komplex $[\text{TcO}_3(9\text{aneN}_3)]\text{Br}$.



Die Eigenschaften dieser Verbindung sind denen des Re-Analogen $[\text{ReO}_3(9\text{aneN}_3)]\text{X}$ ($\text{X} = [\text{ReO}_4], (\text{BF}_4), \text{Br}$) sehr ähnlich. Der Technetiumkomplex ist sehr stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Er löst sich nur sehr schlecht in organischen Lösungsmitteln, lässt sich aber aus Wasser umkristallisieren.

$[\text{TcO}_3(9\text{aneN}_3)]\text{Br}$ kristallisiert nach einigen Tagen aus einer wässrigen Lösung in Form gelber, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Platten aus. Der Komplex kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$ mit einem Drittel Molekül in der asymmetrischen Einheit. Eine Darstellung des Komplexkations ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

In diesem Komplex ist das Technetiumatom von drei Sauerstoffatomen und dem dreizähligen 1,4,7-Triazacyclononan verzerrt oktaedrisch koordiniert. Im Unterschied zu $[\text{TcO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]^+$ sind in dieser Verbindung alle Tc–N-Bindungslängen gleich lang (2.239(4) Å). Ebenso wie $[\text{TcO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ bildet $[\text{TcO}_3(9\text{aneN}_3)]\text{Br}$ im Festkörper ein durch Wasserstoffbrückenbindungen aufgebautes zweidimensionales Netzwerk aus (s. Abb. 2.7).

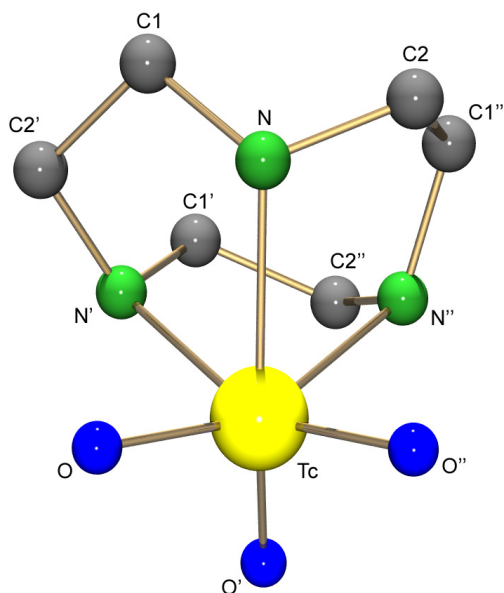


Abbildung 2.6: Darstellung des Moleküllkations von $[\text{TcO}_3(9\text{aneN}_3)]\text{Br}$.

Bindungslängen [Å]

Tc–N1	2.239(4)	Tc–N1'	2.239(4)	Tc–N1''	2.239(4)
Tc–O1	1.703(4)	Tc–O1'	1.703(4)	Tc–O1''	1.703(4)

Bindungswinkel [°]

N1–Tc–N1'	73.9(2)	N1–Tc–N1''	73.9(2)
N1'–Tc–N1''	73.9(2)	N1–Tc–O1	88.5(2)
N1–Tc–O1'	86.1(2)	N1–Tc–O1''	86.4(2)
N1'–Tc–O1	86.2(2)	N1'–Tc–O1'	88.5(2)
N1'–Tc–O1''	86.1(2)	N1''–Tc–O1	86.1(2)
N1''–Tc–O1'	156.2(2)	N1''–Tc–O1''	88.5(2)
O1–Tc–O1'	106.5(2)	O1–Tc–O1''	106.5(2)
O1'–Tc–O''	106.5(2)		

Symmetrieoperationen: (') $-x+y+1, -x+1, z$
 (") $-y+1, x-y, z$

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{TcO}_3(9\text{aneN}_3)]\text{Br}$.

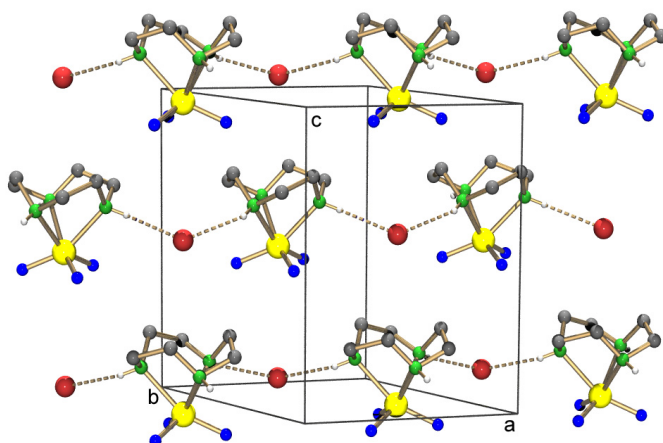
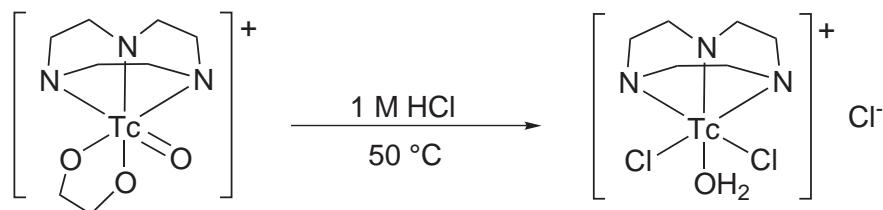


Abbildung 2.7: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $[\text{TcO}_3(9\text{aneN}_3)]\text{Br}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Verknüpfung durch Wasserstoffbrückenbindungen nur in einer Dimension dargestellt.

Das Reduktionsverhalten des $[\text{TcO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]^+$ unterscheidet sich deutlich von dem seines Rheniumanalogons. So ist die Reduktion von $[\text{ReO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]^+$ zum Re(III)-Komplex $[\text{ReCl}_3(9\text{aneN}_3)]$ in 1 M Salzsäure nur durch Zugabe von Zink als Reduktionsmittel möglich [46]. Dagegen lässt sich $[\text{TcO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ durch einfaches Erwärmen in 1 M HCl in den Tc(III)-Komplex $[\text{TcCl}_2(\text{OH}_2)(9\text{aneN}_3)]\text{Cl}$ überführen.



Dabei verfärbt sich die $[\text{TcO}(9\text{aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ -Lösung nach Erwärmung auf ca. 50°C zügig von dunkelblau nach grün. Nach Reduzierung des Lösungsmittelvolumens an der Luft bilden sich grüne Kristalle. $[\text{TcCl}_2(\text{OH}_2)(9\text{aneN}_3)]\text{Cl}$ ist sehr stabil und im Unterschied zu $[\text{ReCl}_3(9\text{aneN}_3)]$ gut in polaren, organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Dichlormethan und Methanol löslich.

$[\text{TcCl}_2(\text{OH}_2)(9\text{aneN}_3)]\text{Cl}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Eine Darstellung des Molekülka-

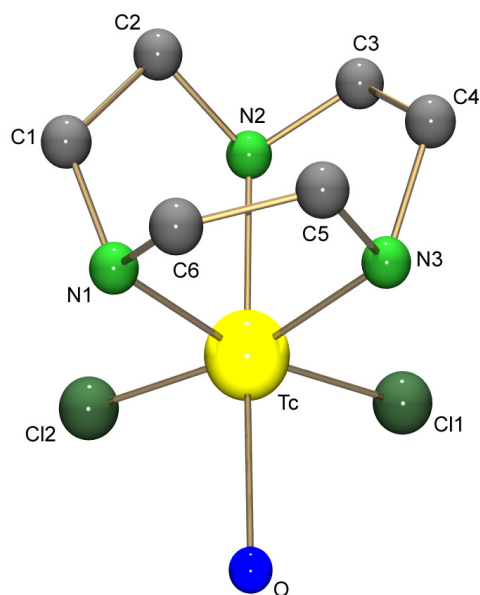


Abbildung 2.8: Darstellung des Moleküllkations von $[\text{TcCl}_2(\text{OH}_2)(9\text{aneN}_3)]\text{Cl}$.

Bindungslängen [Å]

Tc–N1	2.13(2)	Tc–N2	2.10(3)	Tc–N3	2.13(2)
Tc–Cl1	2.317(5)	Tc–Cl2	2.269(7)	Tc–O	2.29(2)

Bindungswinkel [°]

N1–Tc–N2	81.5(8)	N1–Tc–N3	78.4(6)
N2–Tc–N3	78.1(8)	N1–Tc–Cl1	167.9(4)
N1–Tc–Cl2	92.5(5)	N1–Tc–O	89.8(7)
N2–Tc–Cl1	90.2(5)	N2–Tc–Cl2	93.9(7)
N2–Tc–O	167.8(5)	N3–Tc–Cl1	91.4(5)
N3–Tc–Cl2	168.6(7)	N3–Tc–O	91.7(8)
Cl1–Tc–Cl2	96.7(2)	Cl1–Tc–O	97.0(4)
Cl2–Tc–O	95.1(4)		

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{TcCl}_2(\text{OH}_2)(9\text{aneN}_3)]\text{Cl}$.

tions ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt.

Das Technetiumatom ist in diesem Komplex verzerrt oktaedrisch von den drei Stickstoffatomen des 9aneN₃-Liganden, zwei Chloroliganden und einem Aqualiganden koordiniert. Die Bindungslängen der Stickstoffatome zum Metallatom sind innerhalb der Messungenauigkeiten gleich (2.10(3) – 2.13(2) Å). Es lässt sich in diesem Zusammenhang kein signifikanter Unterschied zwischen den strukturellen *trans*-Einflüssen der Chloro- bzw. des Aqualiganden feststellen. Dass es sich dennoch um einen Aquakomplex handelt und nicht um einen möglichen Tc(IV)-Komplex der Zusammensetzung [TcCl₃(9aneN₃)]⁺, wird durch eine Analyse der thermischen Auslenkungsparameter deutlich. Wie bei den Re–Cl-Abständen in der Kristallstruktur des Rhenium(IV)-Komplexes [ReCl₃(9aneN₃)]⁺ (2.289(4) und 2.331(3) Å) [46], findet man auch hier zwei unterschiedliche M–Cl-Bindungslängen (2.269(7) und 2.317(5) Å). Eine schlüssige Erklärung dieser strukturellen Besonderheit gibt es sowohl für den Rhenium- als auch für den Technetiumkomplex nicht. Der Tc–O-Abstand liegt mit 2.30(2) Å in einem für Tc-Aquakomplexe zu erwartenden Bereich [50]. Die Kohlenstoffatome des 9aneN₃-Liganden sind auf zwei Positionen fehlgeordnet. Aufgrund dieser Fehlordnung ließen sich die Kohlenstoffatome bei der Strukturverfeinerung nicht anisotrop berechnen. Diese Art der Fehlordnung findet man häufig bei Kristallstrukturen, in denen 1,4,7-Triazacyclononan oder dessen Derivat 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan als dreizähliger Chelatligand koordiniert.

Wie beim [TcO(9aneN₃)(OCH₂CH₂O)]Br und [TcO₃(9aneN₃)]Br tragen auch beim [TcCl₂(OH₂)(9aneN₃)]Cl die kleinen, durch die Struktur des Triazakronenether vorgegebenen N–Tc–N-Winkel hauptsächlich zur Verzerrung des Koordinationspolyeders bei. Wie bei den anderen beiden Technetiumkomplexen, führen auch im [TcCl₂(OH₂)(9aneN₃)]Cl Wasserstoffbrücken zur Ausbildung eines zweidimensionalen Netzwerkes im Festkörper (s. Abb. 2.9).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich der beim Rhenium etablierte Syntheseweg für die Darstellung von [ReO(9aneN₃)(OCH₂CH₂O)]Br auch auf Technetium als Edukt übertragen lässt. Die so synthetisierte Verbindung [TcO(9aneN₃)(OCH₂CH₂O)]Br unterscheidet sich vom [ReO(9aneN₃)(OCH₂CH₂O)]Br vor allem in ihrer geringeren Stabilität gegenüber Redoxprozessen. So lässt sie sich schon in Lösung unter nicht-inerten Bedingungen zum Tc(VII)-Komplex [TcO₃(9aneN₃)]Br oxidieren, oder ohne weitere Zugabe eines Reduktionsmittels in HCl zur Tc(III)-Verbindung [TcCl₂(OH₂)(9aneN₃)]Cl reduzieren.

