

Hochvalente und metallorganische Technetium- und Rheniumverbindungen

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

vorgelegt von
Elisabeth Oehlke
aus Hennigsdorf

2010

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Abram
 2. Gutachter: Prof. Dr. Konrad Seppelt
- Tag der mündlichen Prüfung: 30.03.2010

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Ulrich Abram für die Themenstellung, seine engagierte Betreuung und Begeisterung für Chemie und die Möglichkeit der Auslandsaufenthalte. Vielen Dank für die zahl- und hilfreichen Diskussionen, das immer offene Ohr und die Herausforderung an mich, immer mehr zu leisten.

Herrn Prof. Dr. Konrad Seppelt für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Roger Alberto für die Zeit in Zürich und seine Hilfen zur Synthese und Charakterisierung von Technetiumtricarbonylkomplexen.

Frau Prof. Dr. Koksch, Raheleh Rezaei Araghi und Kevin Pagel für die Bereitstellung der Peptidsequenzen.

Herrn Prof. Dr. Victor Deflon für die Möglichkeit in Sao Carlos, Brasilien, zu arbeiten und einen kleinen Teil dieses wunderschönen Landes kennenzulernen.

Henrik Braband für seine zahlreichen Hilfestellungen und seine Begeisterung für meine Chemie. Vielen Dank für die Betreuung in Zürich und die Einweisung in das Arbeiten mit ^{99m}Tc und ebenso vielen Dank, dass Du mit deiner Betreuung im Forschungspraktikum mein Interesse an der Organometallchemie von Rhenium und Technetium geweckt hast.

Hung Huy Nguyen für die Synthese der Benzamidinliganden, herausfordernde Diskussionen über Chemie und seine Freundschaft.

Adelheid Hagenbach für ihre Freundschaft und ihre Bereitschaft auch die kleinsten und empfindlichsten Technetiumkristalle für mich zu messen.

Bernd Kuhn für die freundschaftliche Zusammenarbeit im Labor und im Praktikum und für die andauernde Bereitschaft meine Computerprobleme zu lösen. Danke, dass ich mit den kleinsten Fragen zu Dir kommen konnte und Du Dir immer Zeit genommen hast.

Jacqueline Grewe für die Minimierung der Fehler in dieser Arbeit, Jennifer Schroer für die hilfreichen Diskussionen über unsere Chemie und allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Meinen Praktikanten Shushu Kong, Anna Fotinos, Pawel Arciszewski, Daniel Nikolić, Anna Oltmanns, Nils Kahlcke und Swantje Wiebalck für ihre Mitarbeit an dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern der Serviceeinrichtungen im Institut für Chemie für ihre stete Unterstützung.

Meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung. Vielen Dank vor allem an meinen Vater für die vielen Gespräche über Chemie und seine Hilfen zum Arbeiten mit einer HPLC-Anlage.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Ergebnisse und Diskussion Teil 1: Hochvalente Technetiumverbindungen	3
2.1	[R ₃ EOTcO ₃]-Verbindungen (E = C, Si).....	6
2.2	[R ₃ EOTcO ₃]-Verbindungen (E = Ge, Sn, Pb) und Derivate	11
3	Ergebnisse und Diskussion Teil 2: Metallorganische Technetium- und Rheniumkomplexe	19
3.1	Technetium- und Rheniumarylkomplexe	21
3.2	Technetium- und Rheniumcarbenkomplexe	28
3.3	Technetium- und Rheniumcarbonylkomplexe	40
3.3.1	Reaktionen mit N'-Picolybenzamidinen	42
3.3.2	Reaktionen mit Peptiden	51
4	Zusammenfassung	59
5	Summary	65
6	Experimenteller Teil	71
6.1	Ausgangsverbindungen	71
6.2	Untersuchungsmethoden	71
6.3	Röntgenkristallstrukturanalyse.....	72
6.4	Synthesen	73
6.4.1	[R ₃ EOTcO ₃] (E = C, Si; R = Me, ^t Pr, ^t Bu, Ph).....	73
6.4.2	[Ph ₃ GeOTcO ₃].....	73
6.4.3	[(THF)Ph ₃ SnOTcO ₃].....	73
6.4.4	[Ph ₃ PbOTcO ₃].....	74
6.4.5	[{ ^t Bu ₂ (O ₃ TcO)Sn(OH)} ₂].....	74
6.4.6	[TcOCl ₃ (OH ₂)THF].....	74
6.4.7	[(THF) ₄ Mg(OTcO ₃) ₂].....	75
6.4.8	[ReNPh ₂ (PPh ₃) ₂].....	75
6.4.9	[TcNPh ₂ (PPh ₃) ₂].....	75
6.4.10	[Re(CO) ₃ (bipy)Ph]	76

6.4.11	[Tc(CO) ₃ (bipy)Ph]	76
6.4.12	[TcNCl ₂ (HL ^{Ph}) ₂].....	77
6.4.13	[TcNPh ₂ (HL ^{Ph}) ₂]	77
6.4.14	[ReNPh(HL ^{Ph})(L ^{Ph})].....	78
6.4.15	[ReN(L ^{Me})(L ^{Ph}) ₂].....	78
6.4.16	[TcNCl(L ^{Me}) ₄]Cl.....	79
6.4.17	[Re(CO) ₃ (L ^{PyMor})].....	79
6.4.18	[Re(CO) ₃ (L ^{PyEt})]	80
6.4.19	[Re(CO) ₃ (L ^{PyCOOEt})]	80
6.4.20	[⁹⁹ Tc(CO) ₃ (L ^{PyMor})]	80
6.4.21	[⁹⁹ Tc(CO) ₃ (L ^{PyCOOEt})].....	81
6.4.22	[^{99m} Tc(CO) ₃ (L)] (L = L ^{PyMor} , L ^{PyEt} , L ^{PyCOOEt})	82
6.4.23	[Re(CO) ₃ (P)] (P = AHAHA, HAAHA, HAAAH).....	82
6.4.24	[⁹⁹ Tc(CO) ₃ (P)] (P = AHAHA, HAAHA).....	82
6.4.25	[^{99m} Tc(CO) ₃ (P)] (P = AHAHA, HAAHA, HAAAH)	82
6.4.26	[^{99m} Tc(CO) ₃ (P)] (P = AHAHAGGG, AHAHAHAGGG).....	83
7	Kristallographischer Anhang.....	85
7.1	[TcOCl ₃ (OH ₂)(THF)] · 2 THF	85
7.2	[Ph ₃ GeOTcO ₃].....	88
7.3	[(THF)Ph ₃ SnOTcO ₃].....	92
7.4	[{ ^t Bu ₂ (O ₃ TcO)Sn(OH)} ₂] · 2 THF	96
7.5	[(THF) ₄ Mg(OTcO ₃) ₂].....	99
7.6	[ReNPh ₂ (PPh ₃) ₂] · 2 THF	102
7.7	[TcNPh ₂ (PPh ₃) ₂] · 2 THF	106
7.8	[Re(CO) ₃ (bipy)Ph]	110
7.9	[Tc(CO) ₃ (bipy)Ph]	113
7.10	[TcNPh ₂ (L ^{Ph}) ₂] · C ₆ H ₆	116
7.11	[ReNPh(HL ^{Ph})(L ^{Ph})].....	119
7.12	[ReN(L ^{Me})(L ^{Ph}) ₂] · CH ₃ CN.....	123
7.13	[TcNCl(L ^{Me}) ₄]Cl.....	127
7.14	[Re(CO) ₃ (L ^{PyMor})].....	130
7.15	[Re(CO) ₃ (L ^{PyEt})].....	134
7.16	[⁹⁹ Tc(CO) ₃ (L ^{PyMor})]	137
8	Literaturverzeichnis.....	141

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström (100 pm)
A/Ala	Alanin
abs.	absolutiert
ber.	berechnet
bipy	Bipyridin
bpza	Bis(pyrazol-1-yl)acetat
bz	Benzyl
d	Dublett
DMF	Dimethylformamid
EPR	Elektronenspinresonanz
ESI-TOF	Elektrosprayionisierung-Flugzeitmassenspektrometer
Et	Ethyl
G/Gly	Glycin
gef.	gefunden
H/His	Histidin
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
ⁱ Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
L	Ligand
L/Leu	Leucin
m	mittel (medium)
Me	Methyl
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
P	Peptid
p-cymene	1-Methyl-4-(1-methylethyl)benzol

Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
q	Quartett
s	stark (strong)
t	Triplett
tacn	1,4,7-Triazacyclononan
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
w	schwach (weak)
δ	chemische Verschiebung
$\Delta\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite

1 Einleitung

Nuklearmedizinische diagnostische Verfahren ermöglichen die detaillierte Beschreibung der morphologischen Struktur von Organen und insbesondere die Untersuchung ihrer Funktion. Dabei werden bevorzugt Radiopharmazeutika des Isotops ^{99m}Tc eingesetzt. Das liegt zum Einen an der bequemen und preiswerten Zugänglichkeit dieses Nuklids über kommerzielle Generatorsysteme, aber auch an seinen nahezu optimalen physikalischen Eigenschaften ($E_\gamma = 140 \text{ keV}$, $t_{1/2} = 6 \text{ h}$) [1].

In der Forschung steht das β^- -strahlende Technetiumisotop ^{99}Tc ($3,2 \cdot 10^2 \text{ MBq}$ pro $100 \text{ mg Na}^{99}\text{TcO}_4$) zur Synthese und Charakterisierung von Technetiumverbindungen zur Verfügung, da ^{99m}Tc in makroskopischen Mengen nicht zugänglich ist und wegen seiner kurzen Halbwertszeit von 6 h und der enormen Radioaktivität ($100 \text{ mg Na}^{99m}\text{TcO}_4$ besitzen eine Aktivität von 10^{10} MBq) experimentell in makroskopischen Mengen auch kaum handhabbar wäre [2]. Aber auch das natürlich vorkommende höhere Homologe Rhenium wird aufgrund seiner oft sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften [3] häufig als Modellsystem für das radioaktive Technetium verwendet.

Die diagnostische Anwendung von ^{99m}Tc -Verbindungen begann 1961 mit der Nutzung von $^{99m}\text{TcO}_4^-$ zur Abbildung der Schilddrüse [4]. Anschließend wurden ^{99m}Tc -Komplexe entwickelt, die Organe wie Leber, Nieren, Knochen, Herz oder Gehirn darstellen und Einblicke in deren Funktion geben. Heutzutage konzentriert sich die Forschung darauf, biologisch aktive Moleküle, wie z.B. Peptide, Steroide oder andere an Neurorezeptoren bindende Moleküle, mit ^{99m}Tc zu markieren und so deren Verhalten im Körper abzubilden. Hierbei ist es bereits gelungen, Techniken zu entwickeln, die die Markierung mit hoher Ausbeute und auch hoher Stabilität erlauben, allerdings sind die Variationsmöglichkeiten der Metallzentren bislang limitiert [5].

Um die Auswahl an stabilen Metallzentren für die Synthese zu erhöhen, besteht ein ständiges Interesse an der Darstellung und Charakterisierung neuer Ausgangsverbindungen. Ein möglicher Zugang zu neuen Technetiumkomplexen ist die Suche nach stabilen und reproduzierbar herstellbaren Tc(VII) -Komplexen. Hier ist vor allem das $[\text{TcO}_3]^+$ -Core von Interesse [5]. Ob-

wohl es in den letzten Jahren gelungen ist, einige $[\text{TcO}_3]^+$ -Komplexe zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren [6,7,8], fehlt es weiterhin an stabilen Edukten. Die Synthese möglicher Tc(VII)-Edukte wird im ersten Teil dieser Arbeit besprochen.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit metallorganischen Technetium- und Rheniumkomplexen. Da die Hauptmotivation für die Erforschung der Technetiumchemie in der Vergangenheit die Anwendung in der Radiopharmazie war, ist die metallorganische Chemie dieses Elements vergleichsweise unterentwickelt [9]. Das liegt vor allem daran, dass metallorganische Verbindungen oft sowohl mit Instabilität an Luft und unter Feuchtigkeitseinfluss als auch mit Wasserunlöslichkeit assoziiert werden. Dabei weisen einige metallorganische Verbindungen eine erstaunliche Stabilität in aeroben, wässrigen Lösungen auf. Das wohl bekannteste Beispiel einer in der Natur vorkommenden metallorganischen Verbindung ist das Coenzym Vitamin B₁₂. In dessen reaktivem Zentrum findet sich eine Co-C-Einfachbindung (zu einer Methyl- oder einer Adenosylgruppe) [10]. Auch das Vorkommen von M-CO Fragmenten konnte in den letzten Jahren in einigen Metalloenzymen strukturell nachgewiesen werden [11,12]. Für die klinische Anwendung werden inzwischen eine zunehmende Anzahl von metallorganischen Verbindungen in Betracht gezogen [13,14]. Bis zur Routineanwendung hat es allerdings bisher nur eine dieser Verbindungen geschafft. Der Tc(I)-Isonitrilkomplex $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{L})_6]^+$ (L = Methoxyisobutylisonitril) wird zur Abbildung des Herzmuskels genutzt [15].

Ein für die Anwendung in der Radiopharmazie vielversprechendes metallorganisches Technetiumzentrum ist das $[\text{Tc}(\text{CO})_3]^+$ -Core. Weitere Ansätze befassen sich mit dem dazu isoelektronischen $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})]^{2+}$ -Core oder Komplexen mit N-heterocyclischen Carbenen [5]. Sowohl Carbonylliganden als auch N-heterocyclische Carbene besitzen starke Donor- und im ersteren Fall auch Akzeptoreigenschaften und damit eine Möglichkeit zur Darstellung stabiler Metallkomplexe. Diese Arbeit stellt neue Technetiumkomplexe mit Carbonylliganden und N-heterocyclischen Carbenen vor und beschäftigt sich zudem mit der bisher unbeachteten Chemie von Technetiumarylen.

2 Ergebnisse und Diskussion Teil 1:

Hochvalente Technetiumverbindungen

Koordinations- oder Organometallverbindungen von Technetium in der Oxidationsstufe VII sind relativ selten (Abbildung 1) [1,9]. Die Strukturen nur weniger Verbindungen konnten bisher durch Kristallstrukturanalyse bestimmt werden ([TcO₃Cl(bipy)] (**I**) [7], [TcO₃Cl(phen)] (**II**) [7], [TcO₃(bpza)] (**VIII**) [7], [TcO₃F] (**X**) [38], [TcO₃(tacn)]⁺ [6] und [TcO₃(tacn-bz-COOH)]⁺ [8] (**XII**)). Hinweise auf Zusammensetzung und Stereochemie aller anderen Verbindungen geben spektroskopische Studien und Elementaranalysen. Im Vergleich zu Technetium(VII)-Verbindungen sind Rhenium(VII)-Verbindungen sehr gut erforscht [16,17].

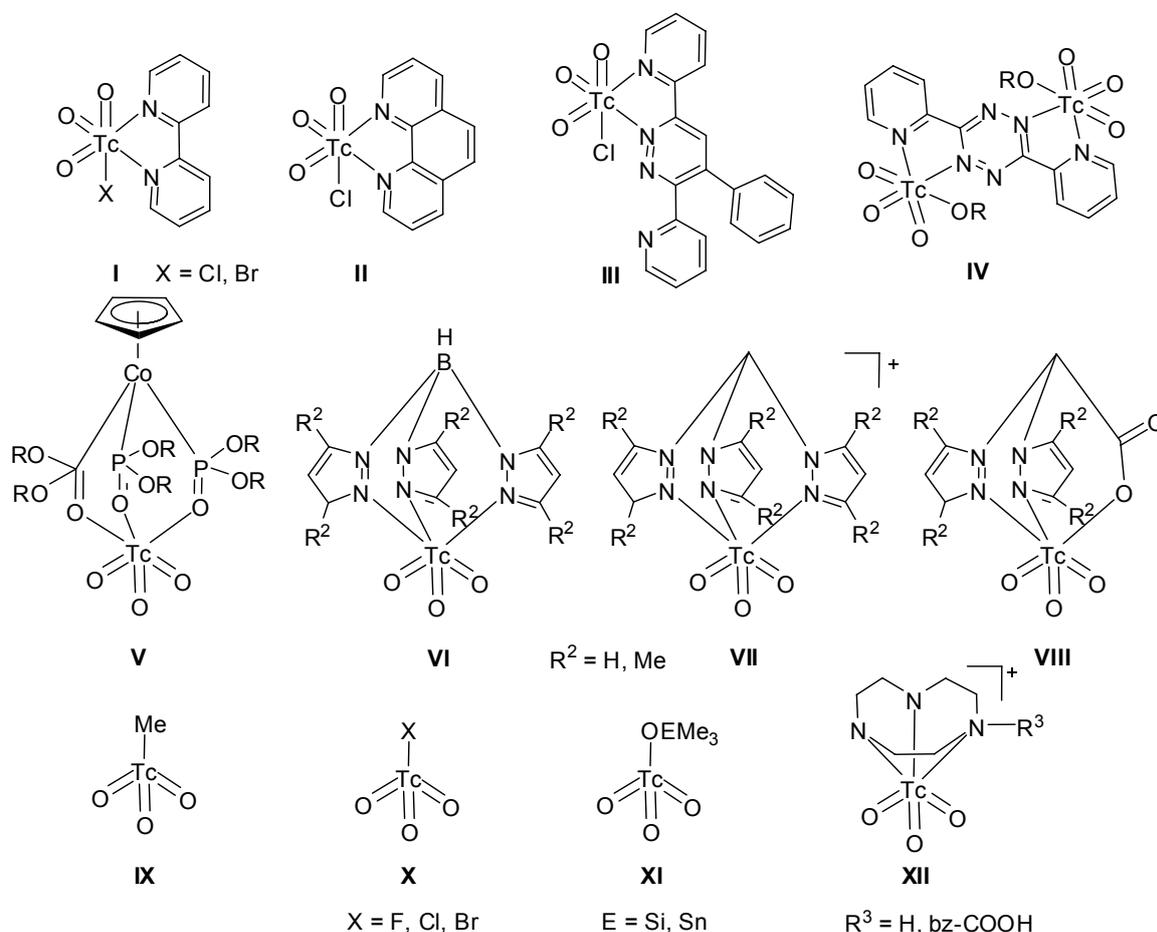


Abbildung 1: Strukturell bekannte [TcO₃]⁺-Verbindungen.

Diese sind vor allem wegen ihrer katalytischen Eigenschaften (Oxidation von Olefinen und Aromaten, Metathesereaktionen und Olefinierung von Aldehyden) von Interesse [18,19]. Die wohl bekannteste $[\text{ReO}_3]^+$ -Verbindung ist Methyltrioxorhenium(VII) (MTO), das als Katalysator bei der Metathese von funktionalisierten Olefinen eingesetzt wird.

Einer der Gründe für die Unterschiede der Technetium(VII)- und der Rhenium(VII)-Chemie ist das unterschiedliche Redoxverhalten dieser Elemente, das sich in einer geringeren Stabilität und höheren Reaktivität von Technetium(VII)-Verbindungen zeigt. Diese hydrolysieren in Wasser innerhalb kurzer Zeit zu Pertechnetat, der thermodynamisch und kinetisch stabilsten Tc(VII)-Verbindung. Zudem sind Trioxotechnetiumkomplexe gute Oxidationsmittel und können in Lösung sehr leicht reduziert werden [1].

Ein anderer Grund für die relativ geringe Anzahl von strukturell gut untersuchten Trioxotechnetiumverbindungen ist der Mangel an geeigneten Edukten. $[\text{ReO}_3]^+$ -Verbindungen werden in den meisten Fällen ausgehend von Re_2O_7 synthetisiert. Zwar konnte auch Tc_2O_7 als Edukt eingesetzt werden, z.B. zur Herstellung der Komplexe **VI** und **IX** [20,31], doch macht die Tatsache, dass es sowohl flüchtig als auch wasserempfindlich ist und zudem nur durch Hochtemperaturreaktionen synthetisiert werden kann, es nicht zu einem geeigneten Edukt für die Technetiumchemie [21]. Desweiteren verhält sich Tc_2O_7 häufig anders als Re_2O_7 . Das ist

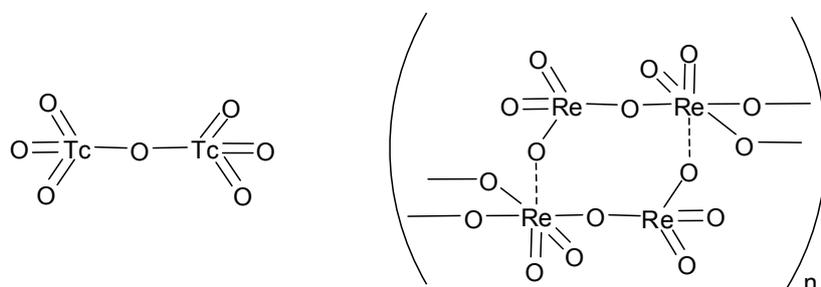


Abbildung 2: Strukturen von M_2O_7 .

durch die unterschiedlichen Strukturen der beiden Oxide (Abbildung 2) erklärbar. Tc_2O_7 -Kristalle enthalten einzelne zentrosymmetrische Moleküle, wobei die Technetiumatome tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert sind und die Tc-O-Tc-Brücke linear ist. Die terminalen Tc-O-Bindungen besitzen eine Durchschnittslänge von 1,673 Å, während die Tc-O-Bindungslängen zum verbrückenden Sauerstoffatom 1,840 Å betragen [22]. Re_2O_7 kristallisiert im Gegensatz zu Tc_2O_7 nicht in Form von einzelnen Molekülen, stattdessen enthält die Kristallstruktur tetramere Ringe, die aus verzerrt oktaedrischen $[\text{ReO}_6]$ - und tetraedrischen $[\text{ReO}_4]$ -Einheiten aufgebaut sind. Während in der tetraedrischen $[\text{ReO}_4]$ -Einheit die Bindungslängen sehr ähnlich sind (1,68 - 1,80 Å), weist die oktaedrische $[\text{ReO}_6]$ -Einheit drei lange (2,05 - 2,16 Å) und drei kurze (1,65 - 1,75 Å) Re-O-Bindungen auf [23]. Die vorge-

formte Rheniumtrioxoeinheit begünstigt die Bildung von $[\text{ReO}_3]^+$ -Komplexen, wobei die zweite Rheniumeinheit als Pertechnetat das zugehörige Anion bilden kann. Auch in Lösung ist diese vorgeformte Rheniumtrioxoeinheit zu finden. Aus verschiedenen Lösungsmitteln konnten Lösungsmitteladdukte von Re_2O_7 isoliert werden, die alle eine ähnliche Struktur aufweisen. Ein Rheniumatom ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen koordiniert, während das zweite Rheniumatom oktaedrisch von zwei Lösungsmittelmolekülen und vier Sauerstoffatomen umgeben ist [24]. Ähnliche Addukte konnten ausgehend von Tc_2O_7 bisher nicht isoliert werden.

Da die Synthese von $[\text{TcO}_3]^+$ -Verbindungen ausgehend von Tc_2O_7 aus den oben genannten Gründen nicht allgemein anwendbar ist, wurden andere Synthesewege verfolgt. Eine Möglichkeit ist die Oxidation von entsprechenden Technetium(V)-Komplexen. Dieser Ansatz führte in den letzten Jahren zur Synthese und Charakterisierung des Komplexes $[\text{}^{99}\text{TcO}_3(\text{tacn})]\text{Br}$ (**XII**) und dessen Derivaten. Zudem konnte eine Synthese für die analogen $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Komplexe und ein neues Konzept, Biomoleküle mit diesen Komplexen zu markieren, entwickelt werden [25,26,27].

Der gängigste Weg zur Synthese von $[\text{TcO}_3]^+$ -Verbindungen ist die Umsetzung von $(\text{NH}_4)\text{TcO}_4$ mit potentiell zwei- oder dreizähligen Liganden in Gegenwart einer starken Säure [1]. Es wird angenommen, dass die intermediär gebildete Pertechnetiumsäure, HTcO_4 , oder gemischte Anhydride aus HTcO_4 und der zugegebenen starken Säure die eigentlichen Edukte bei der Synthese sind. Probleme, die bei dieser Art von Reaktionsführung auftreten können, sind zum Einen die sofortige Reduktion der gebildeten $[\text{TcO}_3]^+$ -Komplexe durch anwesende Reduktionsmittel zum Anderen deren Hydrolyse durch das sich in der Reaktionslösung befindende Wasser. Beide Probleme wurden bei den meisten auf diese Weise isolierten Komplexen (**I - VIII, X**) durch deren schlechte Löslichkeit umgangen, da sie während der Reaktionen aus der Reaktionslösung ausfielen und so weder reduziert noch hydrolysiert werden konnten. Ein vielversprechender Ansatz für eine allgemein anwendbare Komplexsynthese ist die Umsetzung von $(\text{NBu}_4)\text{TcO}_4$ mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in trockenem Aceton und anschließende Zugabe von Tris(dimethylpyrazolyl)methan (Komplex **VII**) [28]. Hier wurden sowohl Reduktionsmittel als auch Wasser vermieden. Das Intermediat $[\text{TcO}_3(\text{OBF}_3)]^-$ konnte bisher allerdings nur durch ^{19}F -NMR und ^{11}B -NMR nachgewiesen werden.

Im Folgenden werden neue Möglichkeiten aufgezeigt, gemischte Anhydride der Technetiumsäure zu synthetisieren und zu isolieren. Ziel ist es, diese als mögliche Edukte für die Synthese von $[\text{TcO}_3]^+$ -Verbindungen zur Verfügung zu stellen.

2.1 [R₃EOTcO₃]-Verbindungen (E = C, Si)

Die erste [R₃EOTcO₃]-Verbindung, [Me₃SiOTcO₃], wurde 1982 von W. A. Nugent ausgehend von Silberpertechnetat und Chlorotrimethylsilan in Hexamethyldisiloxan synthetisiert. Die farblose Verbindung konnte als Feststoff aus der Reaktionslösung isoliert werden, wurde durch ¹H-NMR charakterisiert [29] und erwies sich als geeignetes Edukt für die Synthese von Trisimidotechnetium(VII)-Komplexen [30]. Die analoge Zinnverbindung, [Me₃SnOTcO₃], wurde neben Methyltrioxotechnetium(VII) aus der Reaktion von Technetiumheptoxid mit Tetramethylzinn erhalten [31].

Die entsprechenden Rheniumverbindungen sind bereits seit 1959 bekannt [32]. [Me₃SiOREo₃] ist eine wichtige Ausgangsverbindung für die Synthese von Rhenium(VI)-Alkoxiden und metallorganischen Rheniumoxiden, wie z. B. [Re₂O₃Me₆] [33], [Re₂O₄(CH₂CMe₃)₄] [34] oder [ReO₃R] (R = Aryl) [35]. Die Kristallstruktur der Verbindung zeigt einen Si-O-Re Winkel von 164° und sehr ähnliche Re-O- und Re=O-Bindungslängen [36]. Diese Tatsache führte zunächst zu der Annahme, dass die dem Perrhenat ähnliche Struktur auch eine solche Reaktivität zur Folge hat, doch zeigen sowohl Chemie als auch Spektroskopie, dass [Me₃SiOREo₃] normalerweise als [ReO₃]⁺-Synthon reagiert. Das konnte durch mechanistische Studien zur Synthese von [MeOREo₃] und seinen Derivaten und auch durch IR- und ¹⁷O-NMR-Studien gezeigt werden [37]. Diese Ergebnisse legen nahe, dass auch die analogen Technetiumverbindungen solche Reaktivität besitzen und somit als stabile und nicht flüchtige Ausgangsverbindungen für die Synthese von [TcO₃]⁺-Verbindungen dienen könnten. Von dem bereits synthetisierten [Me₃SiOTcO₃] ist bekannt, dass es flüchtig und daher als Ausgangsverbindung nicht allgemein anwendbar ist [7]. Sterisch anspruchsvollere Reste am Kohlenstoff- oder Siliziumatom, wie Phenyl-, Isopropyl- oder *tert*-Butylgruppen, sollten es ermöglichen, stabile und vor allem nicht flüchtige Verbindungen zu isolieren.

Reaktionen von AgTcO₄ mit jeweils einem Äquivalent Ph₃CCl bzw. R₃SiCl (R = Me, ⁱPr, Ph, Me₂^tBu) in 3 ml trockenem THF, (Me₃Si)₂O, Benzol oder Acetonitril ergeben [Ph₃COTcO₃] bzw. [R₃SiOTcO₃]-Verbindungen. Während der Reaktionen wird das schwerlösliche, gelbe AgTcO₄ in Lösung gezogen und farbloses AgCl fällt quantitativ aus den Reaktionslösungen aus. Nach etwa 15 min kann in den ⁹⁹Tc-NMR-Spektren kein Pertechnetat (δ = 18,52 ppm, Δv_{1/2} = 30 Hz in THF; Referenz: δ = 0 ppm TcO₄⁻ in H₂O) mehr nachgewiesen werden. Stattdessen findet sich ein Singulett der gebildeten [R₃EOTcO₃]-Verbindung, das in derselben Region wie Pertechnetat liegt, aber eine viel größere Halbwertsbreite aufweist (Tabelle 1, Abbildung 3). Die Region ist typisch für tetraedrisch koordinierte Tc(VII)-Komplexe, wie

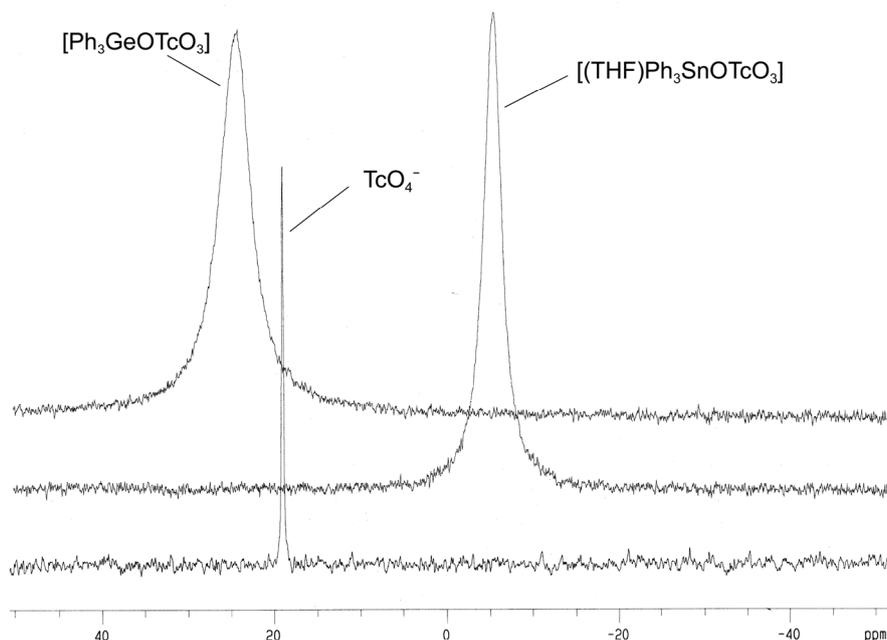


Abbildung 3: ^{99}Tc -NMR-Spektren von TcO_4^- , $[\text{Ph}_3\text{GeOTcO}_3]$ und $[(\text{THF})\text{Ph}_3\text{SnOTcO}_3]$.

z. B. $[\text{TcO}_3\text{F}]$ ($\delta = 45,1$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 27$ Hz in HF) [38] oder $[\text{O}_3\text{TcOC}(\text{O})\text{Ph}]$ ($\delta = 3$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 960$ Hz in Benzoylchlorid) [7]. Oktaedrisch koordinierte Tc(VII)-Komplexe weisen ein ^{99}Tc -NMR-Signal in der Region um 200 ppm auf [6,7]. Allen Tc(VII)-Komplexen ge-

Verbindung	$\delta(^{99}\text{Tc})$ in ppm	$\Delta\nu_{1/2}$ in Hz	Lösungsmittel
$[\text{Ph}_3\text{COTcO}_3]$	67,3	1045	THF
$[\text{Ph}(\text{O})\text{COTcO}_3]$ [7]	3,0	960	PhCOCl
$[\text{Me}_3\text{SiOTcO}_3]$ [29]	-0,1	a)	Toluol
$[\text{Me}_3\text{SiOTcO}_3]$	11,2	75	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$
$[\text{Pr}_3\text{SiOTcO}_3]$	8,8	127	THF
$[\text{Ph}_3\text{SiOTcO}_3]$	68,3	1572	THF
$[\text{Me}_2^t\text{BuSiOTcO}_3]$	42,7	307	THF
$[\text{Ph}_3\text{GeOTcO}_3]$	25,2	374	THF
$[\text{Me}_3\text{SnOTcO}_3]$ [31]	-1,2	a)	THF
$[(\text{THF})\text{Ph}_3\text{SnOTcO}_3]$	-6,0	356	THF
$[\text{Bu}_2(\text{O}_3\text{TcO})\text{Sn}(\text{OH})_2]$	-2,5	293	THF
$[\text{Ph}_3\text{PbOTcO}_3]$	7,0	102	THF
$[(\text{THF})_4\text{Mg}(\text{OTcO}_3)_2]$	-38,0	120	THF

Tabelle 1: ^{99}Tc -NMR-Daten der $[\text{R}_3\text{EOTcO}_3]$ -Verbindungen. (a) nicht angegeben

meinsam ist die im Vergleich zu Pertechetat größere Halbwertsbreite. Aufgrund des signifikanten elektrischen Quadrupolmoments von ^{99}Tc ($Q = -0,19(5) \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$) nimmt mit abnehmender Symmetrie der Verbindung die Peakbreite zu [9].

Mit Ausnahme der ^{99}Tc -NMR-Spektren wurde keine weitere Analytik der $[\text{R}_3\text{EOTcO}_3]$ -Verbindungen ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}$) durchgeführt, da die Produkte nicht aus den Reaktionslösungen isoliert werden konnten. Die Lösungen färben sich bereits nach wenigen Minuten gelb und innerhalb einer Stunde dunkelbraun, ein Anzeichen für die Zersetzung der $[\text{R}_3\text{EOTcO}_3]$ -Verbindungen ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}$). Das bestätigt sich durch die Abnahme der Signale in den ^{99}Tc -NMR-Spektren. Da keine anderen Peaks in den Spektren auftauchen, ist anzunehmen, dass die Verbindungen reduziert werden. Die Geschwindigkeit der Verfärbung ist vom Lösungsmittel abhängig ($\text{THF} > \text{MeCN} > (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O} \approx \text{Benzol}$). Eine ähnliche Verfärbung wurde bei der Synthese von Tc_2O_7 beobachtet. Die dort beobachtete gelbe bis tiefrote Farbe bei der Zersetzung von Tc_2O_7 wurde $\text{Tc}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder HTcO_4 zugeordnet [39]. Bis heute ist jedoch außer der Elementaranalyse keine weitere Analytik für die damals isolierten roten Kristalle bekannt.

Aus der Reaktionslösung der Umsetzung von AgTcO_4 mit einem Äquivalent Ph_3SiCl in THF konnten farblose Kristalle der Verbindung $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$ isoliert werden. Das weist darauf hin, dass es zwischen der zunächst entstandenen Verbindung $[\text{Ph}_3\text{SiOTcO}_3]$ und $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$ sowie Tc_2O_7 ein Gleichgewicht gibt. Ein solches Gleichgewicht wurde bereits für Rhenium beobachtet (Abbildung 4) und eine Lösungsmittelabhängigkeit festgestellt, da die Reversibilität nur bei einigen Lösungsmitteln beobachtet wurde [32,40].

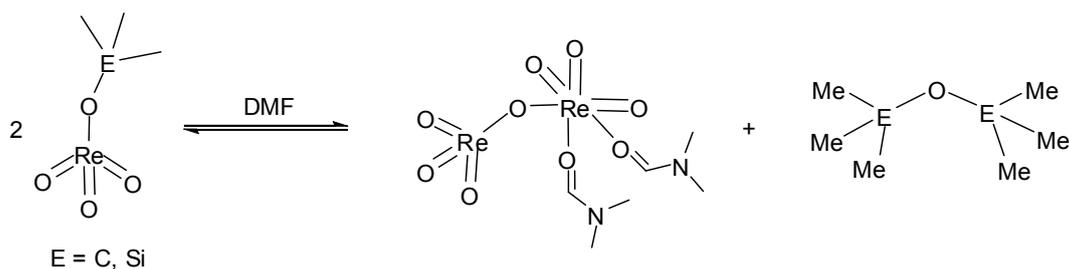


Abbildung 4: Lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht von $[\text{Me}_3\text{EOReO}_3]$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}$) [32,40].

Ein weiteres Nebenprodukt dieser Reaktionen konnte bei der Umsetzung von AgTcO_4 mit einem Überschuss an ${}^i\text{Pr}_3\text{SiCl}$ in THF isoliert werden. Das zunächst entstandene $[\text{}^i\text{Pr}_3\text{SiOTcO}_3]$ (^{99}Tc -NMR: $\delta = 8,78 \text{ ppm}$, $\Delta\nu_{1/2} = 127 \text{ Hz}$ in THF) wurde durch die im Überschuss vorhandenen Chloridionen allmählich zu der Verbindung $[\text{TcOCl}_3(\text{OH}_2)(\text{THF})]$ reduziert.

[TcOCl₃(OH₂)(THF)] ist das Lösungsmitteladdukt eines der drei bekannten neutralen Technetiumoxychloride, TcO₃Cl, TcOCl₄ und TcOCl₃. Keine dieser Verbindungen konnte bisher durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. TcOCl₃ entsteht bei der photochemischen Zersetzung von TcOCl₄ zu TcOCl₃ und Cl₂. Direkt kann TcOCl₃ durch Chlorierung von TcO₂ bei 300 - 350 °C synthetisiert werden. Es zeigt im IR-Spektrum eine starke Bande bei 1017 cm⁻¹, die der Tc-O-Schwingung zugeordnet wird. Die Verbindung ist hydrolyseempfindlich und disproportioniert bei Kontakt mit Wasser zu TcO₂ und HTcO₄ [41].

Einkristalle der Verbindung [TcOCl₃(OH₂)(THF)] · 2 THF konnten nach Einengen der Reaktionslösung und Umkristallisation des erhaltenen roten Öls aus Acetonitril/THF unter inerten Bedingungen erhalten werden. Die Kristalle sind sehr empfindlich und zersetzen sich schon bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit.

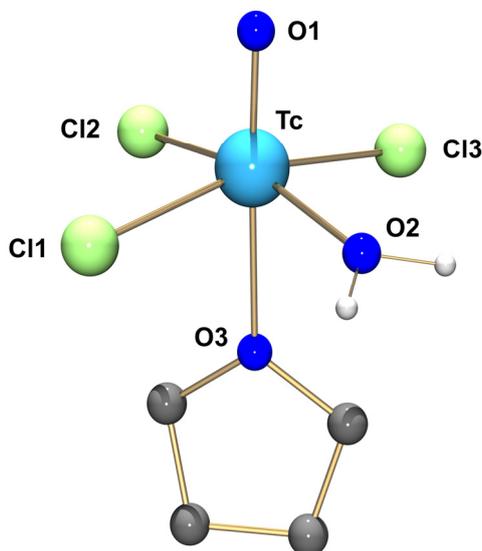


Abbildung 5: Molekülstruktur von [TcOCl₃(OH₂)(THF)].

[TcOCl₃(OH₂)(THF)] · 2 THF kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 5 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Das Technetiumatom ist in der Verbindung verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Oxoligand und das koordinierende THF-Molekül besetzen die axialen Positionen, während die drei Chloroliganden und der Äquatorialligand äquatorial koordiniert sind. Die äquatorialen Liganden bilden eine Ebene, aus der das Technetiumatom um 0,249 Å in Richtung des Oxoliganden herausragt. Das in *trans*-Position zum Oxoliganden koordinierte THF ist im Vergleich zu den THF-Liganden im einzigen bisher strukturell charakterisierten Technetium-THF-Komplex, [TcCl₄(THF)₂] (Tc-O: 2,112 Å) [42], relativ schwach an das Technetiumatom gebunden (Tc-O: 2,290 Å). Diese Bindungsaufweitung kann auf den *trans*-Einfluss des Oxoliganden zurückgeführt werden. Die Wasserstoffatome des

Bindungslängen [Å]

Tc-O1	1,620(3)	Tc-Cl1	2,337(1)
Tc-O2	2,037(3)	Tc-Cl2	2,316(1)
Tc-O3	2,290(3)	Tc-Cl3	2,343(1)

Bindungswinkel [°]

O1-Tc-O3	175,4(2)	O1-Tc-Cl1	97,9(2)
O1-Tc-O2	96,8(2)	Cl1-Tc-Cl2	89,49(6)

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in [TcOCl₃(OH₂)(THF)].

Aqualiganden konnten durch Zuordnung von Restelektronendichte in der Fourier-Map bestimmt werden. Beide Wasserstoffatome bilden Wasserstoffbrücken zu den zwei zusätzlichen THF-Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

2.2 [R₃EOTcO₃]-Verbindungen (E = Ge, Sn, Pb) und Derivate

Da es aufgrund der Zersetzungsreaktionen nicht möglich war, die Kohlenstoff- und Siliziumverbindungen in kristalliner Form zu isolieren und näher zu charakterisieren, wurden analoge Reaktionen mit den höheren Homologen Germanium, Zinn und Blei sowie mit Magnesium durchgeführt.

Bei der Umsetzung von AgTcO₄ mit einem Äquivalent Ph₃GeCl in trockenem THF können aus der Reaktionslösung farblose Kristalle der Verbindung [Ph₃GeOTcO₃] isoliert werden. Auch diese Lösung verfärbte sich nach Zusammengabe der Edukte von gelb zu rotbraun, allerdings nicht innerhalb von Minuten, sondern innerhalb von etwa 6 Stunden. Es lässt sich daher annehmen, dass [Ph₃GeOTcO₃] gegen Zersetzung stabiler ist als die analogen Kohlenstoff- oder Siliziumverbindungen und deshalb isoliert werden kann. Im ⁹⁹Tc-NMR-Spektrum findet sich ein Signal bei 25,2 ppm mit einer Halbwertsbreite von 374 Hz, das darauf hinweist, dass ein tetraedrisch koordinierter Technetiumkomplex entstanden ist, dessen Symmetrie geringer ist als die von Pertechnetat. Das Infrarotspektrum zeigt neben den Banden der Phenylliganden eine starke Bande bei 895 cm⁻¹ im für Tc=O-Streckschwingungen charakteristischen Bereich. Eine breite Bande im Bereich von 800 - 850 cm⁻¹ ist den Streckschwingungen der Tc-O-Ge-Brücke zuzuordnen.

[Ph₃GeOTcO₃] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2₁/n mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Eine Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung ist in

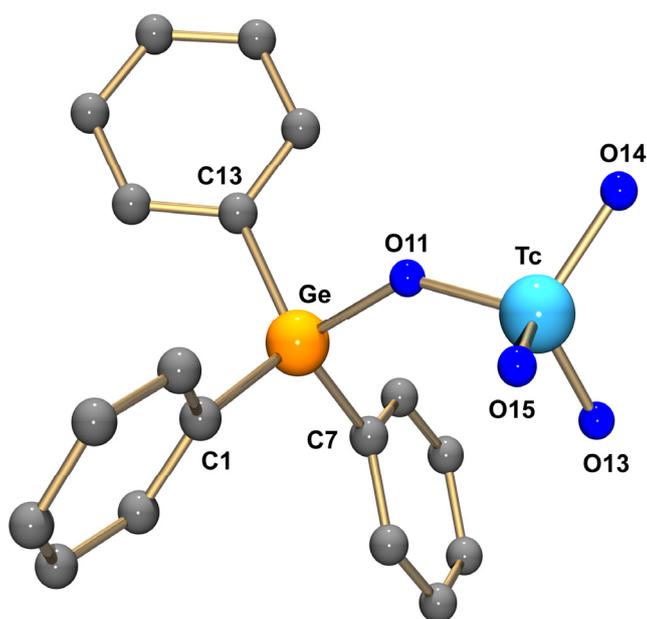


Abbildung 6: Molekülstruktur von [Ph₃GeOTcO₃].

Abbildung 6 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Das Technetiumatom ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen koordiniert, wobei eines dieser Sauerstoffatome eine Brücke zum Germaniumatom bildet. Die terminalen Tc-O-Bindungen liegen mit 1,661 - 1,672 Å im Erwartungsbereich typischer Technetium-Sauerstoff-Doppelbindungen, während die Tc-O-Bindungslänge zum verbrückenden Sauerstoffatom 1,781(5) Å beträgt. Die Tc-O-Ge-Brücke ist gewinkelt (141,7(3)°).

[R₃GeOReO₃]-Verbindungen sind bisher zwar bekannt, aber nicht kristallographisch charakterisiert [43,44]. Die Kristallstruktur von [Me₃SiOReO₃] zeigt terminale Re-O-Bindungen (1,55 - 1,72 Å), die im Bereich von typischen Re=O-Doppelbindungen liegen. Im Vergleich zu [Ph₃GeOTcO₃] ist der Si-O-Re-Winkel in [Me₃SiOReO₃] zu 164° aufgeweitet und die Bindung vom Rheniumatom zum verbrückenden Sauerstoffatom verkürzt (1,67(8) Å) [45].

Bindungslängen [Å]			
Ge1-O11	1,853(4)	Tc1-O11	1,785(4)
Ge1-C1	1,905(7)	Tc1-O13	1,677(5)
Ge1-C7	1,931(7)	Tc1-O14	1,679(5)
Ge1-C13	1,923(8)	Tc1-O15	1,669(5)
Bindungswinkel [°]			
Tc1-O11-Ge1	142,4(3)	C1-Ge1-O11	103,9(2)
O11-Tc1-O13	108,8(2)	C1-Ge1-C7	116,4(3)
O11-Tc1-O14	109,5(3)	C7-Ge1-C13	116,2(3)
O11-Tc1-O15	110,0(3)		

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in [Ph₃GeOTcO₃].

Die analoge Reaktion von AgTcO₄ mit einem Äquivalent Ph₃SnCl in trockenem THF ergibt die Zinnverbindung [(THF)Ph₃SnOTcO₃], die am Zinnatom ein zusätzlich koordiniertes THF-Molekül enthält. Im Gegensatz zu den Kohlenstoff-, Silizium- oder Germaniumverbindungen zeigt sich hier während der Reaktion keine Verfärbung der Reaktionslösung. Erst nach mehreren Tagen ist eine leichte Gelbfärbung zu beobachten. [(THF)Ph₃SnOTcO₃] kann in Form von farblosen Kristallen aus der Reaktionslösung erhalten werden. Die Verbindung ist an Luft stabil, zersetzt sich aber unter Feuchtigkeitseinfluss. Im ⁹⁹Tc-NMR-Spektrum findet sich für [(THF)Ph₃SnOTcO₃] ein Signal bei -5,1 ppm mit einer Halbwertsbreite von 237 Hz. Hydrolysiert die Verbindung, so wird dieses Signal kleiner, stattdessen zeigt sich ein Signal bei 18 ppm (in THF), das HTcO₄ oder TcO₄⁻ entspricht. Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum sieht man ein Signal bei -110,138 ppm, das eine Halbwertsbreite von 241 Hz aufweist. Es ist keine Kopp-

lung zwischen Technetium und Zinn erkennbar. Neben den Banden der Phenyl- und des THF-Liganden zeigt das Infrarotspektrum eine starke Bande bei 887 cm^{-1} in dem für $\text{Tc}=\text{O}$ -Streckschwingungen charakteristischen Bereich. Eine breite Bande im Bereich von $806 - 845\text{ cm}^{-1}$ ist den Streckschwingungen der $\text{Tc}-\text{O}-\text{Sn}$ -Brücke zuzuordnen.

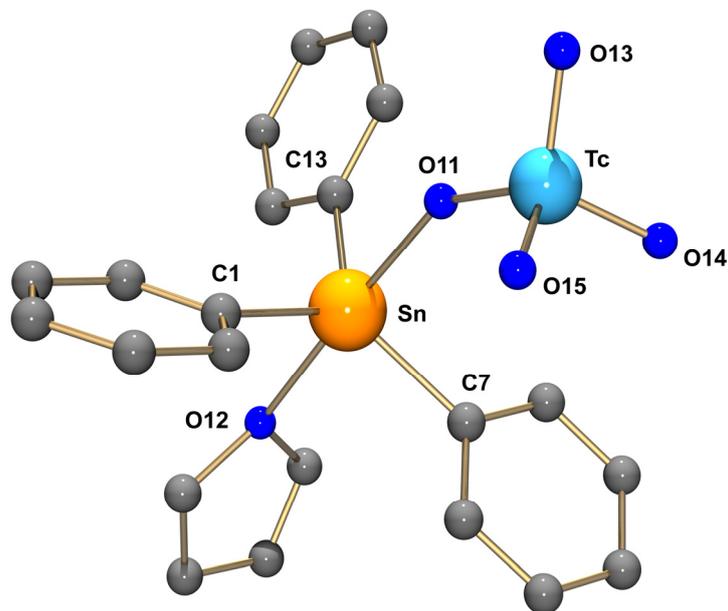


Abbildung 7: Molekülstruktur von $[(\text{THF})\text{Ph}_3\text{SnOTcO}_3]$.

$[(\text{THF})\text{Ph}_3\text{SnOTcO}_3]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 7 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Das Technetiumatom ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen koordiniert, wobei ein Sauerstoffatom eine Brücke zum Zinnatom bildet. Die terminalen $\text{Tc}-\text{O}$ -Bindungen liegen mit $1,594 - 1,689\text{ \AA}$ im gleichen Bereich wie die $\text{Tc}=\text{O}$ -Bindungen der weiter oben diskutierten Germaniumverbindung, während die $\text{Tc}-\text{O}$ -Bindungslänge zum verbrückenden Sauerstoffatom mit $1,738(4)\text{ \AA}$ nur geringfügig kürzer ist. Die $\text{Tc}-\text{O}-\text{Sn}$ -Brücke ist etwas weniger gewinkelt ($147,3(2)^\circ$) als die $\text{Tc}-\text{O}-\text{Ge}$ -Brücke.

Das Zinnatom ist in der Verbindung trigonal bipyramidal koordiniert. Das verbrückende Sauerstoffatom zum Technetiumatom und das Sauerstoffatom des THF-Moleküls besetzen die axialen Positionen, während die drei Phenylringe äquatorial koordinieren.

Die Bleiverbindung $[\text{Ph}_3\text{PbOTcO}_3]$ kann durch Umsetzung von AgTcO_4 mit einem Äquivalent Ph_3PbCl in trockenem THF synthetisiert und durch ^{99}Tc -NMR-Spektroskopie ($\delta = 6,97\text{ ppm}$, $\Delta\nu_{1/2} = 102\text{ Hz}$ in THF) charakterisiert werden. Das Infrarotspektrum zeigt wie bei $[\text{Ph}_3\text{GeOTcO}_3]$ und $[(\text{THF})\text{Ph}_3\text{SnOTcO}_3]$ eine schmale Bande bei 891 cm^{-1} für die $\text{Tc}=\text{O}$ -

Bindungslängen [Å]

Sn-O11	2,211(4)	Tc-O11	1,738(4)
Sn-O12	2,327(3)	Tc-O13	1,689(7)
Sn-C1	2,132(5)	Tc-O14	1,684(6)
Sn-C7	2,119(5)	Tc-O15	1,594(7)
Sn-C13	2,119(5)		

Bindungswinkel [°]

Tc-O11-Sn	147,3(2)	O11-Sn-O12	177,1(1)
O11-Tc-O13	108,7(3)	C1-Sn-O11	91,7(2)
O11-Tc-O14	110,8(2)	C1-Sn-C7	122,5(2)
O11-Tc-O15	110,6(3)	C7-Sn-C13	123,3(2)

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in [(THF)Ph₃SnOTcO₃].

Streckschwingung und eine breite Bande im Bereich zwischen 802 - 856 cm⁻¹ für die Streck-schwingungen der Tc-O-Pb-Brücke. Die Isolierung von Einkristallen war bisher nicht mög-lich.

Die Umsetzung von ^tBu₂SnCl₂ mit zwei Äquivalenten AgTcO₄ in trockenem THF führte zu einer vierkernigen Verbindung. Im ⁹⁹Tc-NMR-Spektrum der Reaktionslösung findet sich ein Signal bei -2,46 ppm mit einer Halbwertsbreite von 293 Hz. Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zeigt jedoch auch nach mehrtägiger Messzeit kein Signal.

Farblose Einkristalle der Verbindung [^tBu₂(O₃TcO)Sn(OH)]₂ · 2 THF konnten direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden. Diese besitzen die monokline Raumgruppe C2/m. Die

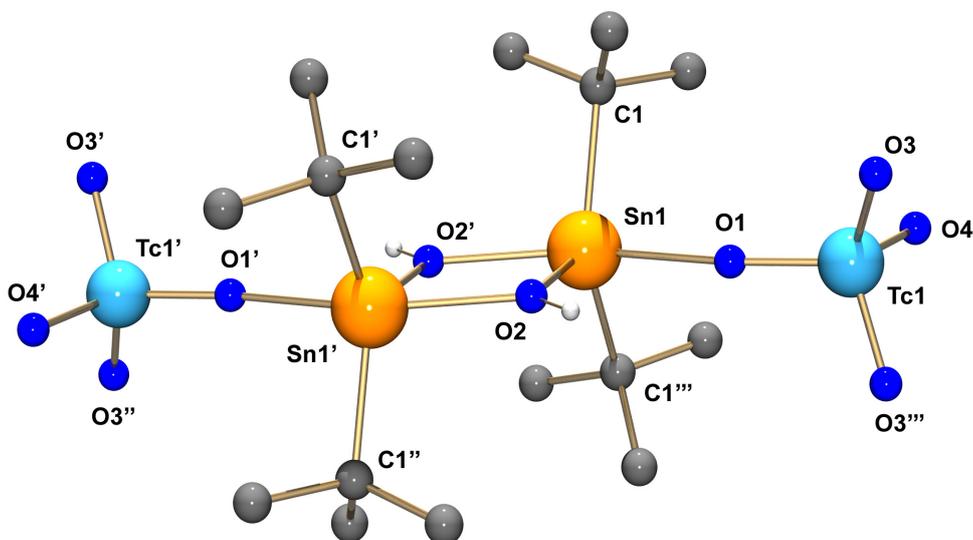


Abbildung 8: Molekülstruktur von [^tBu₂(O₃TcO)Sn(OH)]₂.

Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 8 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst. In der asymmetrischen Einheit befindet sich nur ein Viertel des Moleküls. Der Rest wird über Symmetrieoperationen (Inversion, Spiegelebene) erzeugt. $[\{\text{Bu}_2(\text{O}_3\text{TcO})\text{Sn}(\text{OH})\}_2]$ setzt sich aus zwei fünffach koordinierten Zinnatomen zusammen, die über zwei OH-Brücken miteinander verknüpft sind. Der gebildete Vierring ist planar, O1 und Tc1 liegen in der gleichen Ebene. Die Technetiumatome sind tetraedrisch von Sauerstoffliganden koordiniert, wobei jeweils ein Sauerstoffatom eine Brücke zwischen einem Technetiumatom und einem Zinnatom bildet. Die Tc=O-Bindungen liegen mit 1,65 - 1,68 Å im Erwartungsbereich typischer Technetium-Sauerstoff-Doppelbindungen. Die Tc-O-Bindung zum verbrückenden Sauerstoffatom liegt mit 1,67(1) Å ebenfalls in diesem Bereich und ist nicht wie in den oben diskutierten Strukturen $[\text{Ph}_3\text{GeOTcO}_3]$ und $[(\text{THF})\text{Ph}_3\text{SnOTcO}_3]$ aufgeweitet.

Bindungslängen [Å]			
Sn1-O1	2,24(1)	Tc1-O1	1,67(1)
Sn1-C1	2,187(9)	Tc1-O3	1,651(9)
Sn1-O2	2,058(8)	Tc1-O4	1,68(1)
Sn1-O2'	2,177(8)		
Bindungswinkel [°]			
Sn1-O1-Tc1	167,9(7)	O1-Sn1-O2	82,6(4)
O1-Tc1-O3	109,5(4)	O1-Sn1-C1	92,8(3)
Sn1-O2-Sn1'	109,5(4)		

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

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\{\text{Bu}_2(\text{O}_3\text{TcO})\text{Sn}(\text{OH})\}_2]$.

Die Bildung analoger Dimere ausgehend von R_2SnX_2 -Verbindungen ist bereits bekannt. Diese sind Intermediate der Hydrolyse von R_2SnX_2 -Verbindungen zu Dialkylzinnoxid [46]. Das Vorliegen des Dimers erklärt auch, warum im ^{119}Sn -NMR-Spektrum kein Signal gesehen werden konnte. Auch bei anderen strukturell charakterisierten Zinndimeren trat dieser Befund auf und kann mit dem Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen Monomer (vierfach koordinierte Zinnatome) und Dimer (fünffach koordinierte Zinnatome) in Lösung erklärt werden [47]. Das Gleichgewicht ist bereits im Kristall angedeutet. Der Vergleich der Bindungslängen im $[\text{Sn}(\text{OH})_2]$ -Vierring zeigt zwei kurze (2,058(8) Å) und zwei lange (2,177(8) Å) Sn-O-Bindungen. Dabei sind die längeren Bindungen offensichtlich die „Nahtstellen“ zwischen den

monomeren Teilstrukturen. Ähnliche Bindungsverhältnisse finden sich bei den analogen Zinn-Halogenverbindungen $[\text{tBu}_2\text{XSn}(\text{OH})_2]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) [48].

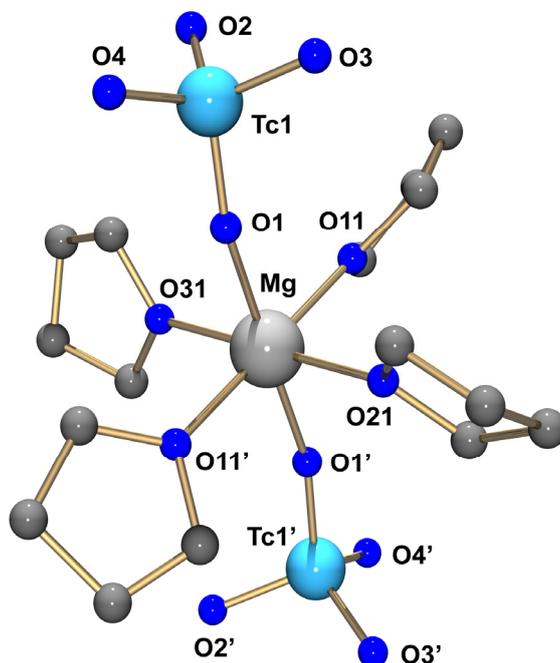


Abbildung 9: Molekülstruktur von $[(\text{THF})_4\text{Mg}(\text{OTcO}_3)_2]$.

Die Reaktion von AgTcO_4 mit zwei Äquivalenten PhMgCl in THF ergab die Verbindung $[(\text{THF})_4\text{Mg}(\text{OTcO}_3)_2]$. Es ist anzunehmen, dass das erste Reaktionsprodukt, $[\text{PhMg}(\text{OTcO}_3)]$, in Lösung dem Schlenk-Gleichgewicht von Grignardverbindungen unterliegt, weshalb die Verbindungen PhMgPh und $[(\text{O}_3\text{TcO})\text{Mg}(\text{OTcO}_3)]$ in der Reaktionslösung entstehen. Die Stabilisierung der letzteren Verbindung als THF-Addukt ist wahrscheinlich der Grund dafür, dass das Gleichgewicht fast quantitativ auf der Seite von $[(\text{THF})_4\text{Mg}(\text{OTcO}_3)_2]$ liegt. Das wird auch dadurch bestätigt, dass im ^{99}Tc -NMR-Spektrum nur ein Signal bei -38 ppm zu sehen ist. $[(\text{THF})_4\text{Mg}(\text{OTcO}_3)_2]$ ist instabil an Luft und unter Feuchtigkeitseinfluss und zersetzt sich bei Raumtemperatur.

Die Verbindung kristallisiert in Form von farblosen Polyedern in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$. In Abbildung 9 ist die Molekülstruktur der Verbindung gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Das Magnesiumatom ist in $[(\text{THF})_4\text{Mg}(\text{OTcO}_3)_2]$ verzerrt oktaedrisch koordiniert mit den zwei Pertechnetateinheiten in *trans*-Position zueinander. Die Technetiumatome sind tetraedrisch von Sauerstoffliganden umgeben. Die $\text{Tc}=\text{O}$ -Bindungen liegen mit $1,65 - 1,69$ Å im Erwartungsbereich typischer Technetium-Sauerstoff-Doppelbindungen. Die $\text{Tc}-\text{O}$ -Bindung zum verbrückenden Sauerstoffatom ist mit $1,706(9)$ Å nur geringfügig länger.

Bindungslängen [Å]

Tc1-O1	1,706(9)	Mg1-O1	2,050(9)
Tc1-O2	1,69(1)	Mg1-O11	2,074(9)
Tc1-O3	1,67(2)	Mg1-O21	2,11(2)
Tc1-O4	1,65(1)	Mg1-O31	2,11(2)

Bindungswinkel [°]

O1-Mg1-O1'	178,8(9)	Mg1-O1-Tc1	163,0(6)
O1-Mg1-O11	90,7(4)	O1-Tc1-O2	110,6(6)
O11-Mg1-O21	90,5(4)	O2-Tc1-O3	109,8(7)

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

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in [(THF)₄Mg(OTcO₃)₂].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es möglich ist, gemischte Anhydride der Technetiumsäure zu isolieren und zu charakterisieren. Die Komplexe [Ph₃GeOTcO₃] und [(THF)Ph₃SnOTcO₃] sind nicht flüchtig, in trockener Luft stabil und in nahezu quantitativer Ausbeute erhältlich.

3 Ergebnisse und Diskussion Teil 2:

Metallorganische Technetium- und Rheniumkomplexe

Die metallorganische Chemie des Technetiums ist vor allem im Vergleich zur Rheniumchemie relativ wenig entwickelt. Die Suche in der Kristallstrukturdatenbank nach Verbindungen, die eine Technetium-Kohlenstoff-Bindung besitzen, zeigt 120 strukturell charakterisierte Komplexe, von denen 82 Carbonyl- und 22 Isonitrilkomplexe sind. Im Gegensatz dazu gibt es 3840 strukturell charakterisierte metallorganische Rheniumkomplexe, davon sind 2893 Carbonylverbindungen [49]. Dieser große Unterschied zwischen Rhenium und Technetium ist vor allem durch die unterschiedlichen Anwendungsbereiche für ihre Verbindungen zu erklären. Während Technetiumkomplexe nur in der Nuklearmedizin eingesetzt werden, gibt es für metallorganische Rheniumkomplexe eine Vielzahl von Anwendungen. $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ -Komplexe zeigen Lumineszenzeigenschaften, die bei der Entwicklung von molekularen Sensoren und optisch reagierenden Materialien aber auch in der medizinischen Bildgebung von Nutzen sind. $\text{Re}^I(k^3\text{-N-N-N})$ -Komplexe, $[\text{ReCp}'(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ und Rheniumoxoverbindungen, wie $[\text{MeReO}_3]$ (MTO), dienen als Katalysatoren. Und auch die Stabilisierung von Molekülen wie HNO , H_2CNH oder H_2N_2 ist mit metallorganischen Rheniumkomplexen möglich [17]. Zusätzlich werden Rheniumkomplexe als Modellsubstanzen für das radioaktive Technetium eingesetzt. Das hat zur Folge, dass viele $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Verbindungen nicht durch Vergleich mit ^{99}Tc -, sondern mit Rheniumkomplexen charakterisiert werden. Die strukturelle Charakterisierung der ^{99}Tc -Komplexe wird dadurch oft vermieden.

Die relativ große Anzahl von Carbonyl- und Isonitriltechnetiumkomplexen, erklärt sich durch ihre medizinische Anwendung. Isonitrilkomplexe wurden bei der Entwicklung des $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Myocard-Diagnostikums Cardiolite[®], dem Isonitriltechnetium(I)-Komplex $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{L})_6]^+$ (L = Methoxyisobutylisonitril) [15], ausgiebig erforscht. Das breite Interesse an Carbonylkomplexen wurde während der 90er Jahre geweckt, als es Alberto et al. gelang, Tricarbonylkomplexe bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur zu synthetisieren. Dadurch wurden die für die Radiochemie ungeeigneten Autoklavenreaktionen umgangen [50]. Zudem wurde eine einfache Synthese für den $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplex entwickelt, was Untersuchungen zur

potentiellen Anwendung von $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3]^+$ -Komplexen in der Nuklearmedizin ermöglichte [51,52].

Weitere bekannte metallorganische Technetiumverbindungen sind wenige Imidazolcarben-, Cyclopentadienyl-, Methyl-, Thiocarbonyl-, Carbin- und Vinylidenkomplexe [9]. In den folgenden Kapiteln werden neue Rhenium- und Technetiumkomplexe mit Carbonylen und N-heterocyclischen Carbenen vorgestellt, aber auch erste Technetiumarylkomplexe und die dazu analogen Rheniumkomplexe besprochen.

3.1 Technetium- und Rheniumarylkomplexe

Arylkomplexe sind von allen Übergangsmetallen mit Ausnahme von Technetium bekannt. Ihr Bindungsverhalten liegt im Bereich zwischen den Komplexen reiner σ -Donor-Liganden und der großen Klasse der σ -Donor/ π -Akzeptor-Komplexe. Zwar verfügen Arylreste über unbesetzte π^* -Orbitale, die im Prinzip in der Lage sein sollten, mit besetzten d-Orbitalen der Metallatome in Wechselwirkung zu treten, jedoch ist der Anteil der $M \rightarrow C$ π -Rückbindung an der tatsächlichen Bindung nur sehr gering. Die Komplexe sind daher nur geringfügig stabiler als die analogen Alkylverbindungen [53]. Vergleiche zeigen, dass die Bindungsenergie $D(M-Ph)$ den Wert für $D(M-Me)$ um etwa 10 % übertrifft [54].

Rheniumarylkomplexe gibt es für alle Oxidationsstufen des Metalls. Typische Synthesen gehen von Metallhalogeniden [55] oder -hydriden [56] und gängigen Transmetallierungsreagenzien, wie RLi [56], $RMgX$ ($X = Cl, Br$) [55], R_3Sb [57] oder R_2Zn [58] ($R = Aryl$) aus. Zusätzlich wurden Rheniumarylkomplexe durch C-X-Insertion ($X = H, Halogen, MeOH$) bei mehrzähligen Liganden [59] oder durch Photolyse in Gegenwart von Benzol oder seiner Derivate [60] synthetisiert.

Der Nitridorheniumkomplex $[ReNPh_2(PPh_3)_2]$ wurde bereits 1966 von Chatt et al. ausgehend von $[ReNCl_2(PPh_3)_2]$ und $PhLi$ in Benzol dargestellt [61]. Das erhaltene orange Pulver wurde durch Infrarotspektroskopie, Dipolmomentmessung und Elementaranalyse charakterisiert. Die $Re \equiv N$ -Valenzschwingung wurde im Infrarotspektrum nicht direkt zugeordnet, stattdessen wurden drei mögliche Banden bei 1065, 1072 und 1080 cm^{-1} angegeben. Eine Bande bei 1569 cm^{-1} ist charakteristisch für den am Metall koordinierten Phenylring. Aus dem niedrigen Dipolmoment wurde geschlossen, dass die Phosphinliganden in *trans*-Position zueinander koordiniert sind. Da das Dipolmoment nur etwas größer als das der entsprechenden Halogenkomplexe $[ReNX_2(PPh_3)_2]$ ($X = Cl, Br$) ist, gingen Chatt et al. davon aus, dass sich die Strukturen der Komplexe ähneln, wobei eine quadratisch pyramidale Koordination zu erwarten ist. Das Rheniumatom sollte dabei in $[ReNPh_2(PPh_3)_2]$ aufgrund des höheren Dipolmoments weiter aus der Pyramidengrundfläche herausgehoben sein als in $[ReNX_2(PPh_3)_2]$ ($X = Cl, Br$). Weitere analytische Untersuchungen zu $[ReNPh_2(PPh_3)_2]$, wie UV/VIS-, 1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Cyclovoltametrie, wurden 1993 publiziert [62]. Bisher wurde weder $[ReNPh_2(PPh_3)_2]$ noch ein anderer Nitridorheniumarylkomplex kristallographisch charakterisiert.

Aus der Reaktion von $[ReNCl_2(PPh_3)_2]$ mit drei Äquivalenten Phenyllithium in THF unter inerten Bedingungen konnten nach langsamen Einengen der Reaktionslösung (durch Ver-

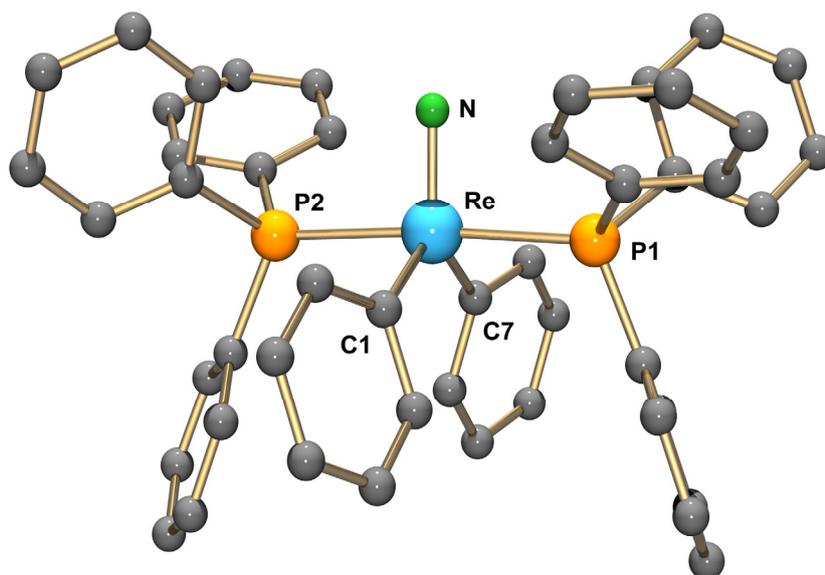


Abbildung 10: Molekülstruktur von $[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

dampfen des Lösungsmittels durch ein Septum) orange-rote nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung $[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2 \text{ THF}$ isoliert werden. Das Infrarotspektrum der Kristalle zeigt die Bande der $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei 1092 cm^{-1} und eine Bande bei 1566 cm^{-1} für die am Rheniumatom koordinierten Phenylringe. Im ESI-Massenspektrum ist der Molpeak von $[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{H}]^+$ bei $m/z = 879$ zu finden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist in CDCl_3 ein Singulett bei 28,6 ppm auf. Die Signale der am Rheniumatom koordinierten Kohlenstoffatome zeigen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 174,23 ppm, wobei aufgrund der Kopplung zu den zwei äquivalenten Phosphoratomen ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von 8 Hz beobachtet werden kann. Da von ähnlichen Komplexen wie $[\text{ReNMe}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [62] und $[\text{ReN}(\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2(\text{PPh}_3)_2]$ [63] kein ^{13}C -NMR-Spektrum bekannt ist, können hier keine Vergleiche gezogen werden.

$[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2 \text{ THF}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 10 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Das Rheniumatom ist in $[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert (Abbildung 11). Die Phosphoratome besetzen die apicalen Positionen. Der P1-Re-P2-Winkel ist mit $175,6^\circ$ nahe an dem idealen Winkel von 180° . Der Nitridoligand und die beiden Phenylliganden sind äquatorial koordiniert. Die Winkel in der äquatorialen Ebene sind annähernd 120° (N-Re-C1: $117,5(2)^\circ$, N-Re-C7: $118,3(2)^\circ$ und C1-Re-C7: $124,3(2)^\circ$).

Für die Koordinationssphäre des analogen Chlorokomplexes $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (Abbildung 11) wurde eine intermediäre Geometrie zwischen quadratisch pyramidaler und trigonal bipyrami-

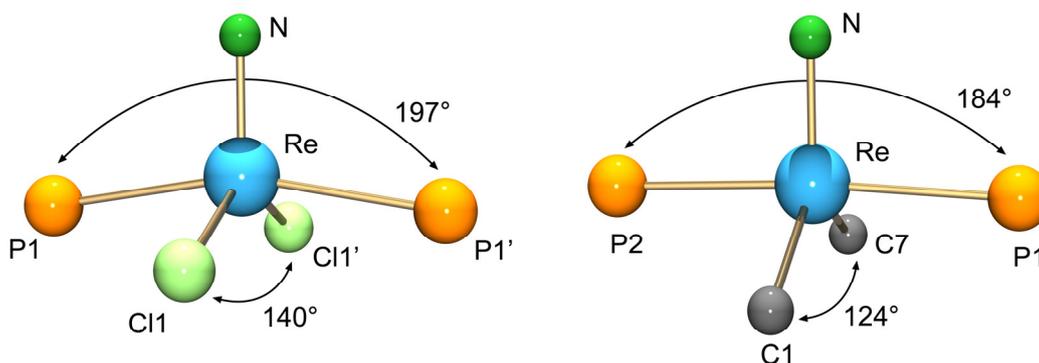


Abbildung 11: Koordinationspolyeder von $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

daler Koordination diskutiert [64]. Wie von Chatt et al. vorausgesagt [61], sind die N-Re-C-Winkel in $[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ größer als die N-Re-Cl-Winkel in $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Die eindeutig trigonal bipyramidale Koordination in $[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ist höchstwahrscheinlich auf den sterischen Anspruch der Phenylliganden im Gegensatz zu den Chloroliganden in $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ zurückzuführen. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass der Methylkomplex $[\text{ReNMe}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (P-Re-P: 164° , C-Re-C: 138°) annähernd die gleiche Geometrie wie $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ aufweist [62].

Die Re-P-Bindungen sind mit $2,447(1) \text{ \AA}$ und $2,449(2) \text{ \AA}$ gleich lang mit typischen Re-P-Bindungslängen (Re-P: $2,448 \text{ \AA}$ $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [64]) und auch die $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindung liegt mit $1,660(5) \text{ \AA}$ im für fünffach koordinierte Komplexe erwarteten Bereich ($\text{Re}\equiv\text{N}$: $1,60 \text{ \AA}$ $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [64]; $1,641(4) \text{ \AA}$ $[\text{ReNMe}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [62]). Die Re-C-Bindungen liegen mit $2,117(4) \text{ \AA}$ und $2,133(5) \text{ \AA}$ im Bereich von Einfachbindungen (Re-C: $2,188(3) \text{ \AA}$ $[\text{ReNMe}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [62]).

Bindungslängen [\AA]

Re-N	1,660(5)	Tc-N	1,628(4)
Re-C1	2,117(4)	Tc-C1	2,138(4)
Re-C7	2,133(5)	Tc-C7	2,127(4)
Re-P1	2,447(1)	Tc-P1	2,460(1)
Re-P2	2,449(2)	Tc-P2	2,458(1)

Bindungswinkel [$^\circ$]

P1-Re-P2	175,6(1)	P1-Tc-P2	174,3(1)
P1-Re-N	92,2(2)	P1-Tc-N	92,6(1)
N-Re-C1	117,5(2)	N-Tc-C1	118,6(2)
N-Re-C7	118,3(2)	N-Tc-C7	117,9(2)
C1-Re-C7	124,3(2)	C1-Tc-C7	123,5(2)

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{TcNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

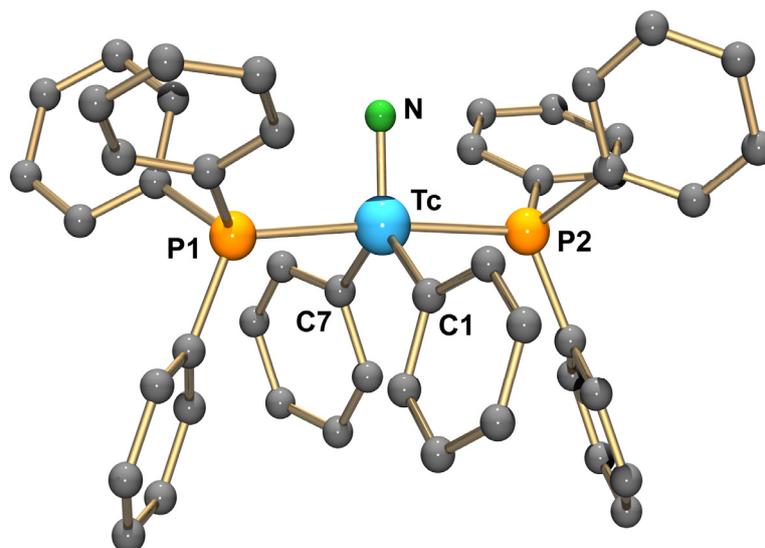


Abbildung 12: Molekülstruktur von $[\text{TcNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

$[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ist überraschend stabil. Es zersetzt sich nicht, wie von Chatt et al. geschrieben [61], in siedender Benzollösung. Stattdessen zeigt die Verbindung sich sogar inert gegenüber Substitutionsreaktionen mit basischeren und sterisch anspruchsloseren Phosphinen, wie PMe_2Ph oder PMe_3 . Auch nach drei Tagen Reaktion in siedendem Toluol, konnte in den ^{31}P -NMR-Spektren solcher Reaktionslösungen keine Umsetzung beobachtet werden.

Die analoge Reaktion von $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit drei Äquivalenten Phenyllithium führt zum ersten Technetiumarylkomples $[\text{TcNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Die Verbindung konnte in Form von orange-roten Platten aus der Reaktionslösung in kristalliner Form gewonnen werden. $[\text{TcNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ zeigt im Infrarotspektrum analog zum Rheniumkomplex die Bande der $\text{Tc}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei 1092 cm^{-1} und eine Bande bei 1562 cm^{-1} für die am Technetiumatom koordinierten Phenylringe. Bei $174,41\text{ ppm}$ findet sich im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von 12 Hz . Die Aufspaltung kommt durch die Kopplung mit zwei äquivalenten Phosphoratomen zustande. Der elementaranalytisch bestimmte Technetiumwert stimmt mit $10,2\%$ gut mit dem für $[\text{TcNPh}_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{ THF}$ berechneten Wert von $10,5\%$ überein.

$[\text{TcNPh}_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{ THF}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 12 gezeigt. Die in Tabelle 7 zusammengefassten Bindungslängen und -winkel gleichen denjenigen der analogen Rheniumverbindung $[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$, weswegen hier auf eine separate Diskussion der Bindungsverhältnisse in $[\text{TcNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ verzichtet wird.

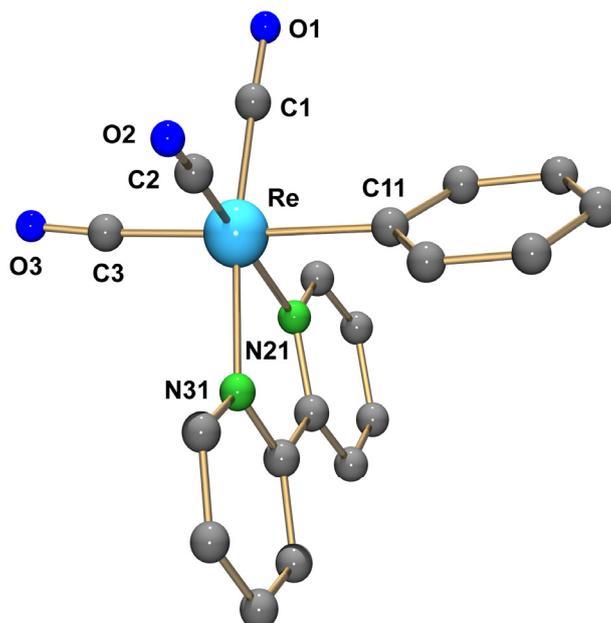


Abbildung 13: Molekülstruktur von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$.

Der Rheniumcarbonylkomplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$ wurde bereits im Zusammenhang mit Studien zur Charge-Transfer-Photochemie von Rhenium(I)-Komplexen untersucht [65,66]. In beiden zu der Verbindung erschienenen Publikationen wird auf eine bis jetzt nicht publizierte Arbeit von B. P. Sullivan et al. hingewiesen, die in der Zeitschrift „Inorganic Chemistry“ erscheinen und die Synthese von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$ detailliert beschreiben soll. Die Verbindung wurde offenbar ausgehend von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Cl}]$ durch Umsetzung mit dem Grignardreagenz PhMgCl in THF erhalten und lediglich mit UV/Vis-Spektroskopie untersucht.

Die Umsetzung von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Br}]$ mit PhLi in THF unter inerten Bedingungen führte ebenfalls zu dem Rheniumcarbonylkomplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$. Das Infrarotspektrum der Verbindung zeigt die Carbonylvalenzschwingungen bei 1994, 1898 und 1871 cm^{-1} ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$): 2014, 1906 und 1879 cm^{-1} für $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Br}]$) und eine Bande für den am Rhenium koordinierten Phenylring bei 1558 cm^{-1} . Im ESI-Massenspektrum ist der Molpeak von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph} + \text{Na}]^+$ bei $m/z = 527$ zu finden. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung konnten die Signale der am Rheniumatom gebundenen Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Die analoge Technetiumverbindung $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$ wurde ausgehend von $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Cl}]$ durch Umsetzung mit PhLi in THF unter inerten Bedingungen synthetisiert. Im Infrarotspektrum sind analog zur Rheniumverbindung drei Banden für die Carbonylschwingungen bei 1998, 1906 und 1886 cm^{-1} und eine Bande für die Schwingungen des Phenylrings bei 1562 cm^{-1} zu sehen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt wie auch das Spektrum der Rheni-

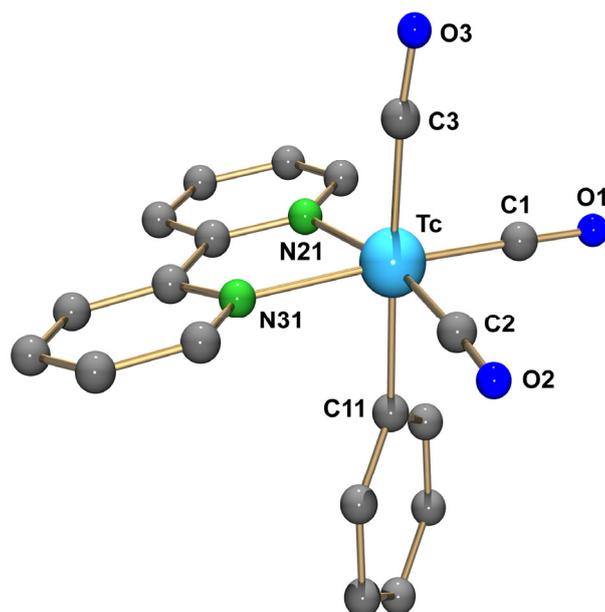


Abbildung 14: Molekülstruktur von $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$.

umverbindung nur geringe Signalintensitäten, weshalb keine Signale zugeordnet wurden. Im ^{99}Tc -NMR-Spektrum ist ein Signal bei $-1039,0$ ppm mit einer Halbwertsbreite von 484 Hz zu finden, was dem gebildeten Komplex $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$ zugewiesen werden kann.

Sowohl von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$ als auch von $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$ konnten durch Umkristallisa-

Bindungslängen [Å]

Re-C1	1,923(5)	Tc-C1	1,900(7)
Re-C2	1,899(5)	Tc-C2	1,918(5)
Re-C3	1,957(6)	Tc-C3	1,957(6)
C1-O1	1,132(7)	C1-O1	1,153(8)
C2-O2	1,168(7)	C2-O2	1,137(6)
C3-O3	1,152(7)	C3-O3	1,152(7)
Re-C11	2,201(5)	Tc-C11	2,202(5)
Re-N21	2,177(4)	Tc-N21	2,184(4)
Re-N31	2,160(4)	Tc-N31	2,165(4)

Bindungswinkel [°]

C11-Re-C3	177,2(2)	C11-Tc-C3	177,5(2)
C11-Re-C1	88,3(2)	C11-Tc-C1	88,1(2)
C11-Re-C2	88,4(2)	C11-Tc-C2	87,7(2)
C1-Re-N31	171,8(2)	C1-Tc-N31	172,0(2)
C2-Re-N21	167,9(2)	C2-Tc-N21	167,8(2)
C1-Re-C2	90,2(2)	C1-Tc-C2	89,4(2)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$ (M = Re, Tc).

tion der aus der Reaktionslösungen erhaltenen Pulver aus einem Methanol/THF-Gemisch (1:1) Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstrukturen der Verbindungen sind in Abbildung 13 und Abbildung 14 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Kristalle der Verbindungen $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$ und $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$ besitzen annähernd die gleiche Elementarzelle. Beide Komplexe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Metallatome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die drei Carbonylliganden facial zueinander koordinieren. Die M-C-Bindungen zum Phenylring (Tc-C11: 2,202(5) Å; Re-C11: 2,201(5) Å) liegen im Bereich von Einfachbindungen, sind aber etwas länger als die M-C-Bindungen in $[\text{MNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (M = Tc, Re) (2,117 - 2,138 Å), was auf den *trans*-Einfluss der Carbonylliganden zurückgeführt werden kann. Im Vergleich zu den anderen Metall-Carbonylbindungen ist für M-C3 eine Bindungsaufweitung zu sehen. Auch andere Rheniumcarbonylkomplexe zeigten längere Re-C-Bindungen *trans* zu Carbonylliganden. Bindungslängen bis zu 2,45 Å wurden dabei beobachtet [81].

3.2 Technetium- und Rheniumcarbenkomplexe

N-heterocyclische Carbene (NHCs) sind σ -Donorliganden, die in ihren Komplexbildungseigenschaften eher P-, N- oder O-Donorliganden, als klassischen Fischer- oder Schrock-Carbenen ähneln [67]. Sie fungieren fast ausschließlich als σ -Donoren. Eine π -Rückbindung ist in den meisten Fällen zu vernachlässigen. Die M-C-Bindung gleicht daher einer M-C-Einfachbindung (Re-C 2,1 - 2,2 Å [49]). Der Vergleich von NHC- mit klassischen Carbenkomplexen zeigt, dass die ersteren chemisch und thermisch inerte gegenüber Bindungsspaltung sind. Die Dissoziationsenergien sind relativ hoch, was auch theoretische Berechnungen, z. B. durch Vergleich mit Phosphinliganden, bestätigt haben [68].

NHC-Komplexe wurden von fast allen Übergangsmetallen und einigen Hauptgruppenelementen synthetisiert, wobei es möglich ist, sowohl niedrige als auch hohe Oxidationsstufen zu stabilisieren [49]. Die Ligandeneigenschaften von N-heterocyclischen Carbenen sorgen dafür, dass die mit ihnen synthetisierten Komplexe ein großes katalytisches Potential besitzen. So werden diese zum Beispiel zur C-H-Aktivierung, aber auch zur C-C-, C-H-, C-O- und C-N-Bindungsbildung eingesetzt [69].

Die ersten kristallographisch charakterisierten Technetium- und Rheniumkomplexe wurden 2003 publiziert [70]. Dabei dominieren NHC-Komplexe, die das Metall auf der Oxidationsstufe V enthalten. Diese Oxidationsstufe kann durch zusätzlich koordinierte starke π -Donoren, wie O^{2-} , N^{3-} und NR^{2-} , stabilisiert werden. Rhenium(V)-Komplexe konnten sowohl mit Imidazolylid- als auch Triazolylidencarbenen (Abbildung 15) synthetisiert werden. Von Technetium sind bisher nur Komplexe mit Imidazolylidencarbenen bekannt [71].

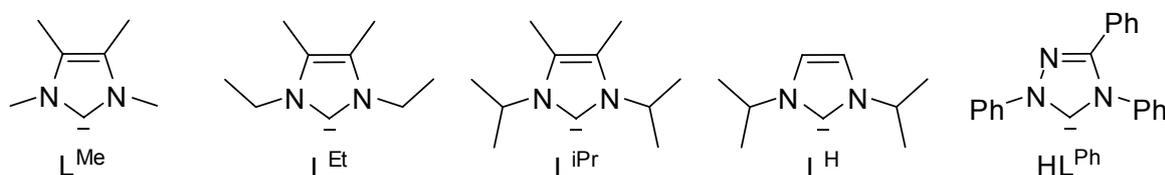


Abbildung 15: N-Heterocyclische Carbene, mit denen Re- oder Tc-Komplexe isoliert wurden.

1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (L^{Me} , L^{Et} , L^{iPr}) bilden bevorzugt Komplexe, in denen vier Carbenliganden äquatorial angeordnet sind. Dabei lässt sich sowohl für Technetium als auch für Rhenium eine starke Tendenz zur Ausbildung von Dioxokomplexen feststellen. Die Triebkraft ist so groß, dass selbst Nitrido- in Dioxokomplexe umgewandelt werden [78,72].

Die koordinative Absättigung durch vier Carbene kann durch eine Reaktionsführung bei tieferen Temperaturen vermieden werden. So führt die Reaktion von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit zwei Äquivalenten 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden (L^{H}) bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zur Bildung des nur zwei Carbene enthaltenden Komplexes $[\text{ReOCl}_3(\text{L}^{\text{H}})_2]$ [73]. Ein weiteres Beispiel für Komplexe mit weniger als vier Imidazolylidenen sind die Nebenprodukte der Reaktionen von $[\text{TcNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ oder $[\text{TcNCl}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3]$ mit 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (L^{Et}). Zwei Komplexe mit 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane-1,3-diolatoliganden, $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$ und $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$ konnten isoliert werden. Die Silikon-Bausteine enthaltenden Liganden sind dabei das Resultat der Aktivierung von Schliff fett durch die nukleophilen Carbene [74].

Im Gegensatz zu den Komplexen mit Imidazolylidenen sind Nitridokomplexe mit 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden (HL^{Ph}) stabiler als entsprechende Oxokomplexe. Die Nitridokomplexe, $[\text{ReNX}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ ($\text{X} = \text{Halogenid, Pseudohalogenid oder Thiolat}$), sind quadratisch pyramidal koordiniert. Ein Carbenligand koordiniert einzähnig und der andere aufgrund einer Orthometallierung als Chelat [75]. Die Oxokomplexe $[\text{ReOCl}_2(\text{OR})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) sind oktaedrisch koordiniert [76]. Es wurde keine Orthometallierung beobachtet. Die unterschiedliche Stabilität zeigt sich in den Reaktivitäten der Komplexe. Ligandenaustauschreaktionen finden bei Nitridoverbindungen unter Erhaltung der $\text{ReN}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})$ -Einheit statt. Bei den Oxoverbindungen kommt es dagegen auch zum Austausch des Carbenliganden.

Da Technetiumkomplexe mit 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden (HL^{Ph}) bisher nicht bekannt waren, lag es nahe, die Synthesen der Rheniumkomplexe auf Technetium zu übertragen.

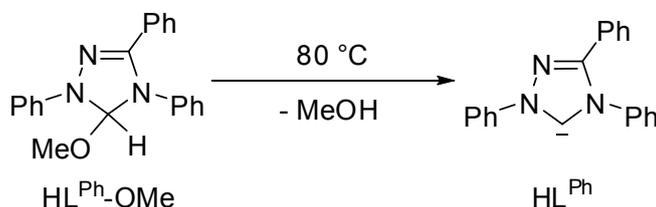


Abbildung 16: Synthese von HL^{Ph} .

1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden (HL^{Ph}) kann in quantitativer Ausbeute aus 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol ($\text{HL}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$) durch thermische Eliminierung von Methanol im Vakuum erhalten werden (Abbildung 16) [77]. Wird der erhaltene Feststoff an-

schließlich in einer definierten Menge THF gelöst, kann die Lösung als Stammlösung für spätere Reaktionen eingesetzt werden.

Bei der Synthese von Übergangsmetallkomplexen kann die Abspaltung von Methanol aber auch *in situ* in siedendem Xylol oder Toluol stattfinden. Beide Methoden wurden zur Synthese der ersten Nitridorheniumkomplexe $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ und $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ verwendet [71].

Aus der Umsetzung des Nitridotechnetiumkomplexes $(\text{NBu}_4)[\text{TcNCl}_4]$ mit drei Äquivalenten $\text{HL}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$ in siedendem Toluol wird nach Abziehen des Toluols und Aufnahme des zurückbleibenden roten Öls in Acetonitril ein orange-farbenes Pulver erhalten. Dasselbe Produkt kann auch aus der Reaktion von $(\text{NBu}_4)[\text{TcNCl}_4]$ mit fünf Äquivalenten HL^{Ph} in THF unter inerten Bedingungen und bei Raumtemperatur erhalten werden.

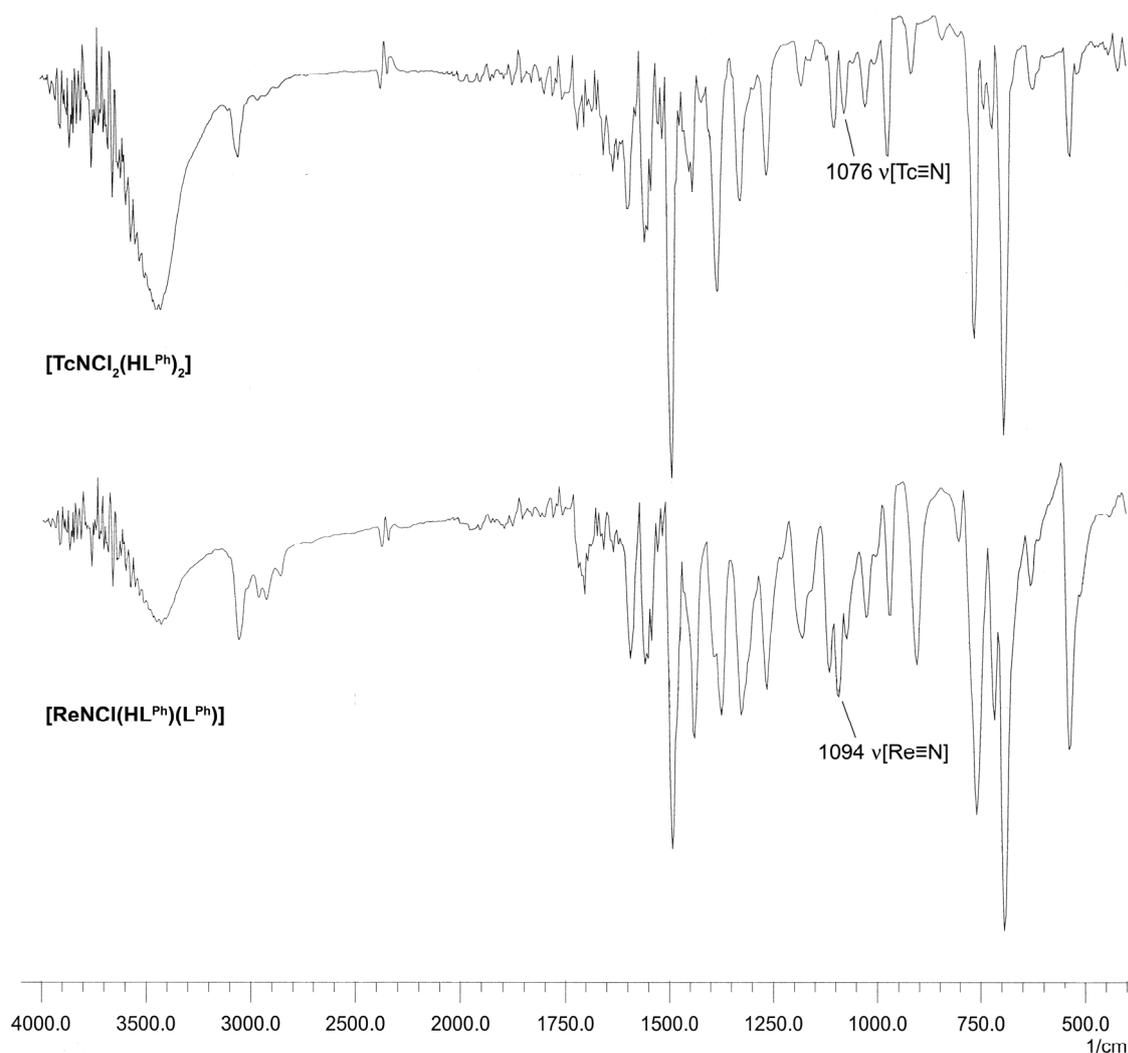


Abbildung 17: Infrarotspektren von $[\text{TcNCl}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ und $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$.

Das Infrarotspektrum der Verbindung gleicht dem Spektrum von $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ (Abbildung 17). Neben den Banden der Carbene ist die Bande der $\text{Tc}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei 1076 cm^{-1} zu erkennen. Die Elementaranalyse gibt keinen Aufschluss über die exakte Zusammensetzung der Verbindung, da der Tc-Wert mit 13,1 % Tc etwas niedriger als der erwartete Wert für den Komplex $[\text{TcNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ (13,3 % Tc) ist. Eine ebenfalls mögliche Verbindung wäre $[\text{TcNCl}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ (12,7 % Tc), in der keine Orthometallierung auftritt, sondern stattdessen ein zweites Chloratom koordiniert bleibt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 154,09 ppm, das dem Carbenkohlenstoffatomen zugeordnet werden kann, sowie ein Signal bei 140,11 ppm, das dem Kohlenstoffatom im Triazolring entspricht. Aus dem Auftreten von nur einem Signal für die Carbenkohlenstoffatome ist zu schließen, dass die beiden koordinierten Carbenliganden äquivalent sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ sind zwei unterschiedliche Signale für die Carbenkohlenstoffatome bei 200,1 und 183,1 ppm zu finden [75]. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Carbensignale für die Technetiumverbindung im Vergleich zu $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$, kann möglicherweise durch verschiedene Koordinationsmodi der Carbene zueinander erklärt werden. Die Carbene in $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ koordinieren in *cis*-Position zueinander. Rheniumkomplexe mit Imidazol-2-ylidenen, in denen die Carbene in *trans*-Position zueinander gebunden sind, zeigen in den ^{13}C -NMR-Spektren die Signale der Carbenkohlenstoffatome im Bereich von 152 - 176 ppm [72,78]. Da kein Signal für ein orthometalliertes Kohlenstoffatom (für $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ liegt dieses bei 158,7 ppm [75]) auftritt, lässt sich aus dem vorhandenen Spektrenmaterial schließen, dass das orange Pulver der Verbindung $[\text{TcNCl}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$, in der beide Carbene in *trans*-Position zueinander koordiniert sind, entspricht.

Bestätigt wird die Zusammensetzung des Komplexes durch das Resultat der Umsetzung des orangenen Pulvers mit vier Äquivalenten PhLi in Benzol unter inerten Bedingungen. Bei der Reaktion fällt ein gelbes Pulver aus, das aus Dichlormethan umkristallisiert wurde. Von den erhaltenen gelben Nadeln konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden, die die Zusammensetzung der Verbindung als $[\text{TcNPh}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ ergab.

$[\text{TcNPh}_2(\text{L}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 18 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 9 zusammengefasst. In der asymmetrischen Einheit befindet sich nur die Hälfte des Moleküls. Der Rest wird über eine zweizählige Drehachse erzeugt. Das Technetiumatom ist in der Verbindung $[\text{TcNPh}_2(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ quadratisch pyramidal koordiniert. Der Nitridoligand bildet die Spitze der Pyramide, die NHC- und die Phenylliganden die Grundfläche, aus der das Technetiumatom um $0,382\text{ \AA}$ in Richtung des Nitridoliganden her-

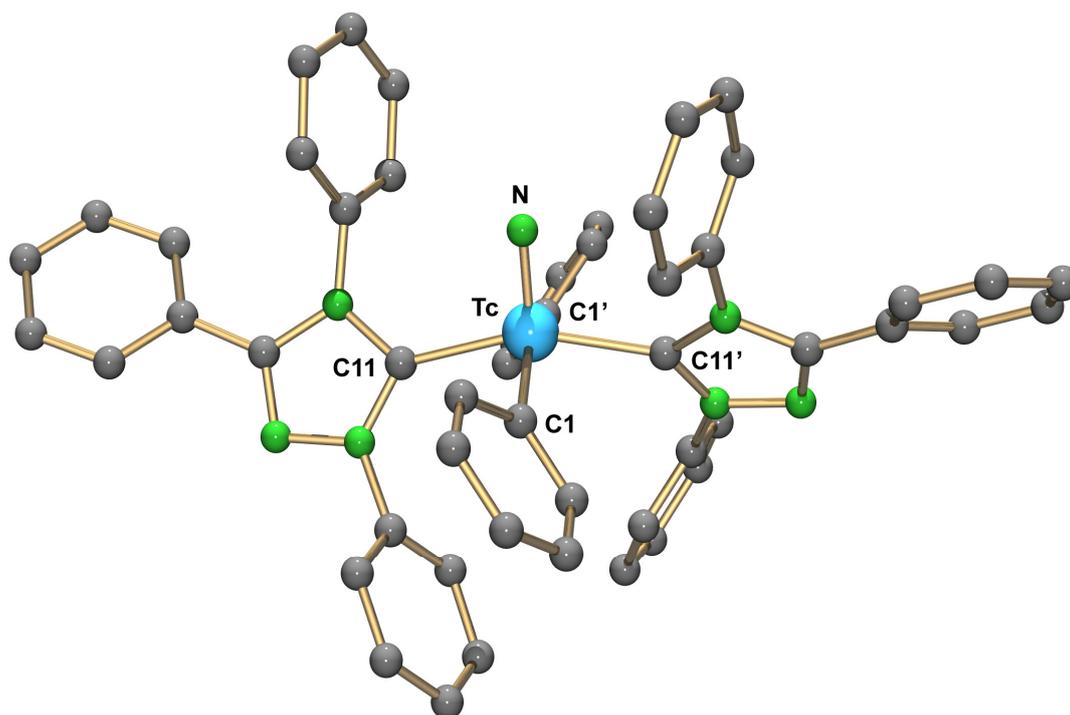


Abbildung 18: Molekülstruktur von $[\text{TcNPh}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$.

ausragt. Die Tc-C-Bindungen zu den Carbenliganden sind mit $2,129(3) \text{ \AA}$ nur geringfügig kürzer als die Tc-C-Bindungen zu den Phenylliganden ($2,168(3) \text{ \AA}$). Alle Bindungen liegen im Bereich von Einfachbindungen.

Die Elementaranalyse der Verbindung ergab einen Tc-Wert von 10,6 %, was etwa dem berechneten Wert für $[\text{TcNPh}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ und ein Lösemittelmolekül Benzol (10,4 % Tc) entspricht. Das Infrarotspektrum zeigt neben den Banden der Carbenliganden und der Nitrido-

Bindungslängen [\AA]

Tc-N	1,606(4)
Tc-C1	2,168(3)
Tc-C11	2,129(3)

Bindungswinkel [$^\circ$]

N-Tc-C1	104,5(1)	C1-Tc-C1'	157,6(2)
N-Tc-C11	101,2(1)	C11-Tc-C11'	151,0(2)
C1-Tc-C11	87,7(1)		

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

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{TcNPh}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$.

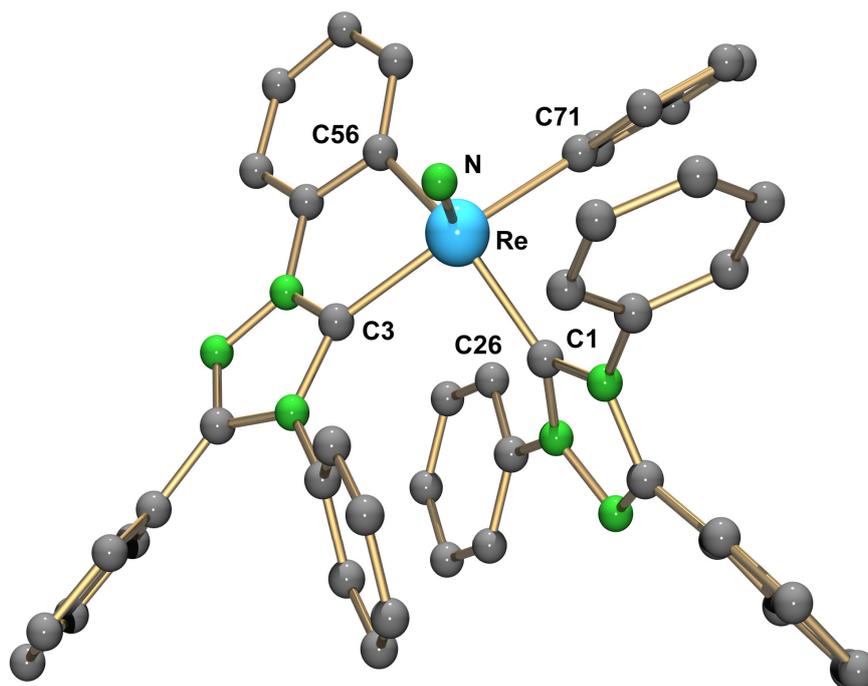


Abbildung 19: Molekülstruktur von $[\text{ReNPh}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$.

bande bei 1088 cm^{-1} eine Bande für die Phenylliganden bei 1597 cm^{-1} . Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist wie bei $[\text{TcNCl}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ ein Signal für die Carbenkohlenstoffatome ($153,72\text{ ppm}$) und ein Signal für die Kohlenstoffatome im Triazolring ($140,37\text{ ppm}$) zu erkennen. Zusätzlich enthält das Spektrum ein Signal bei $137,75\text{ ppm}$, das den am Technetium koordinierten Kohlenstoffatomen der Phenylringe zugeordnet werden kann.

Der Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums der im vorherigen Kapitel diskutierten Verbindung $[\text{TcNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (C_{Phenyl} : $174,41\text{ ppm}$) mit dem Spektrum von $[\text{TcNPh}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ (C_{Phenyl} : $137,75\text{ ppm}$) zeigt eine vollkommen unterschiedliche chemische Verschiebung des Signals für die am Technetiumatom gebundenen Kohlenstoffatome der Phenylringe. Eine Erklärung gibt hier die unterschiedliche Koordination zueinander. Während in $[\text{TcNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ der Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen der Phenylringe und des Technetiumatoms $123,5(2)^\circ$ beträgt, tritt in $[\text{TcNPh}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ ein C-Tc-C-Winkel von $157,6(2)^\circ$ auf. Auch hier ist also, wie schon im Vergleich von $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ und $[\text{TcNCl}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$, zu beobachten, dass mit steigendem *trans*-Einfluss das Signal der am Technetiumatom gebundenen Kohlenstoffatome zu höherem Feld verschoben wird.

Im Gegensatz zur Umsetzung von $[\text{TcNCl}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ mit PhLi ergibt die Reaktion von $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ mit PhLi in THF unter inerten Bedingungen wie erwartet nur die Koordination eines Phenylliganden. Die Verbindung $[\text{ReNPh}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ konnte nach Einengen

Bindungslängen [Å]			
Re-N	1,618(6)	Re-C56	2,169(7)
Re-C1	2,102(6)	Re-C71	2,160(7)
Re-C3	2,128(7)		
Bindungswinkel [°]			
N-Re-C1	102,4(3)	C3-Re-C71	150,1(3)
N-Re-C71	102,5(3)	C1-Re-C71	89,3(3)
C3-Re-C56	75,4(3)		

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in [ReNPh(HL^{Ph})(L^{Ph})].

der Reaktionslösung und Umkristallisation des erhaltenen roten Öls aus CH₂Cl₂/Pentan in Form von roten Kristallen erhalten werden. Das Infrarotspektrum gleicht dem Spektrum von [ReNCl(HL^{Ph})(L^{Ph})]. Die Lage der Re≡N-Bande ist nicht klar zu erkennen, da sie von den Banden der Triazolcarbenliganden überlagert wird. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei 191,56 und 186,74 ppm, die den Carbenkohlenstoffatomen zugeordnet werden können. Sie sind in derselben Region wie die Signale für [ReNCl(HL^{Ph})(L^{Ph})] (C_{Carben}: 200,1 und 183,1 ppm [75]) zu finden. Weiterhin gibt es zwei Signale bei 154,30 und 152,46 ppm für die am Rheniumatom koordinierenden Kohlenstoffatome der Phenylringe und ein Signal bei 142,90 ppm, das dem Kohlenstoffatom im Triazolring entspricht. Die Signale für die am Rheniumatom koordinierenden Kohlenstoffatome der Phenylringe liegen in der gleichen Region wie das Signal für das orthometallierte Kohlenstoffatom in [ReNCl(HL^{Ph})(L^{Ph})] (C_{ortho}: 158,7 ppm) [75]. Im Vergleich zu dem Signal der Phenylkohlenstoffatome in [TcNPh₂(HL^{Ph})₂] (C_{Phenyl}: 137,75 ppm) sind die Signale in [ReNPh(HL^{Ph})(L^{Ph})] zu tieferem Feld verschoben, was sich dadurch erklären lässt, dass sie hier *trans* zu den Carbenliganden koordinieren und nicht *trans* zu Phenylliganden.

[ReNPh(HL^{Ph})(L^{Ph})] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 19 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Das Rheniumatom ist in der Verbindung verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert. Der Nitridoligand bildet die Spitze der Pyramide, während die Carbenliganden und der Phenylligand die Grundfläche bilden. Das Rheniumatom ist aus dieser Grundfläche um 0,447 Å herausgehoben. Die Verzerrung des Koordinationspolyeders kommt, wie bei den analogen Komplexen der Zusammensetzung [ReNX(HL^{Ph})(L^{Ph})] (X = Halogenid, Pseudohalogenid oder Thiolat) [75], durch den kleinen C3-Re-C56-Winkel (75,4(3) Å) im durch die Orthometallierung ge-

bildeten Chelatring zustande. Die Orthometallierung eines Phenylringes von HL^{Ph} ist keine Seltenheit, wenngleich sie nur selten vorhersagbar ist. Sie wurde zuvor schon bei der Reaktion von $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$ mit diesem Liganden zum Ruthenium(II)-Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ beobachtet [79]. Dagegen tritt bei der Benzylidenverbindung $[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}(\text{=CHPh})(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ nur einzählige Koordination auf [80].

Alle Re-C-Bindungen in $[\text{ReNPh}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ liegen im Erwartungsbereich von Rhenium-Kohlenstoff-Einfachbindungen. Dabei sind die Re- C_{Phenyl} -Bindungen (Re-C71: 2,160(7) Å; Re-C56: 2,169(7) Å) geringfügig länger als die Re- C_{Carben} -Bindungen (Re-C1: 2,102(6) Å; Re-C3: 2,128(7) Å).

Die Koordinationsstelle *trans* zum Nitridoliganden wird durch einen Phenylring des einzähligen NHC-Liganden blockiert. In den analogen Komplexen $[\text{ReNX}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ (X = Halogenid, Pseudohalogenid oder Thiolat) wurden schwache agostische Wechselwirkungen zwischen dem Rheniumatom und dem auf das Rheniumatom ausgerichteten Wasserstoffatom an C26 diskutiert (Abbildung 20) [75]. Die dazu herangezogenen Eigenschaften der Komplexe weist auch $[\text{ReNPh}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ auf. Dazu gehören sowohl ein relativ kurzer Abstand zwischen dem Rheniumatom und dem Wasserstoffatom H26 (2,675 Å), als auch im Infrarotspektrum beobachtete C-H-Streckschwingungen im Bereich von 2880 bis 2950 cm^{-1} .

Die Unterschiede in der Stabilität von $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ und $[\text{TcNCl}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ zeigten sich bei Umsetzungen der Komplexe mit den basischeren Imidazolylienen.

Die Reaktion von $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (L^{Me}) in THF ergibt nach Umkristallisation aus Acetonitril den Komplex $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Me}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ als gelbe Kristalle. Die Verbindung ist der erste Komplex mit einem Triazol- und einem Imidazolcar-

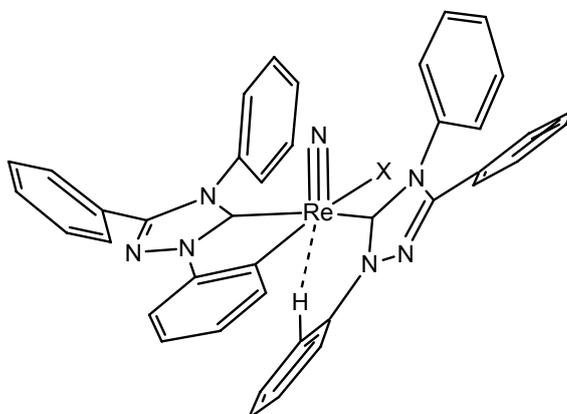


Abbildung 20: Agostische Wechselwirkungen in $[\text{ReN}(\text{X})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ -Komplexen.

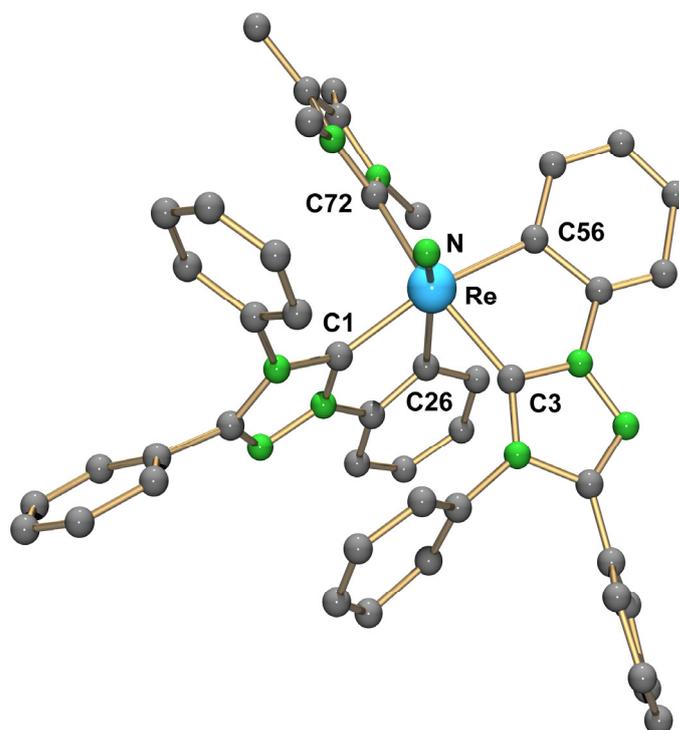


Abbildung 21: Molekülstruktur von $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Me}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$.

ben in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetall-Ions. Das Infrarotspektrum zeigt die Bande für die $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei 1084 cm^{-1} . Die für L^{Me} charakteristischen Banden finden sich bei 1015 , 991 und 972 cm^{-1} . Aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Acetonitril konnte $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Me}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ nicht mit Hilfe der NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. In Chloroform, in dem die Verbindung sehr gut löslich ist, zersetzt sie sich rasch unter Reduktion und der Bildung eines Rhenium(IV)-Komplexes. Diese Verbindung konnte durch Elektronenspinresonanzspektroskopie nachgewiesen werden. Das EPR-Spektrum zeigt eine breite Linie bei einem g-Wert von $2,031$, wie es für ein d^3 -System zu erwarten ist. Es ist keine Hyperfeinstruktur erkennbar.

Die aus Acetonitril erhaltenen Kristalle wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht. Aufgrund der schlechten Kristallqualität war eine Strukturverfeinerung über einen R_1 -Wert von $14,4\%$ bislang nicht möglich. Die erhaltenen Ergebnisse erlauben jedoch eine Diskussion der Zusammensetzung der Koordinationssphäre des Rheniumatoms und prinzipieller Strukturmuster. $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Me}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ ist ein neutraler Nitridorhenium(V)-Komplex, an den drei NHC-Liganden koordiniert sind. $\text{ReN}(\text{L}^{\text{Me}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Beide HL^{Ph} -Liganden koordinieren aufgrund von Orthometallierungen als Chelatliganden. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 21 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

 Bindungslängen [Å]

Re-N	1,74(2)	Re-C56	2,19(3)
Re-C1	2,07(3)	Re-C72	2,24(3)
Re-C3	2,15(4)	Re-C26	2,45(4)

Bindungswinkel [°]

N-Re-C1	94,4(1)	N-Re-C3	98,4(1)
N-Re-C72	101,0(1)	C1-Re-C26	72,2(1)
N-Re-C26	163,1(1)	C3-Re-C56	75,4(1)
N-Re-C56	102,1(1)		

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Mc}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$.

Das Rheniumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die drei NHC-Liganden und der am N5 gebundene Phenylring binden in der äquatorialen Koordinationsebene. Der am N2 gebundene Phenylring koordiniert *trans* zum Nitridoliganden. Hauptgrund für die Verzerrung des Koordinationspolyeders sind die relativ kleinen Winkel (C3-Re-C56: 75,4(1)°; C1-Re-C26: 72,2(1)°) in den durch die Orthometallierungen gebildeten Chelatringen. Die beiden Orthometallierungen sind eine strukturelle Besonderheit des hier vorgestellten Rhenium(V)-Nitridokomplexes. In den bisher mit L^{Ph} bekannten Rheniumverbindungen der Form $[\text{ReN}(\text{X})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ (X = Halogenid, Pseudohalogenid oder Thiolat) [75] wird Orthometallierung nur bei einem der zwei NHC-Liganden beobachtet. Alle diese Rheniumstrukturen beinhalten aber ein Wasserstoffatom am Phenylring des zweiten NHC-Liganden, das auf die sechste Koordinationsstelle des Rheniumatoms ausgerichtet ist (Abbildung 20). Hier wurden auf der Basis von Kristallstrukturdaten agostische Wechselwirkungen diskutiert, obwohl sie spektroskopisch nicht nachweisbar waren [75].

Die in $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Mc}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ gefundene zweite Orthometallierung an C26 bestätigt die Berechtigung dieser Betrachtungen. Durch die Orthometallierung wird C26 *trans* zum Nitridoliganden koordiniert. Die Länge der Bindung zwischen Re und C26 ist mit 2,45 Å größer als gewöhnliche Re-C-Einfachbindungen, was aber durch den starken *trans*-Einfluss des Nitridoliganden zu erklären ist. Ähnliche Bindungslängen werden in Rheniumkomplexen beobachtet, in denen sich die Re-C-Bindungen *trans* zu Carbonylliganden befinden [81]. Vergleiche zwischen $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Mc}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ und anderen Rhenium(V)-Nitridokomplexen können nicht gezogen werden, da $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Mc}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ der erste Rheniumkomplex ist, in dem die Koordination eines Kohlenstoffatoms *trans* zum Nitridoliganden auftritt.

Die Umsetzung von $[\text{TcNCl}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (L^{Me}) in THF führt nicht nur zur erwarteten Substitution der Chloroliganden durch L^{Me} , sondern zu dem Technetiumkomplex $[\text{TcNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}$, bei dem alle vier äquatorial gebundenen Liganden ausgetauscht wurden. Das Infrarotspektrum der Verbindung zeigt die für den Liganden typischen Banden. Die Lage der $\text{Tc}\equiv\text{N}$ -Bande ist nicht klar zu erkennen, da sie von den Banden der Imidazolcarbenliganden überlagert wird.

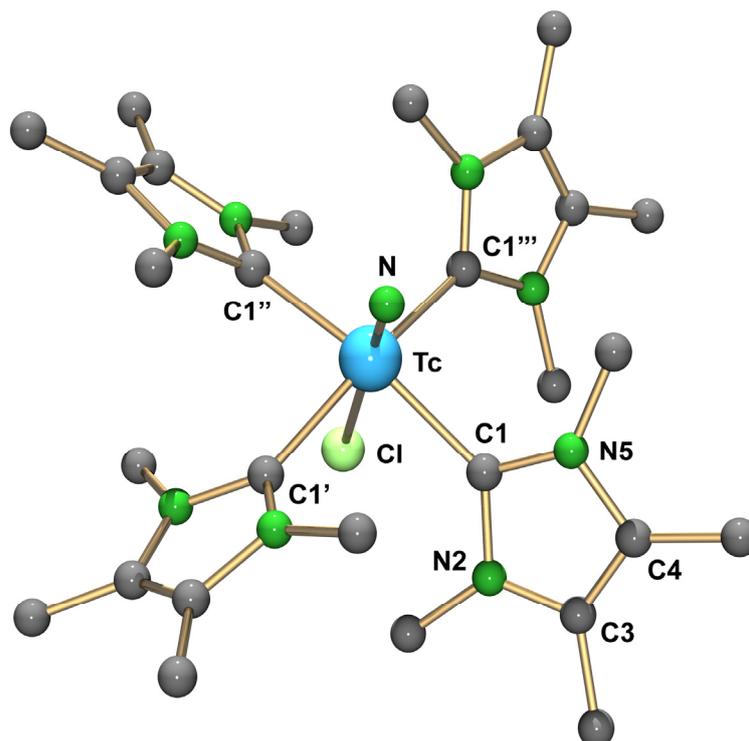


Abbildung 22: Molekülstruktur des $[\text{TcNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]^+$ -Kations.

Einkristalle der Verbindung konnten durch Umkristallisation des aus der Reaktionslösung erhaltenen gelben Pulvers aus CH_2Cl_2 erhalten werden. $[\text{TcNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4nc$. Abbildung 22 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Die asymmetrische Einheit enthält nur ein Viertel des Moleküls. Der Rest wird über eine vierzählige Drehachse erzeugt. Das Technetiumatom ist in $[\text{TcNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}$ verzerrt oktaedrisch koordiniert. Vier 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-ylidene koordinieren propellerförmig in der äquatorialen Ebene. Die Stickstoff-Technetium-Chlor-Achse lässt sich auf der vierzähligen Drehachse lokalisieren. Aufgrund einer Besetzungsfehlordnung entlang dieser Achse werden strukturelle Eigenschaften, die diese Positionen betreffen (Tc-N- und Tc-Cl-Bindungslängen und N-Tc-C-Winkel), hier nicht diskutiert. Die Tc-C-Bindungen liegen mit $2,207(4)$ Å im Bereich von Einfachbindungen. Sie sind etwas länger, als die im oben diskutierten Triazol-

carbenkomplex $[\text{TcNPh}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ (Tc-C_{Carben}: 2,129(3) Å), stimmen aber mit den in den Imidazolcarbenkomplexen $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$ (Tc-C: 2,165(5) - 2,192(5) Å) [74] und $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ (Re-C: 2,193(4); 2,195(4) Å) [72] beobachteten M-C-Bindungslängen annähernd überein.

Bindungslängen [Å]			
Tc-C1	2,207(4)	C1-N5	1,309(7)
C1-N2	1,417(8)		
Bindungswinkel [°]			
N-Tc-Cl	180,0	C1-Tc-C1'	88,8(1)

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

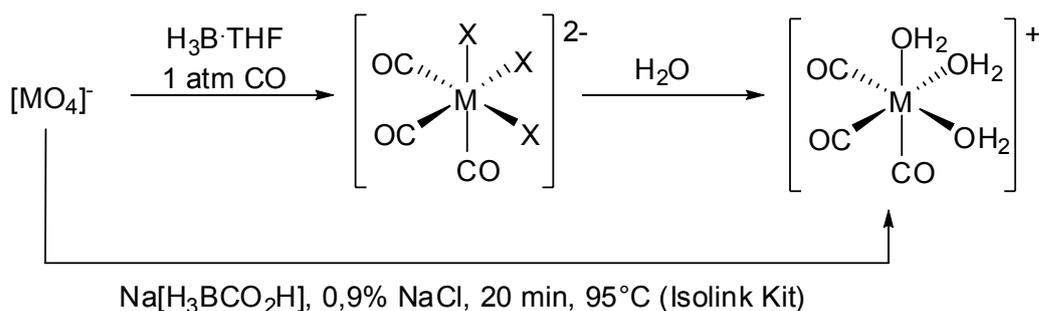
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $[\text{TcNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}$.

Die oktaedrische Struktur von $[\text{TcNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}$ steht im Kontrast zu dem Komplex $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$ [74], in dem das Technetiumatom nur fünffach koordiniert ist. Es ist anzunehmen, dass die unterschiedlichen Koordinationssphären in den Komplexen auf die sterischen Ansprüche der Liganden zurückgeführt werden können. Durch die unbesetzte Koordinationsstelle in $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$ ist es den sterisch anspruchsvolleren 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-Liganden möglich, aus der sterisch überladenen äquatorialen Anordnung auszuweichen.

3.3 Technetium- und Rheniumcarbonylkomplexe

Carbonylkomplexe von Übergangsmetallen gehören zu den ältesten bekannten metallorganischen Verbindungen. Häufig werden sie als Edukte für die Synthese niedrigvalenter Metallkomplexe eingesetzt. Carbonylliganden können einerseits gegen eine große Anzahl anderer Liganden, wie Lewis-Basen, Olefine oder Arene, ausgetauscht werden, andererseits stabilisieren verbleibende CO-Liganden das Molekül gegenüber Oxidation oder thermische Zersetzung [82].

Trotz ihrer sehr guten Ligandeigenschaften kamen Carbonylkomplexe des Technetiums lange Zeit nicht für Anwendungen in der Nuklearmedizin in Frage, da die zwei wichtigsten Ausgangsverbindungen, $[\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$ und $[\text{TcX}(\text{CO})_5]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), nur durch Hochdruck- und Hochtemperatursynthesen hergestellt werden konnten [83,84]. Der Durchbruch gelang hier 1995 mit einer Synthese für $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ($M = \text{Re}, {}^{99}\text{Tc}$ und ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$), die bei Normaldruck und in wässrigem Medium stattfinden konnte und den gewünschten Komplex in hoher Ausbeute und optimaler Reinheit ergab (Abbildung 10) [85,86]. Ein weiterer Schritt in Richtung einer Anwendung in der Nuklearmedizin war die Entwicklung eines kommerziell erwerbbaaren Kits („Isolink“ von Mallinckrodt Med.). Die Synthese von $[{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ geht hier von ${}^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ aus, das bei pH 11 - 12 mit Boranocarbonat, $[\text{H}_3\text{BCO}_2]^{2-}$, umgesetzt wird. Das Boranocarbonat dient dabei sowohl als Reduktionsmittel als auch als Carbonyllieferant [87].



$M = \text{Re}, {}^{99}\text{Tc}, {}^{99\text{m}}\text{Tc}$

$X = \text{Cl}, \text{Br}$

Abbildung 23: Synthese von $[\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_3]^{2-}$ - und $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Komplexen.

$[\text{M}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ($M = \text{Re}, {}^{99}\text{Tc}, {}^{99\text{m}}\text{Tc}$) wurde nicht als eigenständiges Radiopharmazeutikum entwickelt, sondern als Ausgangsverbindung für einfache Kopplungsreaktionen mit Biomolekülen. Die drei Aqualiganden in $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ($M = \text{Re}, {}^{99}\text{Tc}, {}^{99\text{m}}\text{Tc}$) bzw. die drei Halogenliganden in $(\text{NEt}_4)_2[\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_3]$ ($M = \text{Re}, {}^{99}\text{Tc}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) können leicht durch

Chelatliganden substituiert werden, während die faciale Carbonyleinheit weitgehend inert gegenüber Ligandenaustausch ist. Die resultierenden Komplexe sind aufgrund ihrer d^6 -Elektronenkonfiguration kinetisch stabilisiert. Eine große Anzahl von Substitutionsprodukten wurde bereits isoliert und strukturell charakterisiert [9]. Die Oxidationsstufe +I erlaubt dabei verschiedenste Donor- und Akzeptoratome, so wurden Komplexe synthetisiert, die ein-, zwei- oder dreizählige Ligandensysteme mit Imidazolen, Pyridinen, Pyrazolen, Amiden, Carbonsäuren, Thioethern, Thiolen, Phosphinen, Cyclopentadienylen oder deren Kombinationen enthalten. In pharmakokinetischen Studien wurde festgestellt, dass durch dreizählige Chelatsysteme koordinierte Komplexe im menschlichen Plasma und bei Überschuss von Cystein, Histidin oder Glutathion stabil sind und zudem gut aus Blut, Organen und Gewebe ausgewaschen werden. Im Gegensatz dazu binden Komplexe mit zweizähligen Chelatsystemen *in vitro* und *in vivo* häufig an Plasmaproteine und verbleiben damit länger im Körper, was auf eine noch mit einem labilen Liganden besetzte Koordinationsstelle im Komplex zurückzuführen ist [51].

Die Kopplung von Technetium an Biomoleküle ist auf verschiedenen Wegen möglich [88]. Zum Einen gibt es die direkte Koordination an ein biologisch aktives Molekül, zum Anderen die Koordination des Technetiums durch einen starken Chelator und die Kopplung der gesamten Einheit an ein Biomolekül. Beide Kopplungsmöglichkeiten werden in diesem Teil der Arbeit an Hand von Rhenium- und Technetiumtricarbonylkomplexen vorgestellt.

3.3.1 Reaktionen mit N'-Picolylbendamiden

Komplexe zweizähliger Dialkylamino(thiocarbonyl)benzamidinliganden mit Übergangsmetallionen wie Ni^{2+} [89], Pd^{2+} [90], Pt^{2+} [91], Co^{3+} [92], Cu^{2+} [93], Ag^+ [94] und Au^+ [95] sind seit langer Zeit bekannt. Rhenium und Technetiumkomplexe mit ihnen werden mit den Metallen auf der formalen Oxidationsstufe V, als $[\text{M}=\text{O}]^{3+}$ - [96] oder $[\text{M}\equiv\text{N}]^{2+}$ -Komplexe [97], und auf der Oxidationsstufe I, als $[\text{M}(\text{CO})_3]^+$ -Komplexe [98,99], stabilisiert. Dialkylamino(thiocarbonyl)benzamidinliganden koordinieren dabei meistens als einfach deprotonierte N,S-Chelatliganden. In Technetium- und Rheniumtricarbonylkomplexen hängt die Koordination von den Substituenten des Liganden und dessen sterischen Voraussetzungen ab (Abbildung 24).

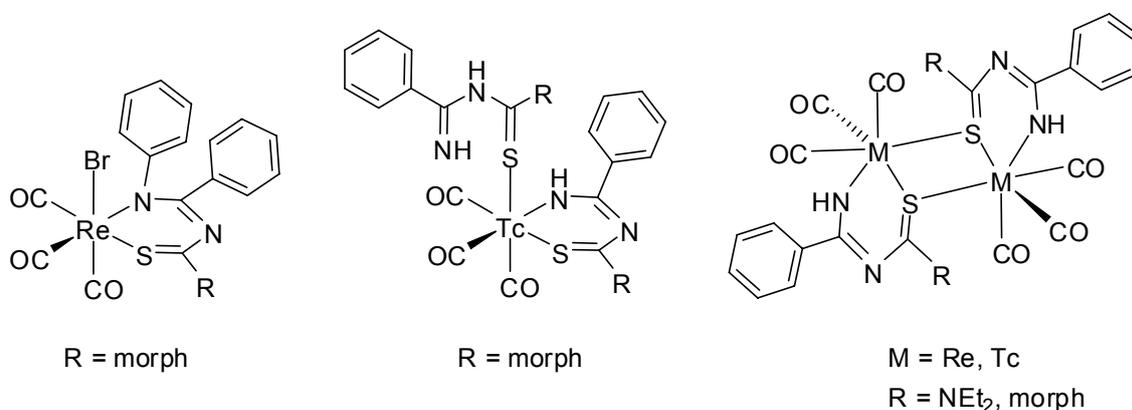


Abbildung 24: $[\text{M}(\text{CO})_3]^+$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Tc, Re}$) mit zweizähligen Thiocarbonylbenzamidinliganden.

In den letzten Jahren wurden drei-, vier- und fünfzählige Derivate der Dialkylamino(thiocarbonyl)benzamide ausgehend von N,N-Dialkylamino(thiocarbonyl)benzimidoylchloriden und funktionalisierten Aminen synthetisiert und ihre Koordinationschemie mit Rhenium(V)- und Technetium(V)-Cores untersucht [100]. Die Liganden koordinieren dabei meist meridional über die S,N-Donoratome der Benzamideinheit und die zusätzlich eingeführten Donorgruppen.

Für die Koordination der $[\text{M}(\text{CO})_3]^+$ -Einheit ($\text{M} = \text{Tc, Re}$) werden dreizählige, monoanionische Liganden, die facial koordinieren können, benötigt. N'-Picolylbendamidine (Abbildung 25) besitzen die besten Voraussetzungen dafür. Sie können einfach deprotoniert werden und besitzen durch die Methylengruppe im Picolylrest auch die nötige Flexibilität, um facial zu koordinieren. Zusätzlich bieten die Substituenten der Aminogruppe die Möglichkeit den Liganden zu variieren und so eine Säurefunktion, die die spätere Kopplung an Biomoleküle ermöglicht, in den Liganden einzuführen. Bisher wurden Reaktionen mit N,N-Diethylamino-N'-Picolylbenzamidin (HL^{PyEt}) ausgehend von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ oder $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$

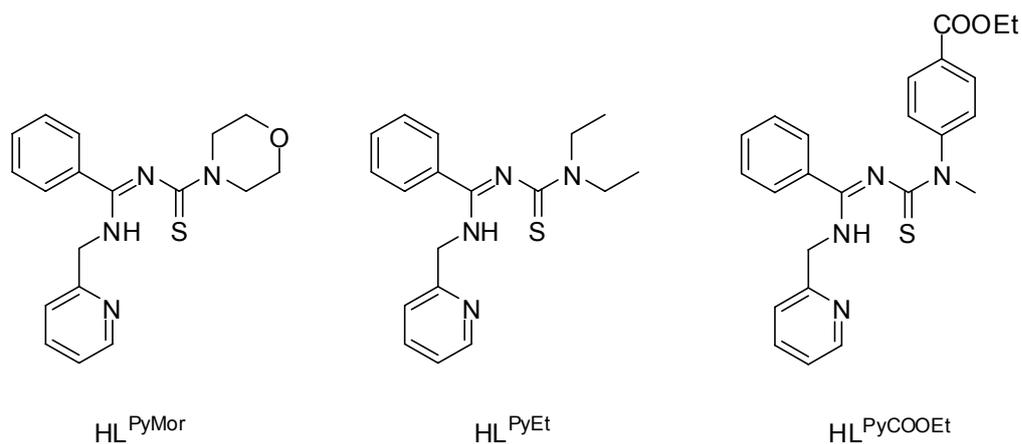


Abbildung 25: N'-Picolyl(thiocarbonyl)benzamidine.

durchgeführt. HL^{PyEt} reagiert nach Zugabe von NEt_3 unter Bildung eines durch Sauerstoff verbrückten Dimers, $[\{\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{PyEt}})\}_2\text{O}]$. Der Ligand liegt dabei einfach deprotoniert vor und koordiniert meridional [100a].

Die Umsetzung von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ mit einem Äquivalent HL^{PyMor} in Methanol ergab den Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$ in quantitativer Ausbeute. Das ESI-Massenspektrum zeigt den Molpeak von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}}) + \text{H}]^+$ bei $m/z = 611$ und einen Peak für $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}}) + \text{Na}]^+$ bei $m/z = 633$. Im Infrarotspektrum sind drei Banden für die Carbonylschwingungen bei 2006 , 1906 und 1865 cm^{-1} ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$: 1999 und 1865 cm^{-1} für

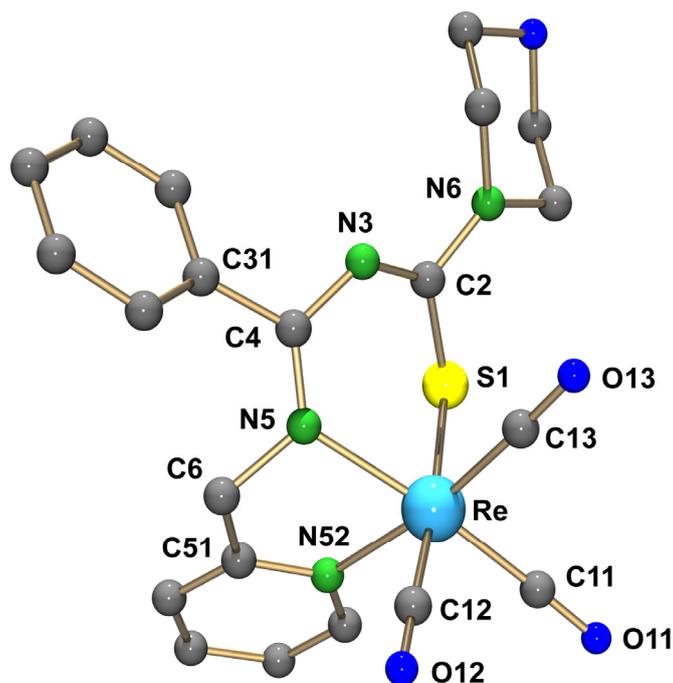


Abbildung 26: Molekülstruktur von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$.

(NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] zu finden. Die Bande für die C=N-Schwingung bei 1607 cm⁻¹ ist im Gegensatz zur C=N-Schwingung in HL^{PyMor} (1620 cm⁻¹) bathochrom verschoben. Die relativ geringe Verschiebung steht allerdings im Kontrast zu den bei Rhenium(V)-Komplexen beobachteten Verschiebungen der C=N-Schwingungen von bis zu 120 cm⁻¹ [100a]. Es ist davon auszugehen, dass die starke π-Elektronendelokalisierung der Chelatringe, auf die in den meridional-koordinierten Rhenium(V)-Komplexen die starke bathochrome Verschiebung der C=N-Schwingung zurückzuführen ist, in [Re(CO)₃(L^{PyMor})] aufgrund der facialen Koordination nicht beobachtet werden kann. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt drei Signale für die Kohlenstoffatome der Carbonylliganden bei 198,84, 196,39 und 193,29 ppm.

Die Reaktion von (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] mit einem Äquivalent HL^{PyEt} in Methanol führte zu dem analogen Komplex [Re(CO)₃(L^{PyEt})]. Das Massenspektrum der Verbindung zeigt den Molpeak bei m/z = 597,10. Im Infrarotspektrum sind bei 2009, 1899 und 1884 cm⁻¹ die Banden für die Valenzschwingungen der Carbonylliganden zu sehen. Die Bande für die C=N-Schwingung liegt bei 1605 cm⁻¹.

Der Technetiumkomplex [⁹⁹Tc(CO)₃(L^{PyMor})] wurde ausgehend von (NEt₄)₂[⁹⁹Tc(CO)₃Cl₃] und einem Äquivalent HL^{PyMor} in Methanol synthetisiert. Das Infrarotspektrum der Verbindung zeigt drei Banden bei 2017, 1921 und 1886 cm⁻¹, die den Streckschwingungen der Carbonylliganden zugeordnet werden können. Weiterhin ist eine Bande für die C=N-

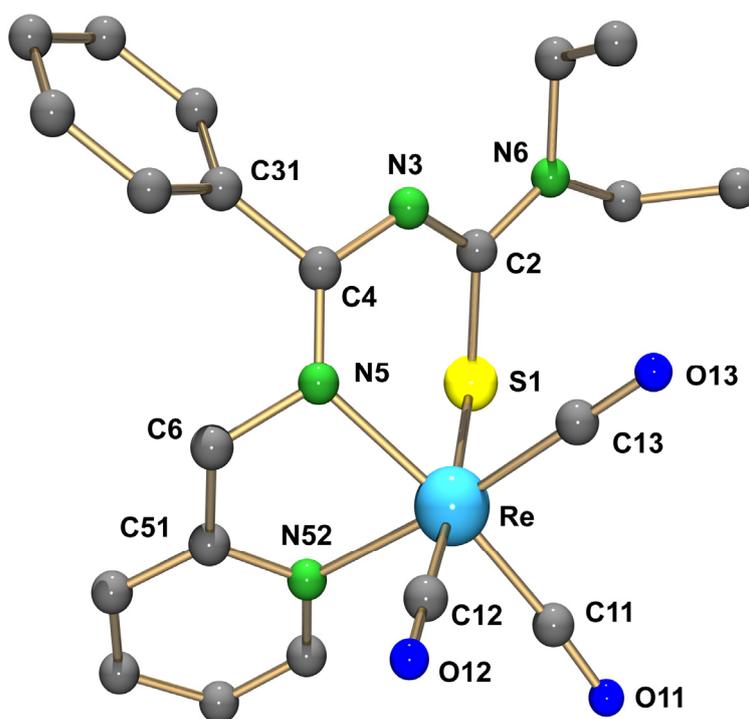


Abbildung 27: Molekülstruktur von [Re(CO)₃(L^{PyEt})].

Streckschwingung bei 1609 cm^{-1} zu finden. Das Fehlen einer Bande zwischen 3350 und 3400 cm^{-1} weist auf die Deprotonierung und Koordination von HL^{PyMor} hin. Das ^{99}Tc -NMR-Spektrum zeigt einen Peak bei -1220 ppm mit einer Halbwertsbreite von 596 Hz ($(\text{NEt}_4)_2[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$: $\delta = -870\text{ ppm}$, $\Delta\nu_{1/2} = 29\text{ Hz}$ in H_2O). Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale für die Kohlenstoffatome der Carbonylliganden aufgrund ihrer geringen Intensität nicht zu erkennen. Der Technetiumgehalt der Verbindung stimmt mit $18,3\%$ mit dem berechneten Wert für $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$ ($18,8\%$) innerhalb der Fehlergrenze überein.

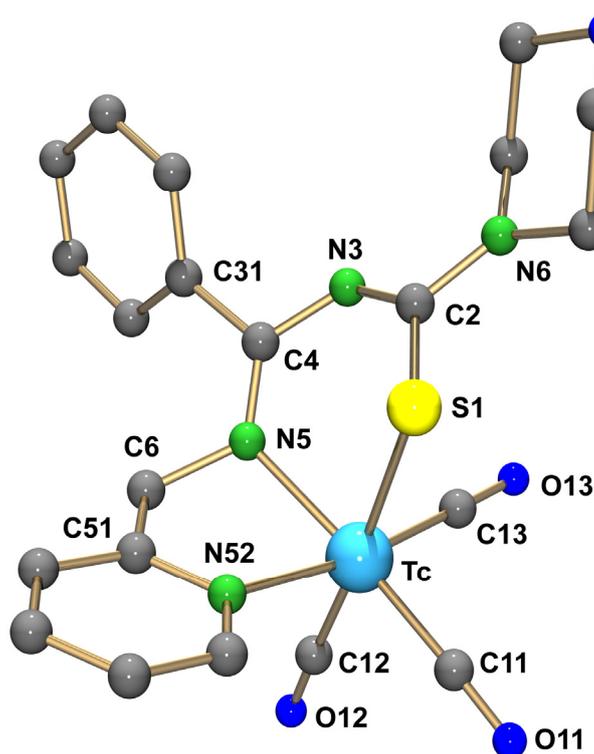


Abbildung 28: Molekülstruktur von $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$.

Einkristalle der Verbindungen $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$, $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyEt}})]$ und $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$ konnten jeweils aus den Reaktionslösungen nach Abfiltrieren gelber Pulver oder durch Umkristallisation dieser Pulver aus Aceton erhalten werden. $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$ und $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$ kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Kristalle beider Verbindungen besitzen nahezu die gleiche Elementarzelle. $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyEt}})]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 26, Abbildung 27 und Abbildung 28 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Die Metallatome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die drei Carbonylliganden facial zueinander koordinieren. Die Benzamidinliganden sind einfach deprotoniert und koordinieren facial an das Metallatom über die S,N-Donoratome der Benzamidineinheit und das Stickstoffatom des Pyridinringes. Die Chelatringe sind nicht, wie in $[\{\text{Re}$

	[Re(CO) ₃ (L ^{PyMor})]	[Re(CO) ₃ (L ^{PyEt})]	[⁹⁹ Tc(CO) ₃ (L ^{PyMor})]
M-C11	1,938(4)	1,934(7)	1,933(3)
M-C12	1,909(4)	1,932(8)	1,911(2)
M-C13	1,923(4)	1,932(8)	1,909(3)
M-S1	2,491(2)	2,500(2)	2,4895(7)
M-N5	2,143(3)	2,136(6)	2,141(2)
M-N52	2,176(3)	2,180(6)	2,177(2)
S1-C2	1,754(4)	1,755(8)	1,750(2)
C2-N3	1,322(5)	1,32(1)	1,324(3)
C2-N6	1,384(7)	1,35(1)	1,378(4)
N3-C4	1,351(5)	1,36(1)	1,360(3)
C4-N5	1,307(5)	1,32(1)	1,298(3)
N5-C6	1,469(5)	1,46(1)	1,474(3)
C11-M-N5	171,2(2)	170,5(3)	172,00(9)
C11-M-C12	88,7(2)	89,4(3)	88,4(1)
S1-M-N5	81,0(1)	81,3(2)	81,34(5)
N5-M-N52	74,3(1)	74,5(2)	74,99(7)
M-S1-C2	97,5(1)	96,9(3)	97,77(8)
S1-C2-N3	127,8(3)	126,6(6)	127,9(2)
C2-N3-C4	124,2(3)	124,1(7)	124,1(2)
N3-C4-N5	125,4(3)	125,2(7)	125,4(2)
C4-N5-C6	122,4(3)	121,2(6)	122,6(2)
M-N5-C4	127,4(3)	127,7(5)	127,5(2)

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in [Re(CO)₃(L^{PyMor})], [Re(CO)₃(L^{PyEt})] und [⁹⁹Tc(CO)₃(L^{PyMor})].

OC(L^{PyEt})₂O] [100a], fast planar. Stattdessen zeigen sich aufgrund der facialen Koordination in den Sechsringen für S1 0,503 - 0,533 Å und in den Fünfringen für N5 0,301 - 0,307 Å starke Abweichungen von der Planarität. Die Bindungslängen innerhalb der Chelatringe weisen auf nur partiellen Doppelbindungscharakter der C=N-Bindungen hin. Die C4-N5-Bindung ist mit 1,298(3) - 1,32(1) Å am ehesten im Bereich einer C=N-Doppelbindung (C=N: ~1,290 Å).

Aus Reaktionen von (NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] und (NEt₄)₂[⁹⁹Tc(CO)₃Cl₃] mit HL^{PyCOOEt} konnten keine Einkristalle der gewünschten Produkte erhalten werden. Die Komplexe [M(CO)₃(L^{PyCOOEt})] (M = Tc, Re) konnten jedoch durch andere analytische Methoden charakterisiert werden.

Die Reaktion von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ mit einem Äquivalent $\text{HL}^{\text{PyCOOEt}}$ ergibt ein gelbes Öl, das durch Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert wurde. Im Infrarotspektrum sind zwei Banden bei 2017 und 1894 cm^{-1} für die Carbonylschwingungen zu finden. Das entspricht einer mittleren hypsochromen Verschiebung von 25 cm^{-1} gegenüber $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$. Eine Bande bei 1609 cm^{-1} kann der $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingung zugeordnet werden. Auf die Koordination und Deprotonierung des Liganden weist das Fehlen einer Bande für die N-H -Schwingung ($\nu(\text{N-H})$: 3371 cm^{-1} für $\text{HL}^{\text{PyCOOEt}}$) hin. Zusätzlich ist eine Bande bei 1705 cm^{-1} zu sehen, die der Estergruppe des Liganden zugeordnet werden kann. Der im ESI-Massenspektrum gefundene Molpeak bei $m/z = 703$ bestätigt die Bildung von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyCOOEt}})]$.

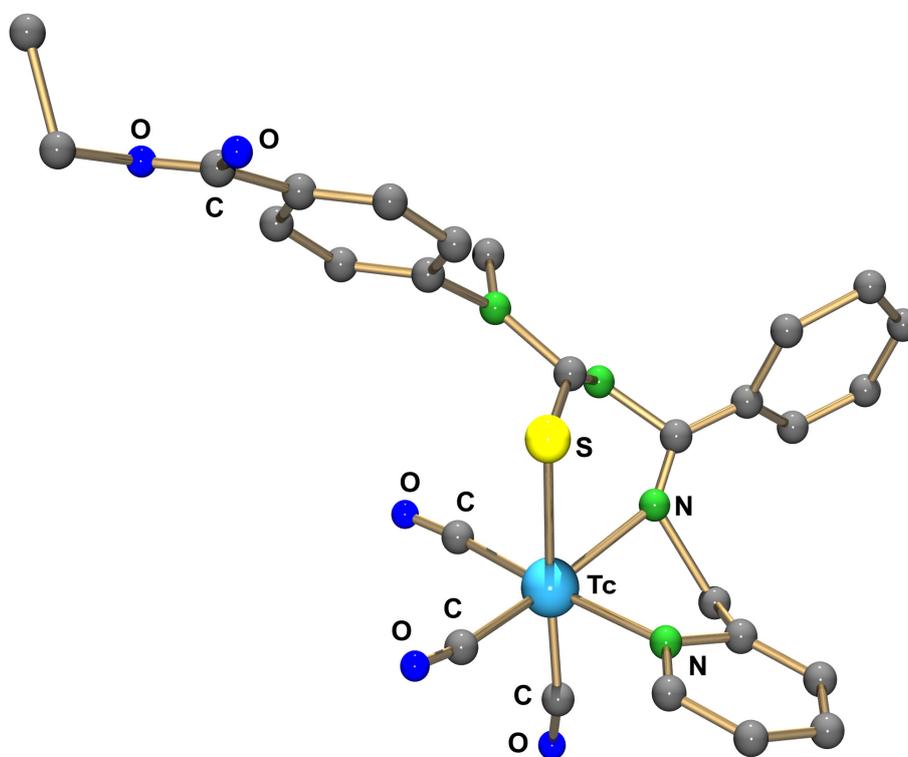


Abbildung 29: Molekülstruktur von $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyCOOEt}})]$.

Die Umsetzung von $(\text{NEt}_4)_2[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ mit einem Äquivalent $\text{HL}^{\text{PyCOOEt}}$ in einem Gemisch aus Wasser und Methanol ergab den farblosen Komplex $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyCOOEt}})]$. Im Infrarotspektrum der Verbindung sind drei Carbonylbanden bei 2017 , 1909 und 1894 cm^{-1} zu erkennen. Die Bande der $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung liegt bei 1605 cm^{-1} . Zusätzlich ist eine markante Bande bei 1717 cm^{-1} zu sehen, die der Estergruppe des Liganden zugeordnet werden kann. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes zeigt die für den Liganden erwarteten Signale. Die Resonanzen der Methyl- und Methylenprotonen des Ethylesters sind als Triplet bei

1,32 ppm und als Multiplett bei 4,28 - 4,38 ppm zu finden. Das ^{99}Tc -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -1216 ppm mit einer Halbwertsbreite von 815 Hz.

Die durch die spektroskopischen Untersuchungen nahegelegte Zusammensetzung von $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyCOOEt}})]$ wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt. Da die Qualität der erhaltenen Einkristalle einerseits eine ausführliche und detaillierte Diskussion von Bindungslängen und -winkeln nicht rechtfertigt ($R_1 = 13,6\%$), andererseits die Struktur und die Bindungsverhältnisse eindeutig abgeleitet werden können, werden die röntgenographischen Ergebnisse hier nur qualitativ diskutiert. Die Verbindung kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle der Abmessungen: $a = 15,315 \text{ \AA}$; $b = 16,398 \text{ \AA}$; $c = 21,404 \text{ \AA}$; $\beta = 90,45^\circ$. Die Struktur des Komplexes ist in Abbildung 29 gezeigt. Es wird deutlich, dass auch der estersubstituierte Ligand in einfach deprotonierter Form facial am $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3]^+$ -Core koordiniert.

Die Umsetzungen von $(\text{NEt}_4)_2[\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_3]$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Tc}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit N' -Picolylylbenzamidinen haben gezeigt, dass es möglich ist, Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{L}^{\text{PyMor}}, \text{L}^{\text{PyEt}}, \text{L}^{\text{PyCOOEt}}$) in nahezu quantitativer Ausbeute zu synthetisieren. Die faciale Koordination der monoanionischen Liganden schützt zusammen mit der facialen Koordination der Carbonylli-

Verbindung	Retentionszeit in min	Ausbeute in %
MO_4^- ($\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$)	3,1	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]^{2-}$	6,2	-
$[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^{2-}$	6,7	-
$[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	6,7	-
HL^{PyMor}	19,2	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$	24,0	-
$[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$	25,2	-
$[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$	23,3	97
HL^{PyEt}	21,0	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyEt}})]$	24,0	-
$[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyEt}})]$	24,5	max. 94
$\text{HL}^{\text{PyCOOEt}}$	23,7	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyCOOEt}})]$	25,8	-
$[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyCOOEt}})]$	27,5	-
$[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyCOOEt}})]$	24,4	max. 96

Tabelle 14: HPLC-Daten der Thiocarbonylbenzamidinverbindungen.

ganden das Technetiumatom vor weiteren Substitutionsreaktionen. Zusätzlich bieten die Substituenten der Amingruppe die Möglichkeit die Liganden zu variieren und so eine Säurefunktion einzuführen, die die spätere Kopplung an Biomoleküle ermöglicht.

Der nächste Schritt in Richtung der Anwendung in der Nuklearmedizin ist die Übertragung der Reaktionen auf das γ -strahlende Technetiumnuklid ^{99m}Tc . Das Nuklid wird in wässrigen Lösungen von 10^{-9} mol/l gehandhabt, weswegen konventionelle Strukturanalytik mit spektroskopischen Methoden für ^{99m}Tc -Verbindungen nicht anwendbar ist. Charakterisiert werden die Verbindungen über Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und einen daran gekoppelten Radioaktivitätsdetektor. Die so erhaltenen Retentionszeiten können mit denjenigen der Re- oder ^{99}Tc -Verbindungen (Tabelle 1) verglichen werden. Zur Charakterisierung der Rheniumverbindungen wurde ein UV-Detektor an die HPLC gekoppelt. ^{99}Tc -Verbindungen werden sowohl vom UV-Detektor als auch vom Radioaktivitätsdetektor gemessen.

Die Synthese der ^{99m}Tc -Benzamidinkomplexe $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{L}^{\text{PyMor}}, \text{L}^{\text{PyEt}}, \text{L}^{\text{PyCOOEt}}$) erfolgte durch Zugabe von 1 ml einer 10^{-3} molaren Lösung des entsprechenden N'-Picolylbenzamidins in Methanol zu 1 ml einer wässrigen $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Lösung. Zur Optimierung der Reaktionen wurden Temperatur und Reaktionszeit verändert.

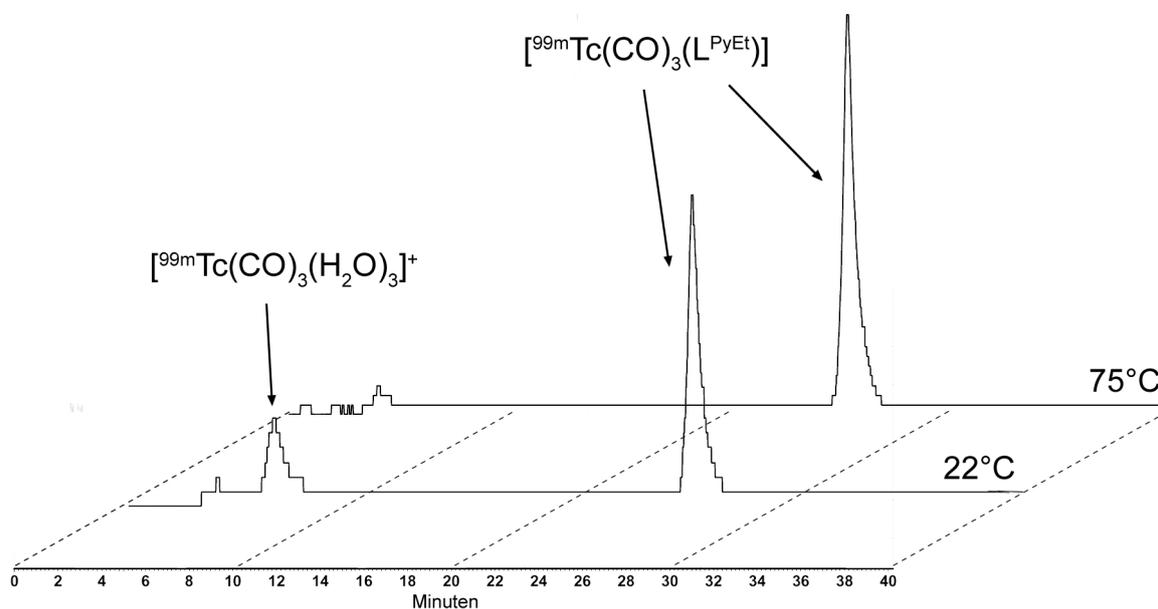


Abbildung 30: HPLC-Chromatogramme der Reaktionen von $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mit HL^{PyEt} .

Die Reaktion von $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mit HL^{PyEt} zeigt im HPLC-Chromatogramm das Produkt bei einer Retentionszeit von 24,5 min. Da der Rheniumkomplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyEt}})]$ eine Retentionszeit von 24,0 min aufweist, ist davon auszugehen, dass bei der Reaktion der analoge ^{99m}Tc -Komplex $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyEt}})]$ entstanden ist. Die Reaktion wurde bei Raumtempera-

tur und bei 75 °C jeweils für 30 min durchgeführt. Bei der Raumtemperaturreaktion ist im Chromatogramm noch 24 % des ursprünglich eingesetzten $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ zu sehen, während bei 75 °C eine nahezu quantitative Reaktion zu $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyEt}})]$ (94 %) zu beobachten ist (Abbildung 30).

Die Reaktion von $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mit HL^{PyMor} wurde gleich bei einer Temperatur von 75 °C für 30 min durchgeführt. Das Produkt $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$ ($t_R = 23,3$ min) wurde mit einer Ausbeute von 97 % erhalten.

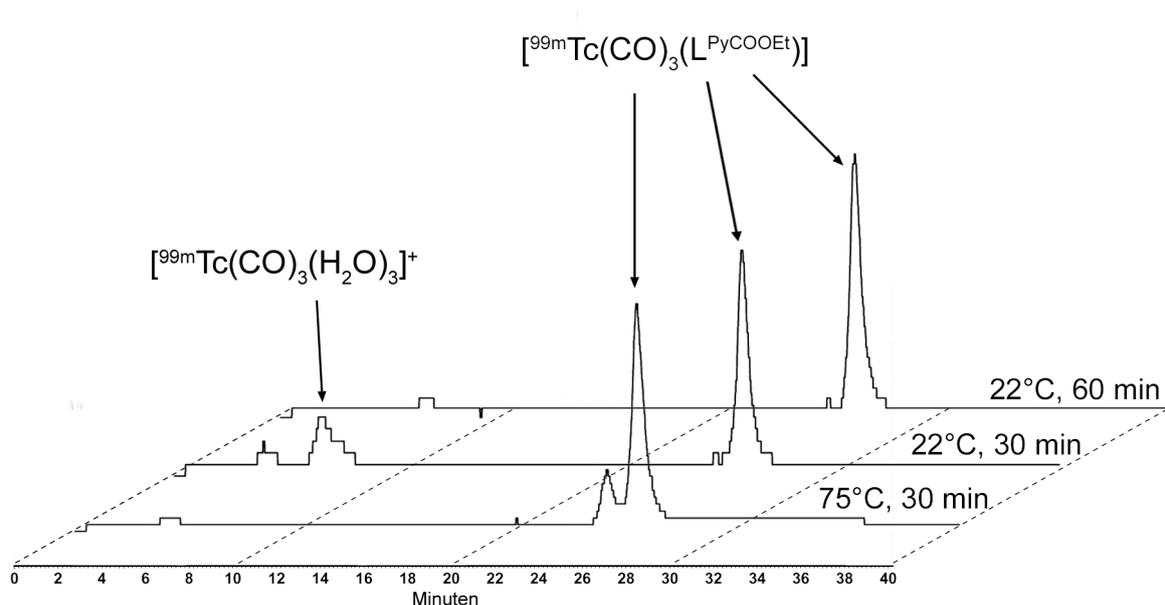


Abbildung 31: HPLC-Chromatogramme der Reaktionen von $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mit $\text{HL}^{\text{PyCOOEt}}$.

Das Chromatogramm der Reaktion von $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mit $\text{HL}^{\text{PyCOOEt}}$ zeigt bei einer Reaktionstemperatur von 75 °C für 30 min zwei Produkte mit Retentionszeiten von 23,0 min (19 %) und 24,4 min (77 %) (Abbildung 31). Mit Blick auf die Retentionszeiten ist das Hauptprodukt dem Komplex $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyCOOEt}})]$ ($t_R = 24,4$ min) zuzuordnen. Die Bildung eines Nebenproduktes kann durch eine partielle Esterspaltung bei den relativ drastischen Bedingungen erklärt werden. Eine solche Reaktion wird durch die Anwesenheit von Trifluoressigsäure in der Eluatlösung beschleunigt.

Die Entstehung des Nebenproduktes kann durch Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur und längere Reaktionszeiten vermieden werden. Nach 60 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird das Produkt, $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyCOOEt}})]$, nahezu quantitativ (96 %) erhalten.

3.3.2 Reaktionen mit Peptiden

Die direkte Markierung von Biomolekülen mit ^{99m}Tc in der Nuklearmedizin beruht meistens auf Koordination des Technetiums an die Schwefelatome von Aminosäuren wie Cystein und Methionin. Das geschieht durch Reduktion der in Biomolekülen enthaltenen Disulfidbrücken zu freien Thiolen und deren anschließende Koordination an Technetium. Angewendet wird dieses Verfahren zum Beispiel bei der Markierung von makroaggregiertem Albumin durch ^{99m}Tc zur Feststellung von Lungenembolien [101]. Ein solches Markierungsverfahren ist jedoch nicht allgemein anwendbar, da kleine Biomoleküle oft keine Disulfidbrücken besitzen oder die vorhandenen Disulfidbrücken strukturbestimmend und damit zu wichtig für die biologischen Eigenschaften der Moleküle sind, um reduziert zu werden [102].

$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$ bietet eine andere Möglichkeit für die direkte Markierung von Biomolekülen. Wie bereits beschrieben, lassen sich die Wasserliganden leicht durch andere Liganden, wie z. B. Amine, substituieren. Dabei hat sich gezeigt, dass vor allem aromatische Amine, zu denen auch die Aminosäure Histidin gehört, sehr stabile $[\text{Tc}(\text{CO})_3]^+$ -Komplexe bilden [103]. Da Histidin als Aminosäure Bestandteil vieler Peptide bzw. Proteine ist, bietet sich hier die Möglichkeit, diese spezifisch zu markieren. Ein erfolgreicher Schritt in Richtung einer nuklearmedizinischen Anwendung ist die Markierung rekombinanter Proteine, die am C-Terminus eine aus sechs Histidinresten bestehende Peptidsequenz (His-Tag) aufweisen [104]. Dieser His-Tag wird für die Aufreinigung der Proteine benötigt, stellt aber gleichzeitig einen idealen Chelatliganden für die Koordination des $[\text{Tc}(\text{CO})_3]^+$ -Cores dar. Um die Koordination der His-Tags an das Technetiumatom besser zu verstehen, wurden von Waibel et al. Reaktionen von kurzen Peptidsequenzen (His-Gly-Gly-Ala-Ala-Leu, Ala-Gly-His-Gly-Ala-Leu, Leu-Ala-Ala-Gly-Gly-His) mit $[\text{^{99m}Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ durchgeführt [104]. Es zeigte sich, dass die Reaktionszeit von der Lage des Histidins abhängig war, wobei das Peptid mit dem „mittleren“ Histidin am langsamsten reagierte.

In dieser Arbeit werden ebenfalls Reaktionen von $[\text{^{99m}Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mit kurzen Peptidsequenzen vorgestellt. Die hier untersuchten Peptide enthalten mehrere Histidinmoleküle, die in unterschiedlichen Abständen zueinander angeordnet sind (Abbildung 32). Die Synthese der ^{99m}Tc -Peptid-Komplexe erfolgte durch Zugabe von 1 ml einer 10^{-6} molaren wässrigen Lösung des entsprechenden Peptids zu 1 ml einer wässrigen $[\text{^{99m}Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Lösung. Zur Optimierung der Reaktionen wurden Temperatur und Reaktionszeit verändert.

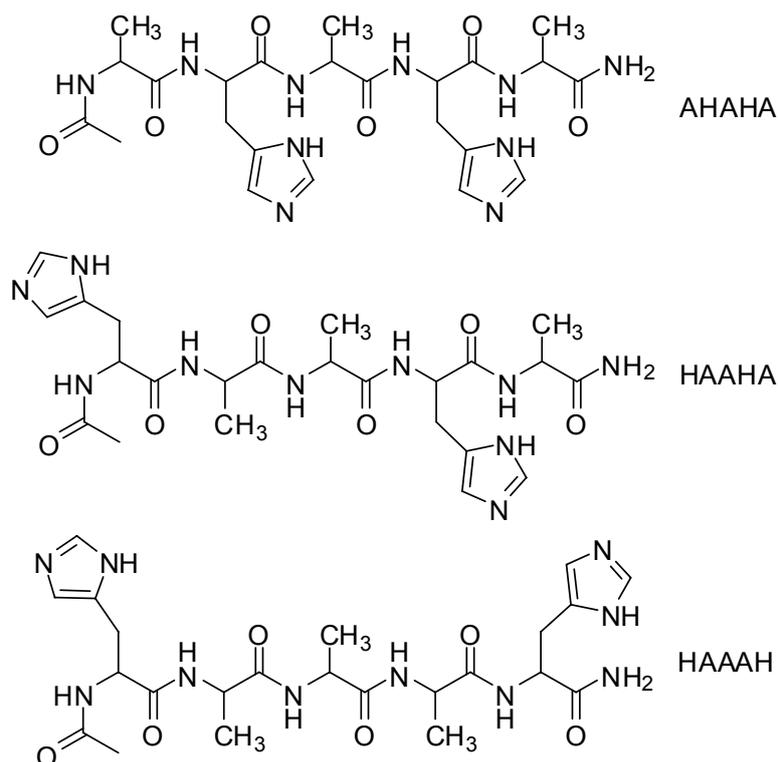


Abbildung 32: Verwendete Pentapeptide: AHAHA, HAAHA und HAAAHA.

Die Umsetzung von $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mit AHAHA zeigt im HPLC-Chromatogramm (Abbildung 33) nach 30 min Reaktion bei Raumtemperatur zwei Produkte mit Retentionszeiten von 18,6 min (39 %) und 20,4 min (61 %). Der Ausgangskomplex $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ wurde während der Reaktion vollständig umgesetzt. Bei höheren Reaktionstemperaturen und gleicher Reaktionszeit ergibt die Umsetzung fast quantitativ die Verbindung mit der Retentionszeit von 20,4 min (84 % bei 70 °C; 91 % bei 95 °C).

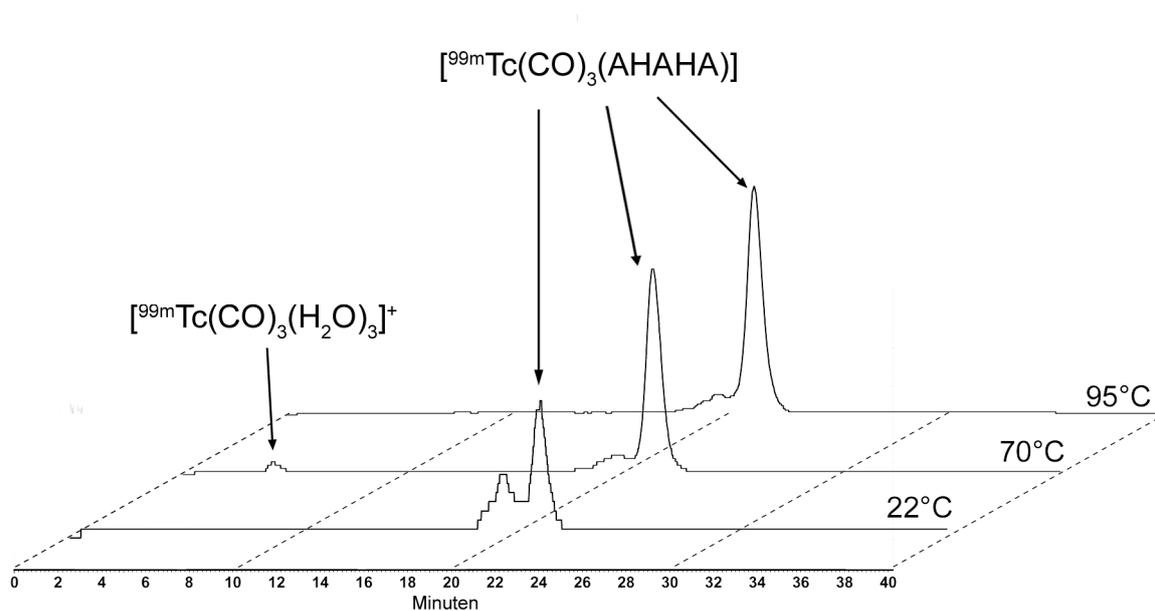


Abbildung 33: HPLC-Chromatogramme der Reaktionen von $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mit AHAHA.

Auch die Reaktion von $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mit HAAHA ergibt nach 30 min bei Raumtemperatur kein einheitliches Produkt (Abbildung 34). Bei Retentionszeiten zwischen 16 und 22 min sind im Chromatogramm mehrere Peaks zu erkennen, wobei der größte Peak (40 %) eine Retentionszeit von 20,4 min aufweist. Auch für diese Reaktion ist bei Temperaturerhöhung und gleicher Reaktionszeit eine Erhöhung der Ausbeute des Peaks bei 20,4 min festzustellen. Das beste Ergebnis wurde bei 70 °C (80 %) beobachtet.

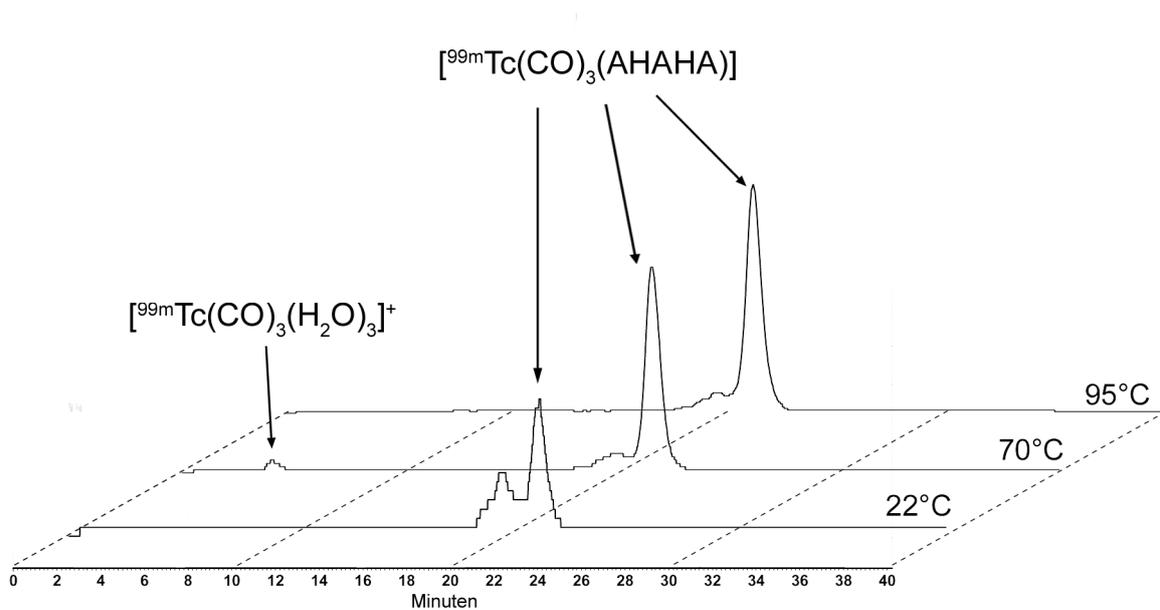


Abbildung 34: HPLC-Chromatogramme der Reaktionen von $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mit HAAHA.

Analog zu den Umsetzungen mit AHAHA und HAAHA ergab die Reaktion von HAAAH mit $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ein Hauptprodukt mit einer Retentionszeit von 20,9 min (Abbildung 35).

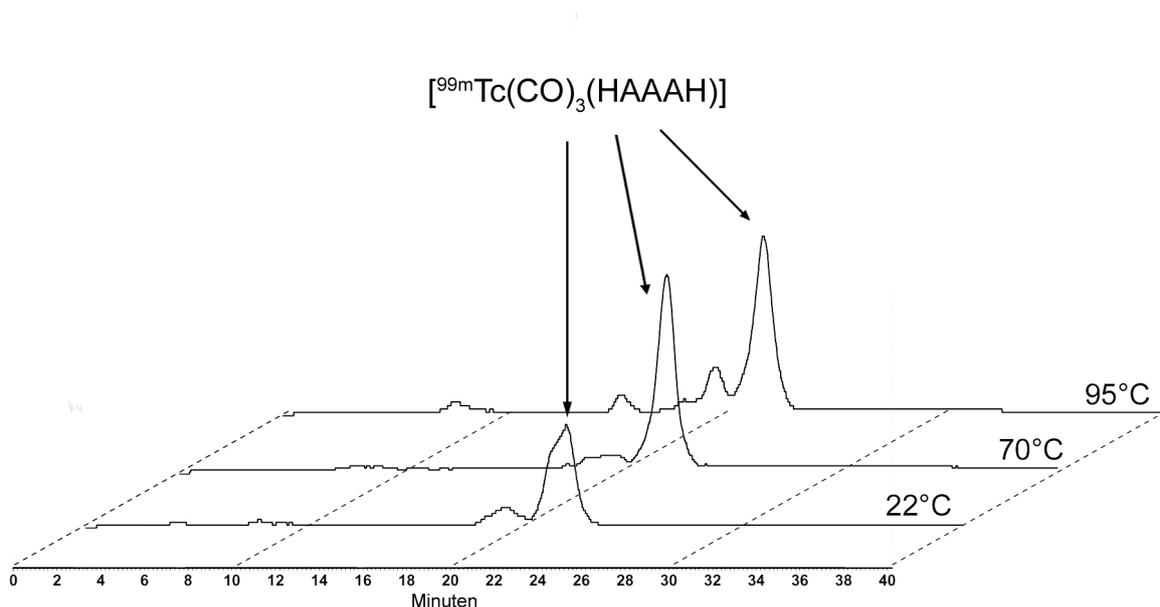


Abbildung 35: HPLC-Chromatogramme der Reaktionen von $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mit HAAAH.

Die Ausbeute ließ sich auch hier durch Temperaturerhöhung verbessern, wobei die höchste Ausbeute (87 %) bei 70 °C erreicht wurde.

Um genauere Aussagen über das Koordinationsverhalten der Peptide zu erhalten, wurden zusätzlich analoge Reaktionen ausgehend von $(\text{NEt}_4)_2[\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_3]$ ($\text{M} = \text{Re}, {}^{99}\text{Tc}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) durchgeführt. Eine Übersicht über Retentionszeiten und Ausbeuten der Reaktionen ist in Tabelle 15 gegeben.

Die Peptide AHAHA, HAAHA und HAAAH wurden in Methanol jeweils mit einem Äquivalent $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ bei 65 °C für 2,5 h umgesetzt. Die HPLC-Chromatogramme der Reaktionen zeigen die Bildung von mehreren Produkten mit Retentionszeiten von 20 - 22 min

Verbindung	Retentionszeit in min	Ausbeute in %
MO_4^- ($\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$)	3,1	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]^{2-}$	6,2	-
$[{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^{2-}$	6,7	-
$[{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	6,7	-

AHAHA	10,7	-
$[{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{AHAHA})]$	20,4	91 (max)
$[{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{AHAHA})]$	20,6	10
$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{AHAHA})]$	20,3	15
	20,7	27
	21,0	57

HAAHA	10,6	-
$[{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{HAAHA})]$	20,4	80 (max)
$[{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{HAAHA})]$	20,5	42
$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HAAHA})]$	20,2	29
	20,5	23
	20,8	23

HAAAH	10,2	-
$[{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{HAAAH})]$	20,9	87 (max)
$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HAAAH})]$	20,9	10
	21,2	33
	21,5	48

Tabelle 15: HPLC-Daten der Reaktionen mit Pentapeptiden.

(Abbildung 36). Es ist nicht auszuschließen, dass auch die Reaktionen ausgehend von $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mehrere Produkte in diesem Bereich ergaben, die aber mit dem Radioaktivitätsdetektor nicht aufgelöst werden konnten. Die ESI-Massenspektren der Rheniumreaktionen geben Aufschluss über die Zusammensetzung der gebildeten Produkte. Alle drei Reaktionen zeigen einen deutlichen Molpeak bei $m/z = 817,2$, der der Zusammensetzung

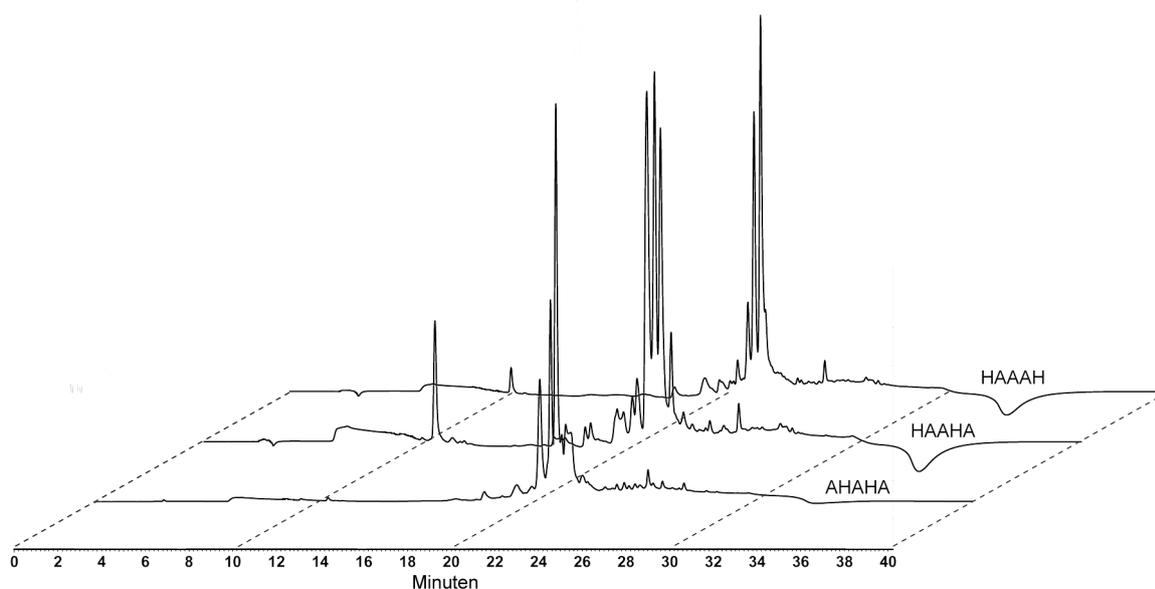


Abbildung 36: HPLC-Chromatogramme (UV, 220 nm) der Reaktionen von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ mit AHAHA, HAAHA und HAAA H.

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{P}) + \text{H}]^+$ ($\text{P} = \text{AHAHA}, \text{HAAHA}, \text{HAAA H}$) entspricht. Bis auf kleinere Peaks bei $m/z = 919,1$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$) und $m/z = 935,1$ ($[\text{M} + \text{K}]^+$) sind keine weiteren Peaks vorhanden, die das Isotopenmuster von Rhenium zeigen. Es ist daher davon auszugehen, dass die in den HPLC-Chromatogrammen beobachteten Produkte isomer sind und alle die Zusammensetzung $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{P})]$ aufweisen. Die Peptide dienen als dreizählige Liganden, wobei die Bindungsstellen bei den Produkten variieren.

Reaktionen ausgehend von $(\text{NEt}_4)_2[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ sind im Vergleich zu den Rheniumreaktionen langsam. Bei der Umsetzung des Peptids AHAHA mit einem Äquivalent $(\text{NEt}_4)_2[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ (jeweils 0,01 mmol) wurden nach 30 min bei 100 °C im HPLC-Chromatogramm noch 86 % des Eduktkomplexes gemessen. Weiterhin zeigten sowohl der UV- als auch der Radioaktivitätsdetektor zwei Peaks bei Retentionszeiten von 18,0 min (4 %) und von 20,6 min (10 %). Die Reaktion von HAAHA mit einem Äquivalent $(\text{NEt}_4)_2[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ (jeweils 0,01 mmol) wurde für 90 min auf 100 °C erhitzt. Hier waren im HPLC-Chromatogramm noch 55 % des Eduktkomplexes zu sehen. Außerdem zeigte das

Chromatogramm zwei Peaks mit Retentionszeiten von 18,0 min (3 %) und 20,5 min (42 %). Für beide Reaktionen ist zu erwarten, dass die Ausbeute der Produkte mit Retentionszeiten von 20,4 min (AHAHA) und 20,5 min (HAAHA) analog zu den Re- und ^{99m}Tc -Reaktionen mit längerer Reaktionszeit steigt.

Die Reaktionen von $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ und $(\text{NEt}_4)_2[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ mit den Peptidsequenzen AHAHA, HAAHA und HAAAH führen zu Metallkomplexen, die die Peptide als dreizählige Liganden enthalten. Dabei wurden keine erheblichen Unterschiede zwischen den Peptiden hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens festgestellt.

Da das Peptid AHAHA die besten Ausbeuten (91 %) erzielt hatte, wurden ausgehend von dieser Peptidsequenz längere Peptide (AHAHAGGG, AHAHAHAGGG) synthetisiert und

Verbindung	Retentionszeit in min	Ausbeute in %
MO_4^- (M = Tc, Re)	3,1	-
$[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	6,7	-
AHAHAGGG	9,8	-
$[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{AHAHAGGG})]$	21,4	80 (max)
AHAHAHAGGG	10,5	-
$[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{AHAHAHAGGG})]$	20,4	98 (max)

Tabelle 16: HPLC-Daten der Reaktionen mit AHAHAGGG und AHAHAHAGGG.

deren Reaktionen mit $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ untersucht (Tabelle 16).

Die Umsetzung von $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mit AHAHAGGG zeigt im HPLC-Chromatogramm (Abbildung 37) nach 1 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur zwei Hauptprodukte mit Retentionszeiten von 17,4 min (17 %) und 19,7 min (68 %). Bei höheren Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten von 30 bzw. 20 min ergibt die Umsetzung in hohen Ausbeuten eine Verbindung mit der Retentionszeit von 21,4 min (58 % bei 75 °C; 80 % bei 100 °C).

Ebenso führt die Reaktion von AHAHAHAGGG mit $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ bei Raumtemperatur nach 30 min zur Bildung mehrerer Produkte (Abbildung 37). Durch Temperaturerhöhung kann auch hier nur ein Produkt mit der Retentionszeit von 20,4 min erhalten werden.

Die Ergebnisse beider Reaktionen zeigen, dass auch hier die Peptide höchstwahrscheinlich als dreizählige Liganden reagieren und Komplexe mit der Zusammensetzung $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{P})]$ (P = AHAHAGGG, AHAHAHAGGG) gebildet werden.

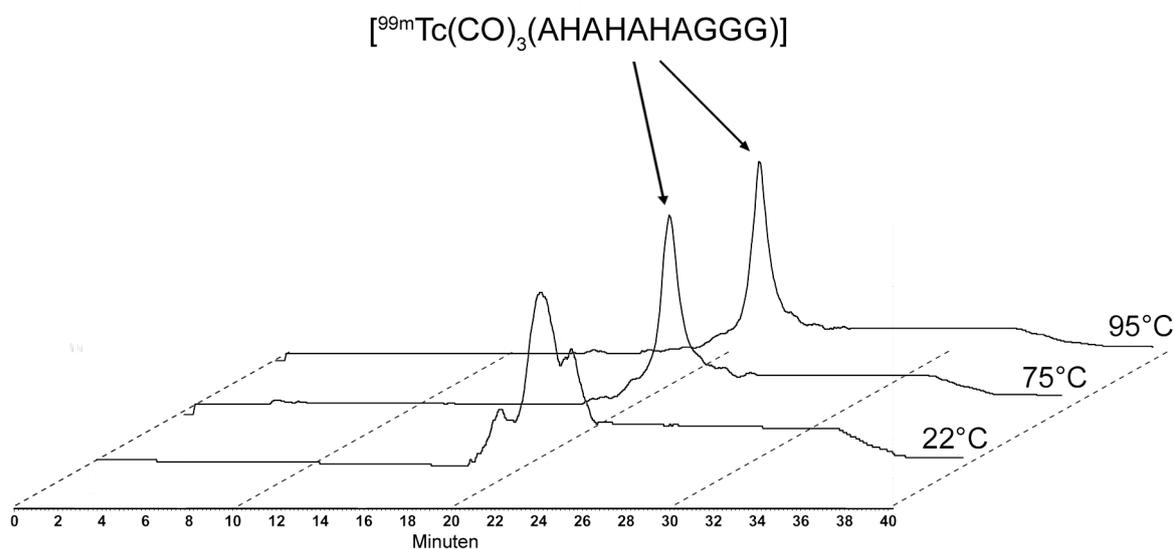
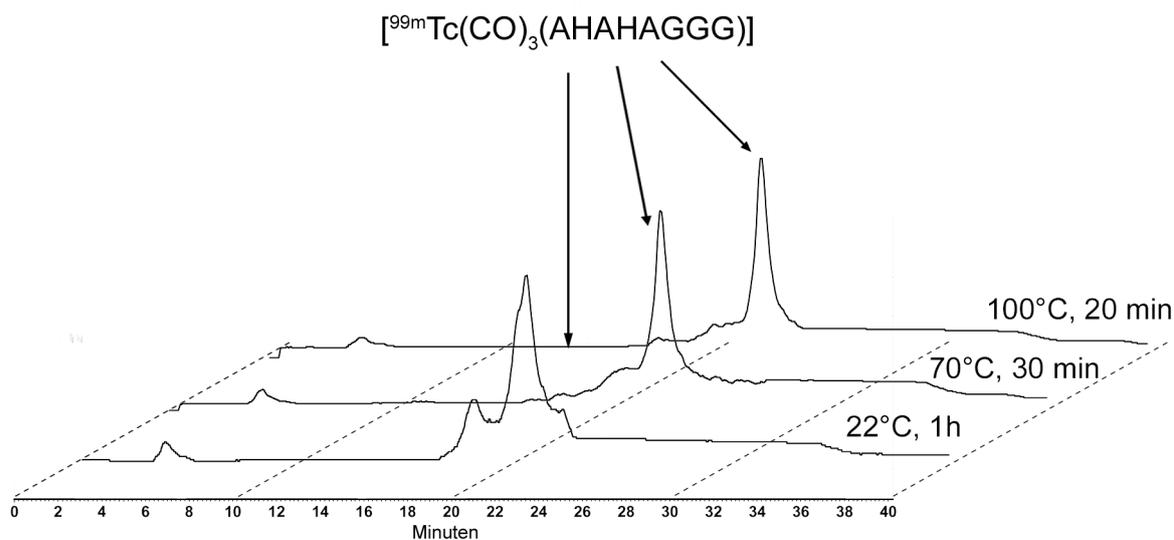


Abbildung 37: HPLC-Chromatogramme der Reaktionen mit AHAHAGGG und AHAHAHAGGG.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Histidin enthaltende Peptidsequenzen nahezu quantitativ mit $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ reagieren. Die besten Ausbeuten wurden bei erhöhter Temperatur (70 °C oder 95 °C) innerhalb von 30 min erreicht. Die Synthese von analogen Rheniumverbindungen ausgehend von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ zeigte, dass die Peptide in den Komplexen als dreizählige Liganden fungieren. In den HPLC-Chromatogrammen der Rheniumreaktionen wurden mehrere Verbindungen beobachtet, die isomer sind und alle die Zusammensetzung $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{P})]$ aufweisen. Obwohl die Histidinreste in den verwendeten Peptidsequenzen unterschiedliche Abstände zueinander aufweisen, wurden keine erheblichen Unterschiede zwischen den Peptiden hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens festgestellt.

Reaktionen von $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ mit den Peptiden AHAHAGGG und AHAHAHAGGG haben gezeigt, dass auch eine Verlängerung der Peptidsequenzen möglich ist und das Reaktionsverhalten der Peptide nicht erheblich beeinflusst.

4 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist sowohl die Synthese und Charakterisierung von gemischten Anhydriden der Pertechnetiumsäure, die mögliche Ausgangsverbindungen für $[\text{TcO}_3]^+$ -Komplexe darstellen, als auch die Synthese neuer metallorganischer Technetiumkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenen und Carbonylliganden sowie den bis jetzt in der Chemie des Technetiums unbekannten Arylliganden.

Im ersten Kapitel werden Synthese, Charakterisierung und Stabilität von $[\text{R}_3\text{EOTcO}_3]$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{R} = \text{Me}, {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}, \text{Ph}$) und dazu verwandten Verbindungen besprochen (Abbildung 38). Diese wurden mit der Hilfe der ^{99}Tc -NMR-Spektroskopie analysiert (Tabelle 17). Aufgrund von Zersetzungsreaktionen war die weitere Charakterisierung der Kohlenstoff-

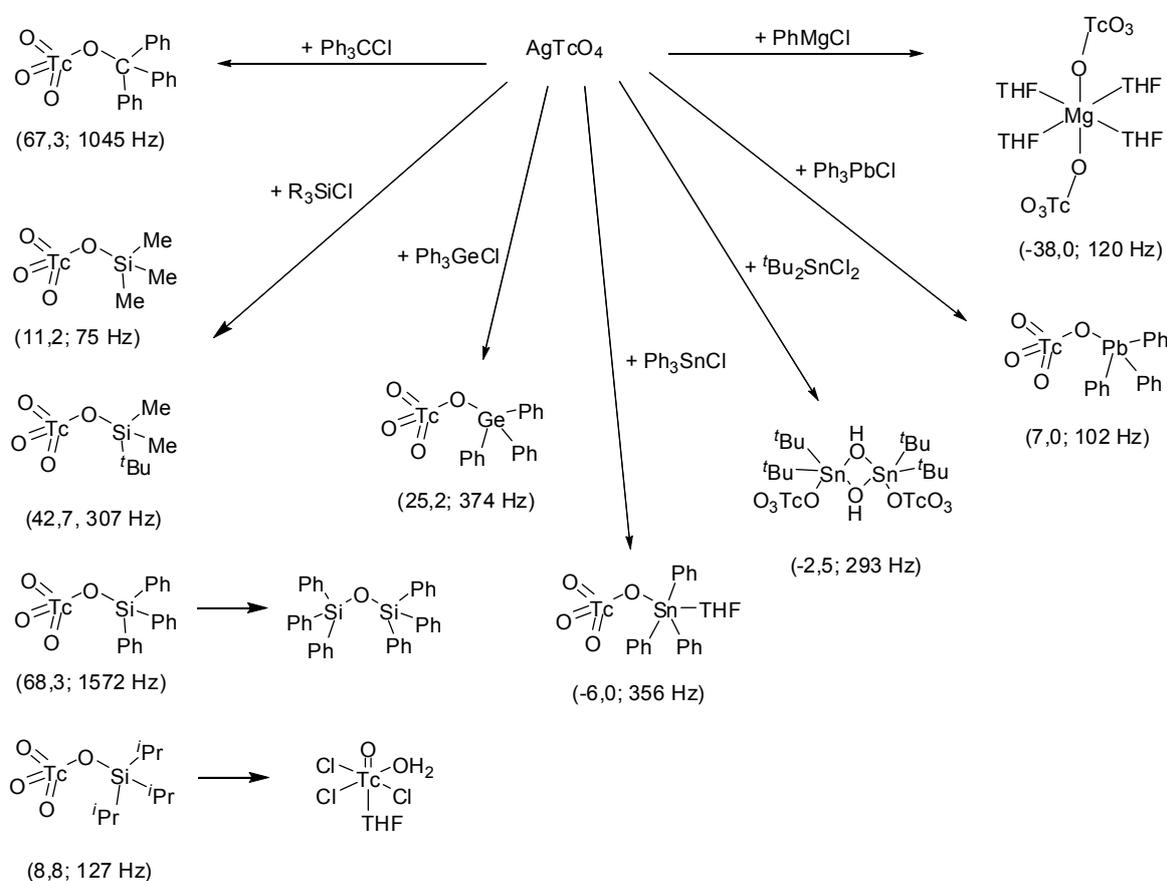


Abbildung 38: Überblick über die Synthesen von $[\text{R}_3\text{EOTcO}_3]$ und ähnlicher Verbindungen.

und Siliziumderivate nicht möglich. Zwei Zersetzungsprodukte konnten isoliert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Aus der Reaktion von AgTcO_4 mit einem Äquivalent Ph_3SiCl in trockenem THF konnten farblose Kristalle der Verbindung $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$ isoliert werden. Es ist anzunehmen, dass ein Gleichgewicht zwischen $[\text{Ph}_3\text{SiOTcO}_3]$ und $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$ sowie Tc_2O_7 existiert.

Das interessantere Zersetzungsprodukt wurde bei der Reaktion von AgTcO_4 mit einem Überschuss an $^i\text{Pr}_3\text{SiCl}$ in trockenem THF erhalten. Das zunächst entstandene $[\text{}^i\text{Pr}_3\text{SiOTcO}_3]$ (^{99}Tc NMR: $\delta = 8,78$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 127$ Hz in THF) wurde durch die im Überschuss vorhandenen Chloridionen zu der Verbindung $[\text{TcOCl}_3(\text{OH}_2)(\text{THF})]$ reduziert. $[\text{TcOCl}_3(\text{OH}_2)(\text{THF})]$ ist das Lösungsmitteladdukt eines der drei bekannten neutralen Technetiumoxychloride, TcO_3Cl , TcOCl_4 und TcOCl_3 . Keine dieser Verbindungen konnte bisher in kristalliner Form isoliert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden [41].

Da es aufgrund der Zersetzungsreaktionen nicht möglich war, die Kohlenstoff- und Siliziumverbindungen zu isolieren, wurden analoge Reaktionen mit den höheren Homologen Germanium, Zinn und Blei sowie mit Magnesium durchgeführt. Die Verbindungen $[\text{Ph}_3\text{GeOTcO}_3]$, $[(\text{THF})\text{Ph}_3\text{SnOTcO}_3]$, $[\{\text{}^t\text{Bu}_2(\text{O}_3\text{TcO})\text{Sn}(\text{OH})\}_2]$ und $[(\text{THF})_4\text{Mg}(\text{OTcO}_3)_2]$ konnten sowohl durch Kristallstrukturanalyse als auch durch Elementaranalyse, Infrarot- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Bleiverbindung $[\text{Ph}_3\text{PbOTcO}_3]$ wurde nur durch Infrarot- und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Im ersten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Synthese und Charakterisierung

Verbindung	$\delta(^{99}\text{Tc})$ in ppm	$\Delta\nu_{1/2}$ in Hz
$[\text{Ph}_3\text{COTcO}_3]$	67,3	1045
$[\text{Me}_3\text{SiOTcO}_3]$	11,2	75
$[\text{}^i\text{Pr}_3\text{SiOTcO}_3]$	8,8	127
$[\text{Ph}_3\text{SiOTcO}_3]$	68,3	1572
$[(\text{Me})_2(\text{}^t\text{Bu})\text{SiOTcO}_3]$	42,7	307
$[\text{Ph}_3\text{GeOTcO}_3]$	25,2	374
$[(\text{THF})\text{Ph}_3\text{SnOTcO}_3]$	-6,0	356
$[\{\text{}^t\text{Bu}_2(\text{O}_3\text{TcO})\text{Sn}(\text{OH})\}_2]$	-2,5	293
$[\text{Ph}_3\text{PbOTcO}_3]$	7,0	102
$[(\text{THF})_4\text{Mg}(\text{OTcO}_3)_2]$	-38,0	120

Tabelle 17: ^{99}Tc -NMR-Daten der neuen $[\text{R}_3\text{EOTcO}_3]$ -Verbindungen.

gemischter Anhydride der Pertechnetiumsäure möglich ist. Die Komplexe $[\text{Ph}_3\text{GeOTcO}_3]$ und $[(\text{THF})\text{Ph}_3\text{SnOTcO}_3]$ sind nicht flüchtig, an trockener Luft stabil und können in nahezu quantitativer Ausbeute synthetisiert werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden Synthese, Charakterisierung und Reaktivität metallorganischer Technetium- und Rheniumkomplexe diskutiert.

Die ersten Technetiumarylkomplexe $[\text{TcNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$ sowie die dazu analogen Rheniumkomplexe $[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$ wurden durch Kristallstrukturanalyse, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert.

Desweiteren wurde der erste Technetiumkomplex mit einem 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden-Liganden (HL^{Ph}), $[\text{TcNCl}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$, durch Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{TcNCl}_4]$ mit 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol ($\text{HL}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$) synthetisiert. ^{13}C -NMR- und IR-Spektren sowie eine Elementaranalyse ergaben die Zusammensetzung der Verbindung. Bestätigt werden konnte das durch die vollständige Charakterisierung des Substitutionsproduktes $[\text{TcNPh}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})]$. Der Vergleich mit den analogen Rheniumverbindungen zeigt ein sich unterscheidendes Koordinationsverhalten der Carbenliganden (Abbildung 39). Der

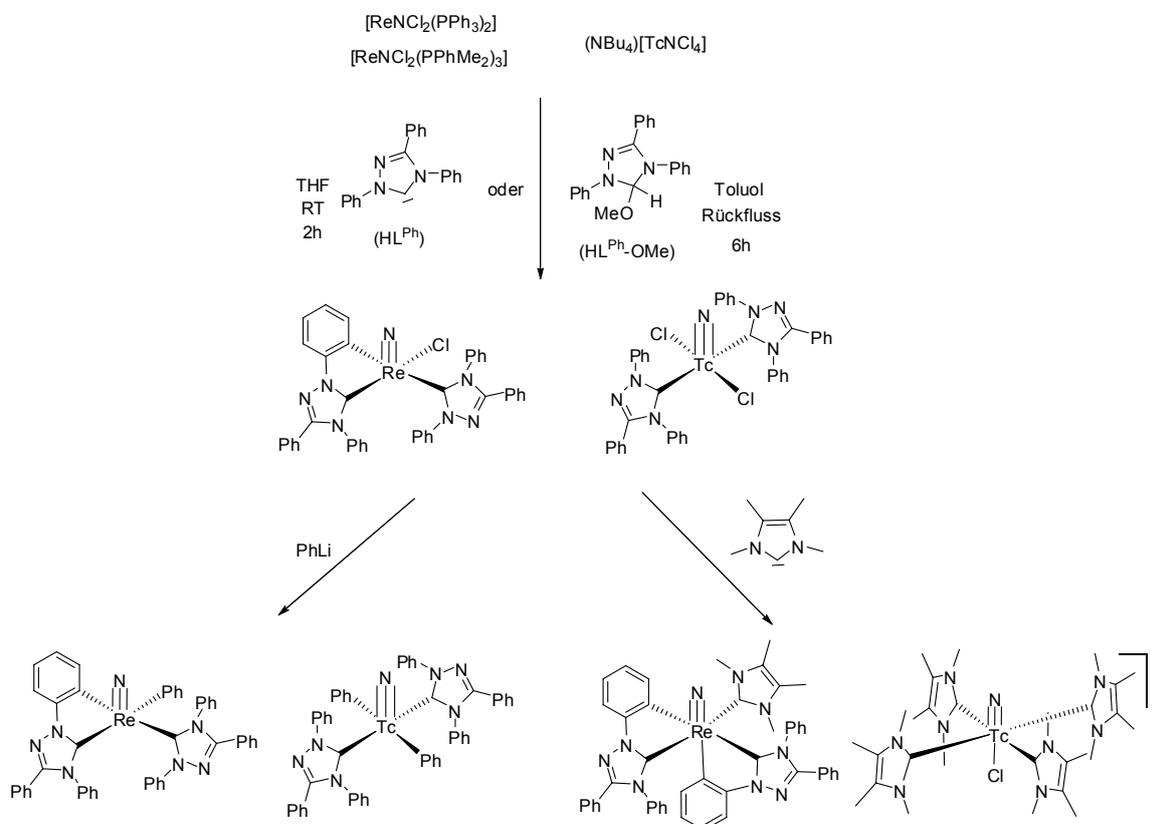


Abbildung 39: Überblick über Technetium- und Rheniumcarbenkomplexe.

schon bekannte Komplex $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ [75] enthält nur einen Chloroliganden, stattdessen koordiniert ein Carbenligand aufgrund einer Orthometallierung als Chelatligand. Die Substitutionsreaktion mit PhLi ausgehend von $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ führte zum erwarteten Komplex $[\text{ReNPh}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$.

Technetium- und Rhenium-Triazolcarbenkomplexe unterscheiden sich nicht nur in ihrer Koordinationssphäre, sondern auch in der Koordination der zwei gebundenen Carbene zueinander. Im Rheniumkomplex sind die Carbene in *cis*-Position zueinander koordiniert, während im Technetiumkomplex *trans*-Koordination beobachtet werden kann. Diese Unterschiede machen sich in der Stabilität der Komplexe $[\text{TcNPh}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ und $[\text{ReNPh}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ bemerkbar, was durch Umsetzungen mit den basischeren Imidazolyriden gezeigt werden konnte. Die Reaktion von $[\text{TcNCl}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden führte zu dem Nitridotechnetiumkomplex $[\text{TcNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}$, der vier propellerförmig in der äquatorialen Ebene koordinierte Carbenliganden enthält. Im Kontrast dazu führt die Reaktion von $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden nur zur Substitution des Chloroliganden durch einen Imidazolcarbenliganden. $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Me}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ ist der erste Komplex mit einem Triazol- und einem Imidazolcarben in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetallions. Eine Besonderheit der Verbindung ist die Orthometallierung eines Phenylrings des zweiten Triazolcarbenliganden. Der Phenylring koordiniert an das Rheniumatom in *trans*-Position zum Nitridoliganden, was bisher in der Chemie des Rheniums nicht bekannt war.

Die Carbonylkomplexe $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$, $(\text{NEt}_4)_2[{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ und $[{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ sind gängige Ausgangsverbindungen für die Synthese von Tricarbonylverbindungen mit unterschiedlichen Liganden. Die Komplexe sind in Wasser stabil und bieten die Möglichkeit der Markierung von Biomolekülen. Diese Kopplung an Biomoleküle ist auf zwei verschiedenen Wegen möglich. Zum Einen gibt es die direkte Koordination an ein biologisch aktives Molekül, zum Anderen die Koordination des Technetiums durch einen starken Chelator und die Kopplung der gesamten Einheit an ein Biomolekül. Beide Kopplungsmöglichkeiten wurden in dieser Arbeit untersucht.

N,N-Dialkylamino(thiocarbonyl)-N'-picolylbenzamidine koordinieren facial an die $\text{M}(\text{CO})_3^+$ -Einheit ($\text{M} = \text{Re}, {}^{99}\text{Tc}, {}^{99\text{m}}\text{Tc}$) (Abbildung 41). Die neutralen $[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}]$ -Komplexe können in hohen Ausbeuten synthetisiert werden. Die Substituenten der Amingruppe bieten die Möglichkeit den Liganden zu variieren und so eine Säurefunktion, die die spätere Kopplung an Biomoleküle ermöglicht, in den Liganden einzuführen.

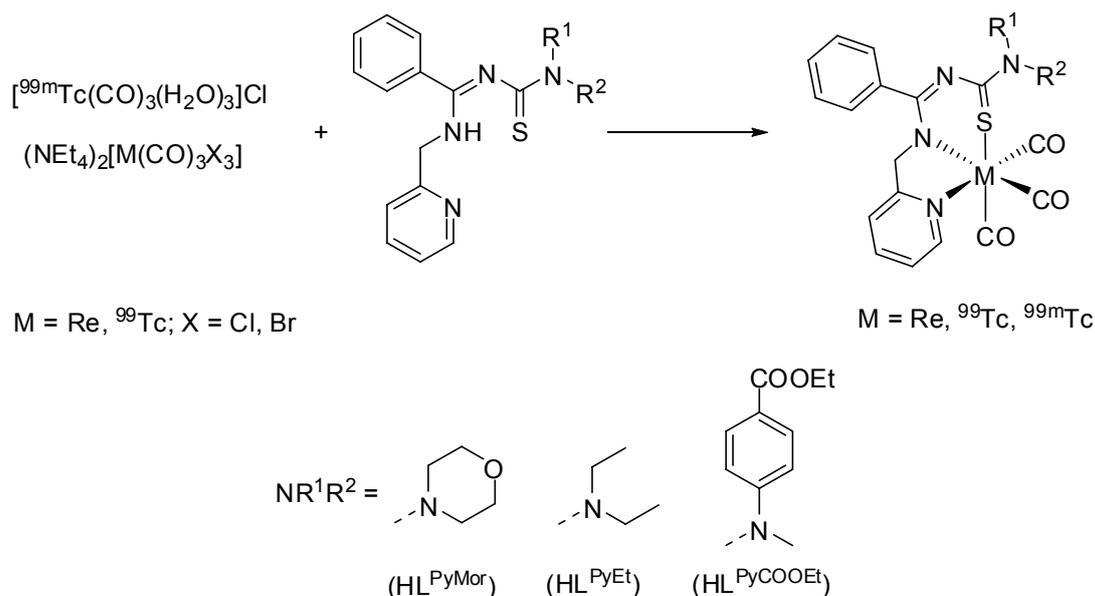


Abbildung 41: Reaktionen mit N,N-Dialkylamino(thiocarbonyl)-N'-picolylbenzamidinen.

Reaktionen von kleinen, Histidin enthaltenden Peptiden (AHAHA, HAAHA, HAAAHA) mit $(\text{NEt}_4)_2[{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ oder $[{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ bei höheren Temperaturen resultieren in nur einem Produkt. Das konnte durch die Aufnahme von HPLC-Chromatogrammen gezeigt werden (Abbildung 40) und wird durch Massenspektren der analogen Rheniumreaktionen bestätigt. Die Spektren zeigen die Molpeaks von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{P}) + \text{H}]^+$ (P = AHAHA, HAAHA, HAAAHA) bei $m/z = 817,2$. Die HPLC-Chromatogramme der Rheniumreaktionen zeigen mehrere Peaks in dem Bereich, in dem auch die Peaks der Tc-Verbindungen zu finden sind. Es ist anzunehmen, dass es sich hier um Isomere handelt, die alle die Zusammensetzung $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{P})]$ aufweisen. Die Peptide koordinieren als dreizählige Liganden durch verschiedene Donoratome. Obwohl die Histidinreste in den verwendeten Peptidsequenzen unterschiedliche Abstände zueinander aufweisen, wurden keine erheblichen Unterschiede zwischen

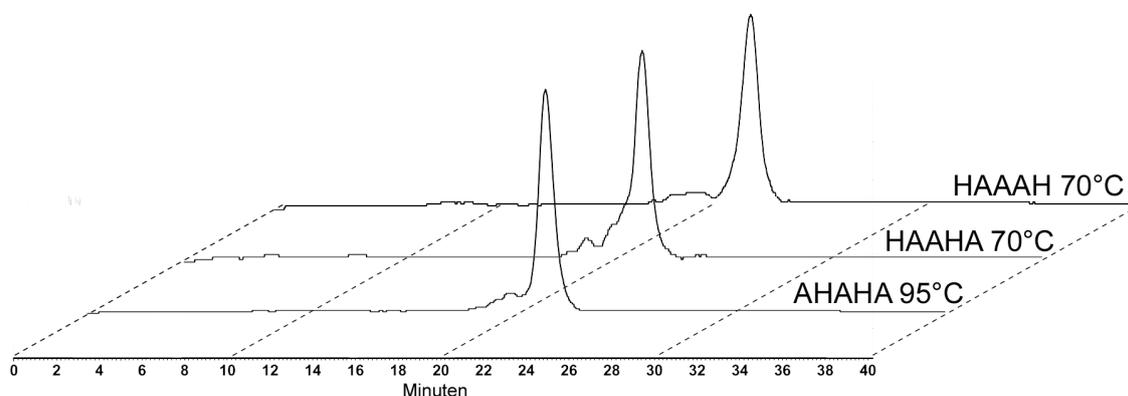


Abbildung 40: HPLC-Chromatogramme der Reaktionen von $[{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ mit kleinen Peptidsequenzen.

den Peptiden hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens festgestellt. Reaktionen von $[^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ mit den Peptiden AHAHAGGG und AHAHAHAGGG haben gezeigt, dass auch eine Verlängerung der Peptidsequenzen möglich ist und das Reaktionsverhalten der Peptide nicht erheblich beeinflusst.

5 Summary

This thesis contains synthesis and characterization of mixed anhydrides of pertechnetetic acid which may possibly serve as precursors for $[\text{TcO}_3]^+$ complexes, and the synthesis of new organometallic technetium complexes containing carbonyl ligands and N-heterocyclic carbenes as well as the first syntheses of technetium aryls.

In the first section, the synthesis, characterization and stability of $[\text{R}_3\text{EOTcO}_3]$ (E = C, Si, Ge, Sn, Pb; R = Me, *i*Pr, *t*Bu, Ph) and related compounds is discussed (Figure 1). All compounds were analyzed by ^{99}Tc NMR spectroscopy (Table 1). Decomposition of the carbon and silicon compounds was observed and therefore isolation and further characterization was not possible. Two decomposition products of such reactions were crystallized and characterized by

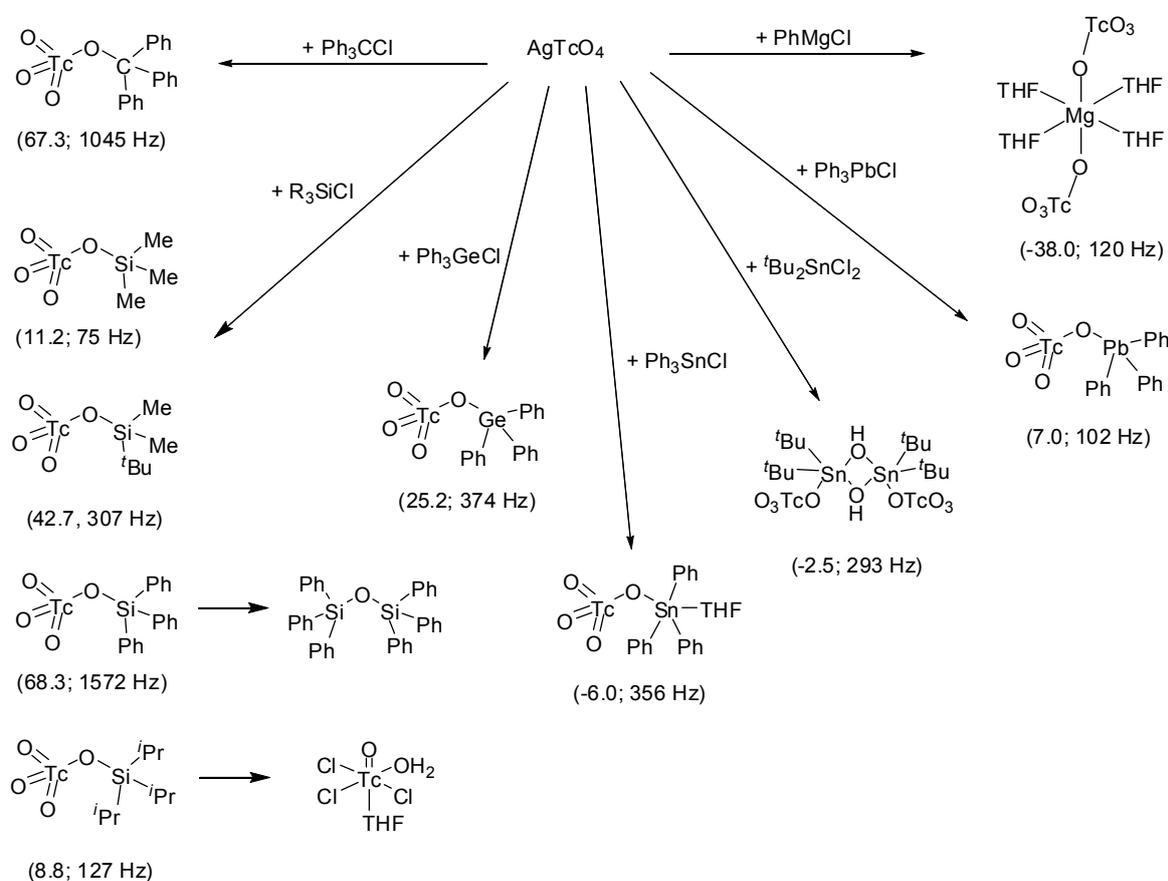


Figure 1: Overview of the syntheses of $[\text{R}_3\text{EOTcO}_3]$ and related compounds.

crystal structure analysis. $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$ could be isolated from the reaction of AgTcO_4 with one equivalent Ph_3SiCl in dry thf. This led to the conclusion that there exists an equilibrium between $[\text{Ph}_3\text{SiOTcO}_3]$ and $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$ and Tc_2O_7 in solution.

The more interesting decomposition product was isolated from the reaction of AgTcO_4 with an excess of ${}^i\text{Pr}_3\text{SiCl}$ in dry thf. $[{}^i\text{Pr}_3\text{SiOTcO}_3]$, which was the first reaction product (${}^{99}\text{Tc}$ NMR: $\delta = 8.78$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 127$ Hz in thf), was reduced to $[\text{TcOCl}_3(\text{OH}_2)(\text{THF})]$ by an excess of chloride ions. $[\text{TcOCl}_3(\text{OH}_2)(\text{THF})]$ is a solvent adduct of one of the three known neutral technetiumoxychlorides: TcO_3Cl , TcOCl_4 and TcOCl_3 , which have not been isolated and characterized in crystalline form before [41].

Since the isolation of the carbon and silicon compounds was not possible due to decomposition, reactions with the higher homologues germanium, tin and lead as well as with magnesium were carried out. The compounds $[\text{Ph}_3\text{GeOTcO}_3]$, $[(\text{THF})\text{Ph}_3\text{SnOTcO}_3]$, $[\{{}^t\text{Bu}_2(\text{O}_3\text{TcO})\text{Sn}(\text{OH})\}_2]$ and $[(\text{THF})_4\text{Mg}(\text{OTcO}_3)_2]$ were characterized by crystal structure analysis as well as infrared spectroscopy, elemental analysis and NMR spectroscopy. The lead compound $[\text{Ph}_3\text{PbOTcO}_3]$ was only characterized by infrared and NMR spectroscopy.

The first part of the thesis shows that it is possible to synthesize and characterize mixed anhydrides of pertechnetic acid. Both $[\text{Ph}_3\text{GeOTcO}_3]$ and $[(\text{THF})\text{Ph}_3\text{SnOTcO}_3]$ are non volatile, stable in dry air and can be synthesized in very good yield.

In the second section of the thesis, synthesis, characterization and reactivity of organometallic

Compound	$\delta({}^{99}\text{Tc})$ in ppm	$\Delta\nu_{1/2}$ in Hz
$[\text{Ph}_3\text{COTcO}_3]$	67,3	1045
$[\text{Me}_3\text{SiOTcO}_3]$	11,2	75
$[{}^i\text{Pr}_3\text{SiOTcO}_3]$	8,8	127
$[\text{Ph}_3\text{SiOTcO}_3]$	68,3	1572
$[(\text{Me})_2({}^t\text{Bu})\text{SiOTcO}_3]$	42,7	307
$[\text{Ph}_3\text{GeOTcO}_3]$	25,2	374
$[(\text{THF})\text{Ph}_3\text{SnOTcO}_3]$	-6,0	356
$[\{{}^t\text{Bu}_2(\text{O}_3\text{TcO})\text{Sn}(\text{OH})\}_2]$	-2,5	293
$[\text{Ph}_3\text{PbOTcO}_3]$	7,0	102
$[(\text{THF})_4\text{Mg}(\text{OTcO}_3)_2]$	-38,0	120

Table 1: ${}^{99}\text{Tc}$ NMR data of $[\text{R}_3\text{EOTcO}_3]$ compounds.

technetium and rhenium complexes are discussed.

The first technetium aryl complexes, $[\text{TcNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$, as well as the analogous rhenium complexes $[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$ were characterized by crystal structure analysis, ^1H , ^{13}C NMR and IR spectroscopy, elemental analysis and mass spectrometry.

Furthermore, the first 1,3,4-triphenyl-1,2,4-triazol-5-ylidene (HL^{Ph}) containing complex of technetium $[\text{TcNCl}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ was synthesized by the reaction of $(\text{NBu}_4)[\text{TcNCl}_4]$ with 5-methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol ($\text{HL}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$) (Figure 2). ^{13}C NMR and IR spectroscopy as well as elemental analysis confirm the composition of the complex. Further prove gave the crystal structure of the substitution product $[\text{TcNPh}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})]$. In contrast to the rhenium compounds, both carbene ligands coordinate monodentate. $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ [75] contains only one chloro ligand, and one of the carbene ligands coordinates in a bidentate mode after orthometallation. The substitution reaction with phenyllithium gave here the expected complex $[\text{ReNPh}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$. Another difference between the technetium and rhenium compounds is the position of the carbene ligands to each other. In the

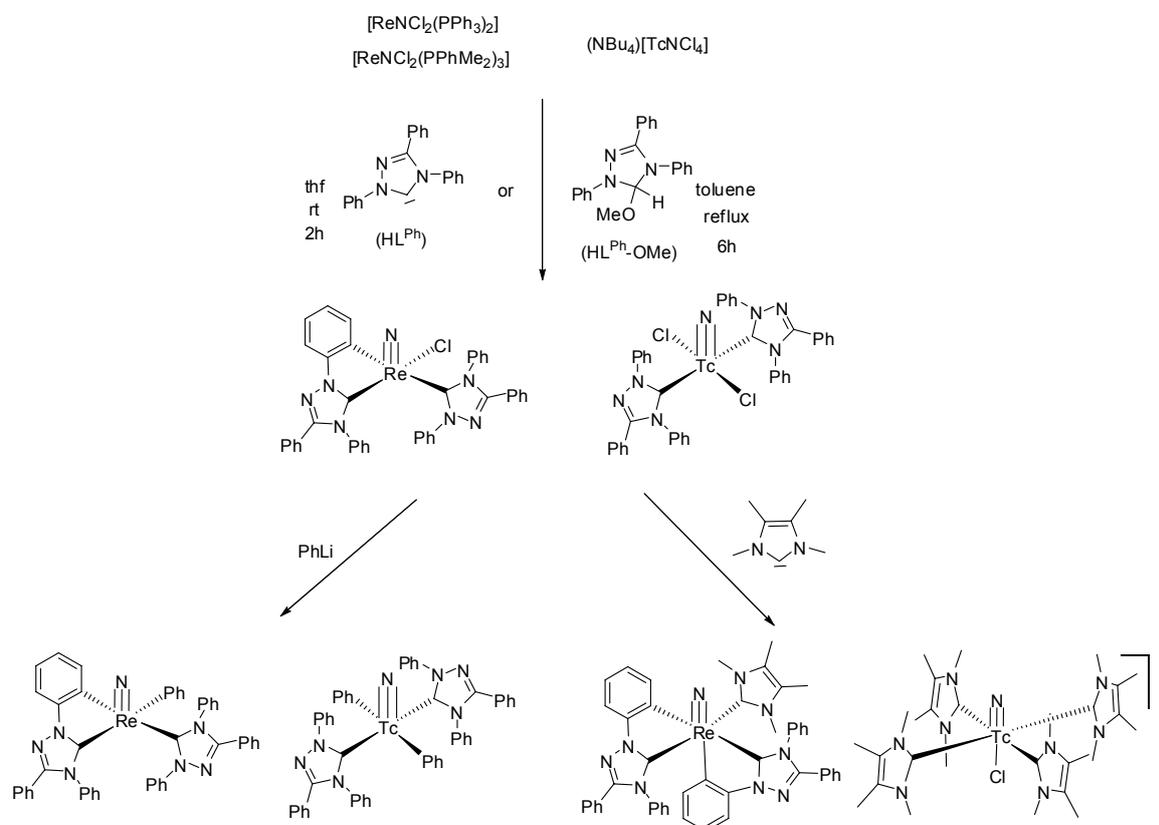


Figure 2: Overview of technetium and rhenium carbene complexes.

rhenium complex, *cis* coordination is found, while the carbenes in the technetium complex coordinate in *trans* position to each other. This results in different stabilities of the complexes, which could be shown by reactions with imidazol-2-ylidenes. The reaction of $[\text{TcNCl}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$ with 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene gave a nitrido complex which contains four 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene ligands coordinated equatorially in a pin-wheel fashion around the metal centre. In contrast, the reaction of $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ with 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene results only in the substitution of the chloro ligand by one imidazolylidene ligand and, thus, in the formation of the first complex which contains imidazol as well as triazol carbene ligands. The complex $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Me}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ shows as interesting feature the orthometallation of one phenyl ring of the second triazolcarbene ligand. The phenyl ring binds in *trans* position to the nitrido ligand and, thus, $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Me}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ is the first rhenium complex, which contains a carbon ligand *trans* to a nitrido ligand.

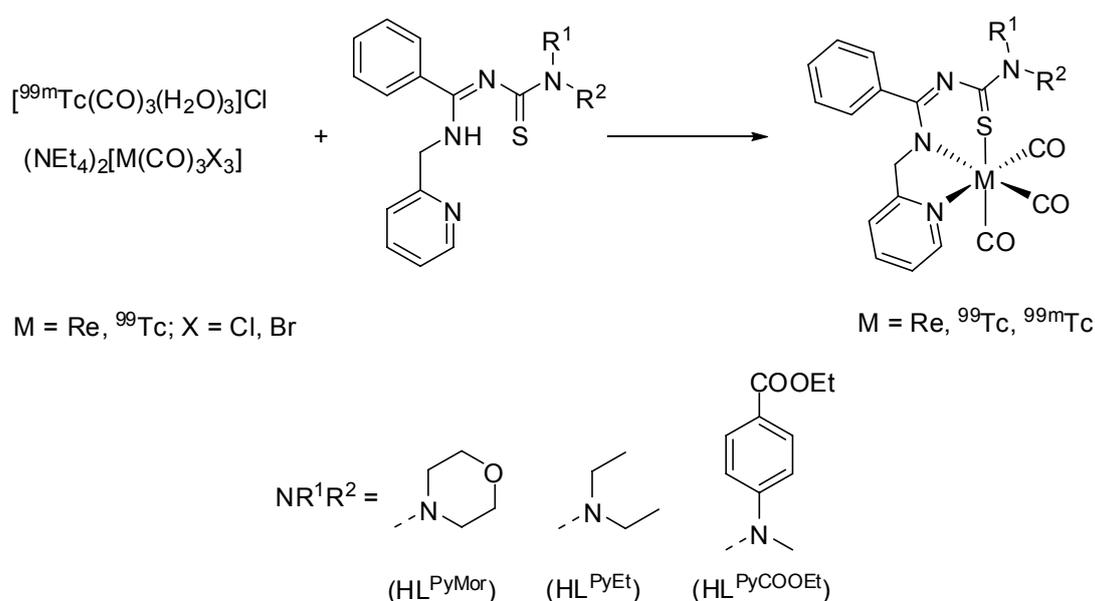


Figure 3: Reactions with N,N-Dialkylamino(thiocarbonyl)-N'-picolybenzamidine ligands.

The carbonyl complexes $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$, $(\text{NEt}_4)_2[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ and $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ serve as readily available precursors for tricarbonyl complexes containing differing ligands. Since these kind of complexes are stable in water, it should be possible to label biomolecules by them. Two different labelling approaches exist: direct labelling, the direct binding of a biomolecule to the $[\text{M}(\text{CO})_3]^+$ core, and indirect labelling, coordination of the metal through a ligand that serves as linker between metal and biomolecule. In this thesis both approaches have been used.

N,N-Dialkylamino(thiocarbonyl)-N'-picolybenzamidine ligands bind to the $[\text{M}(\text{CO})_3]^+$ core ($\text{M} = \text{Re}, \text{}^{99}\text{Tc}, \text{}^{99\text{m}}\text{Tc}$) in a facial coordination mode to give neutral $[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}]$ complexes in a

very high yield (Figure 3). The ligands are modified at the (CS)-NR¹R² moiety. The ester group in HL^{PyCOOEt} allows linkage between biomolecules and the metal core.

The reactions of small, histidine-containing peptides (AHAHA, HAAAH, HAAHA) with (NEt₄)₂[^{99m}Tc(CO)₃Cl₃] or [^{99m}Tc(CO)₃(H₂O)₃]Cl at higher temperatures give only one product

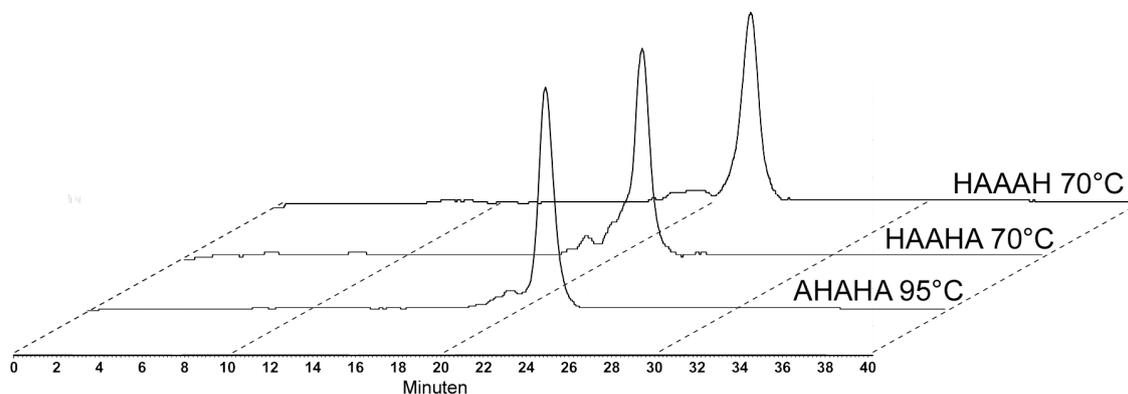


Figure 4: HPLC chromatogram of reactions of [^{99m}Tc(CO)₃(H₂O)₃]Cl with small peptides.

which could be confirmed by HPLC (Figure 4). This is supported by the mass spectra of the analogous rhenium reactions, which show the molecular ion peaks of [Re(CO)₃(P) + H]⁺ (P = AHAHA, HAAHA, HAAAH) at m/z = 817,2. The peptides coordinate as tridentate ligands by varying donor atoms. Although the histidine moieties in the three peptides have different distances to each other, no apparent differences in the reaction behaviour could be detected. Reactions of [^{99m}Tc(CO)₃(H₂O)₃]Cl with the peptides AHAHAGGG and AHAHAHAGGG showed, that it is possible to extend the peptide sequence without changing the reaction behaviour.

6 Experimenteller Teil

6.1 Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Reagenzien wurden von den Firmen Acros, Sigma-Aldrich, Merck und Fluka bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. $\text{Na}^{99\text{m}}\text{TcO}_4$ wurde über einen kommerziell erwerblichen $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Generator (DRN 4329 Ultra-Technekow FM, Mallinckrodt Medical BV) erhalten. Die organischen Lösungsmittel wurden in der handelsüblichen Reinheit verwendet. Acetonitril wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und frisch destilliert. Benzol, THF und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ wurden über Natrium getrocknet und ebenfalls destilliert.

Folgende Edukte wurden nach Literaturmethoden synthetisiert:

- AgTcO_4 [105]
- $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [106]
- $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [107]
- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Br}]$ [108]
- $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Cl}]$ [109]
- $(\text{NBu}_4)[\text{TcNCl}_4]$ [110]
- $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ [75]
- $\text{HL}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$; HL^{Ph} [111,77]
- L^{Me} [112]
- $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ [113]
- $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ [85]
- $[\text{99mTc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ [114]
- HL^{PyEt} [100a]; $\text{HL}^{\text{PyCOOEt}}$ und HL^{PyMor} wurden in Anlehnung an die Synthese von HL^{PyEt} synthetisiert. Die Synthese der entsprechenden N,N-Dialkylamino(thiocarbonyl)benzimidoylchloride wird in [115] und [100d] beschrieben.

6.2 Untersuchungsmethoden

- Alle Infrarotspektren wurden von KBr-Presslingen mit einem FTIR-Spektrometer 8300 der Firma Shimadzu im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} aufgenommen.

- ESI-TOF-Massenspektren wurden mit einem Agilent 6210 ESI-TOF, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA, gemessen. Die Flussrate betrug 4 $\mu\text{L}/\text{min}$, die Sprayspannung 4 kV. Das Desolvatisierungsgas wurde auf 15 psi (1 bar) gesetzt. Alle anderen Parameter wurden für eine maximale Intensität des jeweiligen $[\text{M}+\text{H}]^+$ optimiert.
- Die NMR-Spektren wurden mit einem 400 MHz-Multikern-Spektrometer der Firma Jeol aufgenommen.
- Das EPR-Spektrum wurde bei 200 K in CHCl_3 an einem BRUKER-Spektrometer gemessen.
- Die Bestimmung der Technetiumgehalte erfolgte durch Flüssigszintillationsmessungen mit einem Gerät der Firma Beckmann (LS 6500).
- Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennen in einem Elementaranalysator der Firma Heraeus (Vario EL).
- HPLC-Analysen wurden mit einem Merck-Hitachi L6200 System durchgeführt, das mit einem UV-Detektor der Firma Merck Hitachi (L-4250) und einem Radioaktivitätsdetektor der Firma Beckmann (171 Radioisotope Detector) ausgestattet ist. Zur Trennung wurde eine *reversed-phase* Säule (Nucleosil 100-5 C18, Knauer) benutzt. Als Lösungsmittel wurden 0,1 % Trifluoressigsäure in Wasser (Lösungsmittel A) und Methanol (Lösungsmittel B) verwendet. HPLC-Gradient: 0 - 3 min 100 % A; 3,1 - 9 min 75 % A und 25 % B; 9,1 min 66 % A und 34 % B; 9,1 - 20 min 100 % B; 20 - 25 min 100 % B; 25 - 40 min 100 % A. Die Flussrate betrug 0,5 ml/min. UV-Spektren wurden bei 220 nm (Peptidreaktionen) und 250 nm (Reaktionen mit N⁷-Picolylylbenzamidinen) aufgenommen.

6.3 Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Einkristalle wurden mit Sekundenkleber oder Silikonfett auf einem Glasfaden montiert. Die Registrierung der Intensitäten erfolgte auf einem STOE IPDS II T Diffraktometer. Die Messung erfolgte unter Kühlung mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert und wenn nötig, eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (Gaußsche Integrationsmethode).

Details zu den einzelnen Kristallstrukturmessungen sind in den Tabellen im Anhang zusammengestellt. Mit dem Programm CHECK [116] konnten anhand von systematischen Auslöschungen die Raumgruppen bestimmt werden. Zur Strukturlösung wurden die Programme SIR 97 [117], SHELXS 97 oder SHELXS 86 [118] verwendet. Nachfolgende Verfeinerungen mit dem Programm SHELXL 97 [119] ergaben die Lagen der Nichtwasserstoffatome, die

zunächst isotrop, später (falls nicht anders vermerkt) anisotrop verfeinert wurden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden, wenn nicht anders erwähnt, für idealisierte Positionen berechnet.

Nähere Angaben zu den Messungen der Einkristalle und den Strukturrechnungen sind in den Tabellen im kristallographischen Anhang zu finden.

6.4 Synthesen

6.4.1 [R₃EOTcO₃] (E = C, Si; R = Me, ⁱPr, ^tBu, Ph)

Zu einer Suspension von AgTcO₄ (0,2 mmol) in 3 ml THF, (Me₃Si)₂O, Benzol oder MeCN wurde unter inerten Bedingungen R₃ECl (0,1 mmol) gegeben und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. AgCl wurde abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum eingengt.

Ph₃COTcO₃: ⁹⁹Tc NMR (THF): 67,3 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 1045$ Hz).

Me₃SiOTcO₃: ⁹⁹Tc NMR ((Me₃Si)₂O): 11,2 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 75$ Hz).

ⁱPr₃SiOTcO₃: ⁹⁹Tc NMR (THF): 8,8 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 127$ Hz).

Ph₃SiOTcO₃: ⁹⁹Tc NMR (THF): 68,3 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 1572$ Hz).

Me₂^tBuSiOTcO₃: ⁹⁹Tc NMR (THF): 42,7 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 307$ Hz).

6.4.2 [Ph₃GeOTcO₃]

Zu einer Suspension von AgTcO₄ (0,1 mmol) in THF (3 ml) wurde unter inerten Bedingungen Ph₃GeCl (34 mg, 0,1 mmol) gegeben und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. AgCl wurde abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum auf 1 ml eingengt. Über Nacht fielen bei -18 °C farblose Kristalle aus.

Ausbeute: 37 mg (0,08 mmol, 80 % berechnet auf Tc).

IR (KBr): 3070 (w), 2963 (w), 1481 (w), 1427 (m), 1308 (w), 1261 (m), 1096 (s), 1022 (m), 937 (s), 895 (m), 806 (s), 737 (s), 694 (s), 459 (s) cm⁻¹.

⁹⁹Tc NMR (δ , THF): 25,2 ($\Delta\nu_{1/2} = 374$ Hz) ppm.

6.4.3 [(THF)Ph₃SnOTcO₃]

Zu einer Suspension von AgTcO₄ (0,2 mmol) in THF (3 ml) wurde unter inerten Bedingungen Ph₃SnCl (39 mg, 0,1 mmol) gegeben und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. AgCl

wurde abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum auf 1 ml eingengt. Über Nacht fielen bei -18 °C farblose Kristalle aus.

Ausbeute: 54 mg (0,092 mmol, 92 % berechnet auf Tc).

IR (KBr): 3429 (w), 3067 (w), 3020 (w), 2966 (w), 1481 (w), 1427 (m), 1261 (w), 1076 (w), 1022 (w), 999 (w), 941 (s), 887 (s), 845 (s), 729 (m), 694 (m), 448 (m) cm^{-1} .

^{99}Tc NMR (THF): -5,97 ($\Delta\nu_{1/2} = 356$ Hz).

^{119}Sn NMR (THF): -110,138 ($\Delta\nu_{1/2} = 241$ Hz).

Elementaranalyse: ber. für $\text{TcSnC}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_5$ 16,8 % Tc; gef. 15,8 % Tc.

6.4.4 [$\text{Ph}_3\text{PbOTcO}_3$]

Zu einer Suspension von AgTcO_4 (0,1 mmol) in THF (3 ml) wurde unter inerten Bedingungen Ph_3GeCl (47 mg, 0,1 mmol) gegeben und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. AgCl wurde abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum auf 1 ml eingengt. Über Nacht fiel bei -18 °C farbloses Pulver aus.

Ausbeute: 45 mg (0,087 mmol, 87 % berechnet auf Tc).

IR (KBr): 3051 (w), 2963 (w), 1566 (w), 1474 (w), 1427 (m), 1327 (w), 1096 (m), 1061 (m), 1018 (m), 995 (m), 930 (s), 891 (s), 802 (s), 721 (s), 687 (s), 436 (m) cm^{-1} .

^{99}Tc NMR (δ , THF): 7,0 ($\Delta\nu_{1/2} = 102$ Hz) ppm.

6.4.5 [$\{^t\text{Bu}_2(\text{O}_3\text{TcO})\text{Sn}(\text{OH})\}_2$]

$^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ (34 mg, 0,1 mmol) wurde zu einer Suspension von AgTcO_4 (0,2 mmol) in THF (5 ml) unter inerten Bedingungen gegeben und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Entstehendes AgCl wurde abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum auf 1,5 ml eingengt. Über Nacht fielen bei -18 °C farblose Kristalle (15 mg) aus. Nach weiterem Einengen der Lösung wurde mehr von der Verbindung als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 15 mg (0,015 mmol, 15 % berechnet auf Tc).

^{99}Tc NMR (THF): $\delta = -2,46$ ($\Delta\nu_{1/2} = 293$ Hz).

^{119}Sn NMR (THF): kein Signal (bei Messung über 4 Tage)

6.4.6 [$\text{TcOCl}_3(\text{OH}_2)\text{THF}$]

AgTcO_4 (0,1 mmol) wurde unter inerten Bedingungen in THF (3 ml) suspendiert und anschließend wurde $^i\text{Pr}_3\text{SiCl}$ (1 ml) dazugegeben. Nach 2 h Rühren wurde das entstandene AgCl

abfiltriert. Das THF wurde im Hochvakuum abgezogen und das erhaltene Öl aus Acetonitril bei -18 °C kristallisiert. Die gelben Kristalle sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzen sich innerhalb weniger Sekunden an der Luft.

Ausbeute: 23 mg (0,05 mmol, 50 % berechnet auf Tc).

6.4.7 [(THF)₄Mg(OTcO₃)₂]

AgTcO₄ (0,1 mmol) wurde unter inerten Bedingungen in THF (3 ml) suspendiert, anschließend wurde PhMgCl (2M in THF, 0,1 ml) dazugegeben. Nach 2 h Rühren wurde das entstandene AgCl abfiltriert. Das Filtrat wurde im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt, mit Benzol gewaschen und anschließend aus THF umkristallisiert. Das Produkt kristallisierte als kleine, farblose Polyeder.

Ausbeute: 20 mg (0,032 mmol, 32 % berechnet auf Tc).

⁹⁹Tc NMR (THF): $\delta = -38,0$ ($\Delta\nu_{1/2} = 120$ Hz).

6.4.8 [ReNPh₂(PPh₃)₂]

Zu einer Suspension von [ReNCl₂(PPh₃)₂] (80 mg, 0,1 mmol) in THF (3 ml) wurde unter inerten Bedingungen Phenyllithium (1,8 M, Cyclohexan/Diethylether 1:1, 0,17 ml, 0,3 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die entstandene rote Lösung im Hochvakuum auf etwa 2 ml reduziert. Über Nacht kristallisierte das Produkt in Form von orange-roten, plättchenförmigen Kristallen.

Ausbeute: 29 mg (0,033 mmol, 33 % berechnet auf Re).

IR: 3051 (s), 2978 (w), 2854 (w), 1566 (m), 1477 (m), 1435 (s), 1188 (w), 1092 (s), 1069 (m), 1026 (w), 750 (m), 733 (s), 698 (s), 517 (s), 505 (s), 451 (w), 424 (w) cm⁻¹.

¹³C-NMR (δ , CDCl₃): 174,23 (t, $J = 8$ Hz, C_{Phenyl}) ppm.

³¹P-NMR (δ , CDCl₃): 28,6 (s) ppm.

Elementaranalyse: ber. für ReNP₂C₄₈H₄₀ C 65,59 H 4,59 N 1,59 %; gef. C 62,61 H 3,37 N 1,52 %.

ESI-TOF-MS: $m/z = 879,22$ [ReNPh₂(PPh₃)₂ + H]⁺.

6.4.9 [TcNPh₂(PPh₃)₂]

Zu einer Suspension von [TcNCl₂(PPh₃)₂] (71 mg, 0,1 mmol) in THF (3 ml) wurde unter inerten Bedingungen Phenyllithium (1,8 M in Cyclohexan/Diethylether 1:1, 0,17 ml, 0,3 mmol)

tropfenweise hinzugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die entstandene rote Lösung im Hochvakuum auf etwa 2 ml reduziert. Über Nacht kristallisierte das Produkt in Form von orange-roten, plättchenförmigen Kristallen.

Ausbeute: 15 mg (0,016 mmol, 16 % berechnet auf Tc).

IR: 3425 (s), 3051 (m), 2959 (w), 2862 (w), 1562 (w), 1481 (m), 1435 (s), 1265 (w), 1188 (w), 1092 (m), 1053 (m), 1022 (m), 868 (w), 802 (w), 748 (m), 729 (m), 698 (s), 590 (m), 544 (m), 517 (s), 505 (s), 448 (m) cm^{-1} .

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , CDCl_3): 174,41 (t, $J = 12$ Hz, C_{Phenyl}) ppm.

Elementaranalyse: ber. für $\text{TcNP}_2\text{C}_{48}\text{H}_{40} + 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 10,5 % Tc, gef. 10,2 % Tc.

6.4.10 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$

Zu einer Lösung von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Br}]$ (0,1 mmol) in THF (3 ml) wurde unter inerten Bedingungen PhLi (2 M in Dibutylether, 0,2 ml, 0,4 mmol) gegeben und anschließend 1 h gerührt. Aus der Reaktionslösung fiel ein orange-farbener Niederschlag aus, der aus MeOH / THF umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 37 mg (0,073 mmol, 73 % bezogen auf Re).

IR: 3044 (w), 2974 (w), 1994 (s), 1898 (s), 1871 (s), 1597 (m), 1558 (m), 1466 (m), 1435 (m), 1246 (w), 1155 (w), 1061 (w), 1011 (w), 961 (w), 802 (w), 764 (m), 733 (m), 706 (w), 644 (m), 603 (m), 540 (w), 498 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber. für $\text{ReO}_3\text{N}_2\text{C}_{19}\text{H}_{13}$ C 45,32 H 2,60 N 5,56 %; gef. C 45,31 H 2,26 N 5,27 %.

ESI-TOF-MS: $m/z = 527,04$ $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Ph} + \text{Na}]^+$.

6.4.11 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$

Zu einer Lösung von $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Cl}]$ (0,1 mmol) in THF (3 ml) wurde unter inerten Bedingungen PhLi (2 M in Dibutylether, 0,2 ml, 0,4 mmol) gegeben und anschließend 1 h gerührt. Aus der Reaktionslösung fiel ein gelber Niederschlag aus, der aus MeOH / THF umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 28 mg (0,068 mmol, 68 % bezogen auf Tc).

IR: 3047 (w), 2959 (w), 2924 (w), 2858 (w), 1998 (s), 1906 (s), 1886 (s), 1720 (w), 1655 (w), 1597 (m), 1562 (m), 1466 (m), 1439 (m), 1265 (w), 1157 (w), 1015 (m), 764 (m), 729 (m), 702 cm^{-1} .

6.4.12 [TcNCl₂(HL^{Ph})₂]

a) (NBu₄)[TcNCl₄] (0,4 mmol, 200 mg) und HL^{Ph}-OMe (1,2 mmol, 400 mg) wurden in Toluol (10 ml) suspendiert und für 5 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Toluol im Hochvakuum bis zur Trockne abgezogen und das zurückbleibende Öl mit Acetonitril extrahiert. Aus der Acetonitrillösung fällt nach Einengen an der Luft das Produkt als orange-rotes Pulver aus.

Ausbeute: 140 mg (0,2 mmol, 50 % bezogen auf Tc).

b) (NBu₄)[TcNCl₄] (0,1 mmol, 40 mg) wurde in 3 ml THF gelöst, mit HL^{Ph} (0,1 M in THF, 5 ml, 0,5 mmol) unter inerten Bedingungen zusammengegeben und für 2 h gerührt. Die rote Lösung wurde im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt und das zurückbleibende Öl mit Acetonitril aufgenommen. Aus der Acetonitrillösung konnte das Produkt in Form orange-roter Mikrokristalle erhalten werden.

Ausbeute: 22 mg (0,031 mmol, 31 % bezogen auf Tc).

IR: 3051 (w), 2959 (m), 2866 (w), 1593 (m), 1554 (m), 1492 (s), 1454 (m), 1415 (w), 1377 (s), 1319 (w), 1265 (w), 1153 (w), 1096 (w), 1069 (w), 1026 (w), 968 (w), 760 (s), 736 (m), 694 (s), 532 (w), 509 (w) cm⁻¹.

¹³C-NMR (δ, CDCl₃): 154,09 (C_{Carben}), 140,11 (NC(Ph)N) ppm.

Elementaranalyse: ber. für TcCl₂N₇C₄₀H₃₀ 12,6 % Tc, gef. 13,1 % Tc.

6.4.13 [TcNPh₂(HL^{Ph})₂]

Zu einer Lösung von [TcNCl₂(HL^{Ph})₂] (0,1 mmol) in Benzol (3 ml) wurde unter inerten Bedingungen PhLi (2 M in Dibutylether, 0,2 ml, 0,4 mmol) gegeben und anschließend 3 h gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Das Produkt kristallisierte als hellgelbe Nadeln.

Ausbeute: 36 mg (0,038 mmol, 38 % bezogen auf Tc).

IR (KBr): 3067 (w), 3032 (m), 2959 (w), 2920 (w), 2858 (w), 1597 (w), 1543 (m), 1493 (s), 1443 (m), 1377 (s), 1315 (w), 1254 (s), 1153 (w), 1088 (s), 1053 (m), 1026 (m), 968 (m), 799 (w), 760 (m), 729 (m), 691 (s), 667 (s), 625 (w), 532 (m) cm⁻¹.

¹³C-NMR (δ, CDCl₃): 153,72 (C_{Carben}), 140,37 (NC(Ph)N), 137,75 (C_{Phenyl}) ppm.

Elementaranalyse: ber. für TcN₇C₅₂H₄₀ + C₆H₆ 10,4 % Tc, gef. 10,6 % Tc.

6.4.14 [ReNPh(HL^{Ph})(L^{Ph})]

Zu einer Lösung von [ReNCl(HL^{Ph})(L^{Ph})] (0,1 mmol) in THF (3 ml) wurde unter inerten Bedingungen PhLi (2 M in Dibutylether, 0,2 ml, 0,4 mmol) gegeben und 3 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde bis zur Trockne eingengt und das entstehende rote Öl in CH₂Cl₂/Pentan gelöst. Die Lösung wurde filtriert. Das Produkt kristallisierte bei Raumtemperatur aus der Lösung in Form roter Platten.

Ausbeute: 37 mg (0,042 mmol, 42 % berechnet auf Tc).

IR (KBr): 3047 (w), 2963 (m), 2924 (m), 2854 (w), 1701 (w), 1593 (m), 1562 (w), 1547 (w), 1493 (s), 1442 (m), 1385 (w), 1363 (m), 1315 (m), 1261 (s), 1096 (s), 1022 (s), 968 (w), 906 (m), 802 (s), 756 (m), 690 (s), 633 (w), 536 (w) cm⁻¹.

¹³C-NMR (δ, CDCl₃): 191,56 (C_{Carben}), 186,74 (C_{Carben}), 154,30 (C_{Phenyl}), 152,46 (C_{Phenyl}), 142,90 (NC(Ph)N) ppm.

Elementaranalyse: ber. für C₄₆H₃₆N₇Re C 63,28 H 4,16 N 11,23 %; gef. C 62,46 H 3,31 N 11,51 %.

6.4.15 [ReN(L^{Me})(L^{Ph})₂]

[ReNCl(HL^{Ph})(L^{Ph})] (83 mg, 0,1 mmol) wurde in 3 ml Benzol gelöst und 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (62 mg, 0,5 mmol) in 2,5 ml THF dazugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Das erhaltene Öl wurde mit abs. Acetonitril aufgenommen. Nach Reduzierung des Lösungsmittelvolumens im Vakuum und Lagerung bei 4 °C bildeten sich über Nacht gelbe Kristalle.

Ausbeute: 12 mg (0,01 mmol, 10% berechnet auf Re).

IR (KBr): 3040 (m), 2959 (m), 2924 (m), 2854 (w), 1654 (w), 1624 (w), 1597 (w), 1562 (w), 1493 (m), 1443 (s), 1366 (s), 1323 (s), 1265 (m), 1234 (m), 1180 (w), 1153 (w), 1126 (w), 1084 (m), 1015 (m), 991 (w), 972 (w), 918 (w), 883 (w), 806 (w), 760 (m), 694 (s) 633 (w), 525 (w) cm⁻¹.

Aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Acetonitril konnte [ReN(L^{Me})(L^{Ph})₂] nicht mit Hilfe der NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. In Chloroform, in dem die Verbindung sehr gut löslich ist, zersetzt sie sich rasch unter Reduktion und der Bildung eines Rhenium(IV)-Komplexes. Diese Verbindung konnte durch Elektronenspinresonanzspektroskopie nachge-

wiesen werden. Das EPR-Spektrum zeigt eine breite Linie bei einem g -Wert von 2,031. Es ist keine Hyperfeinstruktur erkennbar.

6.4.16 [TcNCl(L^{Me})₄]Cl

Zu einer Lösung von [TcNCl₂(HL^{Ph})₂] (0,1 mmol) in THF (3 ml) wurde unter inerten Bedingungen 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (87 mg, 0,7 mmol) in 3,5 ml THF gegeben und anschließend 2 h gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Das Produkt kristallisierte in Form gelber Blöcke.

Ausbeute: 20 mg (0,029 mmol, 29 % bezogen auf Tc).

IR (KBr): 3040 (w), 2955 (m), 2866 (w), 1655 (m), 1620 (m), 1578 (m), 1458 (s), 1369 (s), 1261 (m), 1211 (w), 1088 (s), 1057 (s), 991 (s), 848 (w), 799 (s) cm⁻¹.

6.4.17 [Re(CO)₃(L^{PyMor})]

Zu einer Lösung von (NEt₄)₂[ReBr₃(CO)₃] (0,1 mmol) in MeOH (5 ml) wurde eine Lösung von HL^{PyMor} (0,1 mmol) in MeOH (5 ml) gegeben. Die erhaltene gelbe Lösung wurde 1 h gerührt. Aus der Reaktionslösung fiel ein gelbes Pulver aus, aus dem mit Aceton das Produkt extrahiert werden konnte. Gelbe Kristalle des Produktes wurden sowohl aus der Acetonlösung als auch aus der übrig bleibenden Reaktionslösung erhalten.

Ausbeute: 59 mg (0,097 mmol, 97 % bezogen auf Re).

IR (KBr): 2997 (w), 2968 (w), 2953 (w), 2841 (w), 2006 (s), 1906 (s), 1865 (s), 1606 (m), 1535 (m), 1468 (s), 1431 (s), 1410 (s), 1387 (m), 1351 (m), 1337 (s), 1287 (m), 1264 (m), 1226 (m), 1207 (m), 1189 (m), 1174 (w), 1154 (w), 1110 (m), 1061 (m), 1025 (m), 984 (w), 965 (w), 929 (w), 892 (m), 847 (w), 788 (w), 768 (m), 734 (w), 710 (m), 690 (w), 675 (w) cm⁻¹.

¹H-NMR (δ , CDCl₃): 3,61 - 3,87 (m, 6H, Morpholin), 4,27 - 4,30 (m, 1H, OCH₂), 4,56 - 4,59 (m, 1H, OCH₂), 4,88 (d, $J = 15,5$ Hz, 1H, PyCH₂), 5,20 (d, $J = 15,7$ Hz, 1H, PyCH₂), 7,11 (d, $J = 7$ Hz, 1H, Py), 7,20 (m, 1H, Ph), 7,31 - 7,39 (m, 5H, Py + Ph), 7,70 (t, $J = 6$ Hz, 1H, Py), 8,74 (d, $J = 5$ Hz, 1H, Py) ppm.

¹³C-NMR (δ , CDCl₃): 197,94 (C_{Carbonyl}), 196,39 (C_{Carbonyl}), 193,29 (C_{Carbonyl}) ppm.

Elementaranalyse: ber. für ReC₂₁H₁₉N₄O₄S C 41,37 H 3,14 N 9,19, S 5,26 %; gef. C 41,22 H 1,68 N 8,98 S 4,88 %.

ESI-TOF-MS: $m/z = 611,08$ [Re(CO)₃(PyMor) + H]⁺, 633,06 [Re(CO)₃(PyMor) + Na]⁺.

HPLC (TFA/MeOH, C18rp): 24,0 min.

6.4.18 [Re(CO)₃(L^{PyEt})]

Zu einer Lösung von (NEt₄)₂[ReBr₃(CO)₃] (0,1 mmol) in MeOH (5 ml) wurde eine Lösung von HL^{PyEt} (0,1 mmol) in MeOH (5 ml) gegeben. Die erhaltene gelbe Lösung wurde 1 h gerührt. Aus der Reaktionslösung fiel ein gelbes Pulver aus, aus dem mit Aceton das Produkt extrahiert werden konnte. Gelbe Kristalle des Produktes wurden sowohl aus der Acetonlösung als auch aus der übrig bleibenden Reaktionslösung erhalten.

Ausbeute: 51 mg (0,085 mmol, 85 % bezogen auf Re).

IR(KBr): 2981 (w), 2942 (w), 2009 (s), 1899 (s), 1884 (s), 1654 (m), 1605 (w), 1555 (w), 1526 (w), 1482 (s), 1417 (m), 1396 (m), 1341 (m), 1255 (w), 1174 (m), 1066 (w), 1002 (m), 787 (s), 764 (s), 718 (s), 641 (s), 614 (m), 531 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (δ, CDCl₃): 1,15 (m, 3H, CH₃), 1,29 (t, J = 6 Hz, 3H, CH₃), 3,75 (m, 2H, CH₂), 4,15 (q, J = 7 Hz, 2H, CH₂), 4,96 (m, 1H, PyCH₂), 5,26 (d, J = 14,3 Hz, 1H, PyCH₂), 7,15 - 7,28 (m, 2H, Py + Ph), 7,40 - 7,55 (m, 5H, Py + Ph), 7,67 - 7,75 (m, 1H, Py), 8,76 (d, J = 5 Hz, 1H, Py) ppm.

Elementaranalyse: ber. für ReSC₂₁H₂₁N₄O₃ C 42,34 H 3,55 N 9,41 S 5,38 %; gef. C 41,69 H 4,68 N 8,31 S 4,42 %.

ESI-TOF-MS: m/z = 597,10 [Re(CO)₃(L^{PyEt}) + H]⁺.

HPLC (TFA/MeOH, C18rp): 24,0 min.

6.4.19 [Re(CO)₃(L^{PyCOOEt})]

Zu einer Lösung von (NEt₄)₂[ReBr₃(CO)₃] (0,1 mmol) in MeOH (5 ml) wurde eine Lösung von HL^{PyCOOEt} (0,1 mmol) in MeOH (5 ml) gegeben. Die erhaltene gelbe Lösung wurde 1 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels konnte ein gelbes Öl erhalten werden.

IR(KBr): 2916 (w), 2854 (w), 2017 (s), 1894 (s), 1705 (w), 1609 (m), 1481 (m), 1447 (w), 1358 (w), 1281 (m), 1223 (w), 1157 (w), 1107 (m), 1061 (w), 1022 (w), 764 (m), 702 (m), 637 (m), 532 (m) cm⁻¹.

ESI-TOF-MS: m/z = 703 [Re(CO)₃(L^{PyCOOEt}) + H].

HPLC (TFA/MeOH, C18rp): 25,8 min.

6.4.20 [⁹⁹Tc(CO)₃(L^{PyMor})]

Zu einer Lösung von (NEt₄)₂[⁹⁹TcCl₃(CO)₃] (0,1 mmol) in MeOH (5 ml) wurde eine Lösung von HL^{PyMor} (0,1 mmol) in MeOH (5 ml) gegeben. Die erhaltene gelbe Lösung wurde 1 h

gerührt. Aus der Reaktionslösung fiel ein gelbes Pulver aus, aus dem mit Aceton das Produkt extrahiert und kristallisiert werden konnte.

Ausbeute: 45 mg (0,086 mmol, 86 % bezogen auf Tc).

IR: 3001 (w), 2970 (w), 2843 (m), 2017 (s), 1921 (s), 1886 (s), 1609 (m), 1539 (m), 1466 (s), 1408 (s), 1335 (s), 1285 (m), 1261 (m), 1207 (m), 1111 (m), 1057 (m), 1022 (m), 964 (w), 930 (w), 891 (m), 791 (w), 764 (m), 706 (m), 648 (m), 610 (m), 520 (m), 455 (w), 428 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3): 3,61 - 3,68 (m, 5H, Morpholin), 3,91 (m, 1H, OCH_2), 4,18 (m, 1H, OCH_2), 4,55 (m, 1H, OCH_2), 4,94 (s, 2H, PyCH_2), 7,05 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H, Py), 7,19 (t, $J = 6,2$ Hz, 1H, Ph), 7,28 - 7,35 (m, 5H, Py + Ph), 7,65 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H, Py), 8,64 (d, $J = 5$ Hz, 1H, Py) ppm.

$^{99}\text{Tc NMR}$ (THF): $\delta = -1220$ ($\Delta\nu_{1/2} = 596$ Hz).

Elementaranalyse: ber. für $\text{TcC}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ 18,8 % Tc, gef. 18,3 % Tc.

HPLC (TFA/MeOH, C18rp): 25,2 min.

6.4.21 [$^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyCOOEt}})$]

Zu einer Lösung von $(\text{NEt}_4)_2[^{99}\text{TcCl}_3(\text{CO})_3]$ (0,1 mmol) in einem Gemisch aus H_2O (5 ml) und MeOH (5 ml) wurde eine Lösung von $\text{HL}^{\text{PyCOOEt}}$ (0,1 mmol) in MeOH (2 ml) gegeben. Die erhaltene farblose Lösung wurde 1 h gerührt. Aus der Reaktionslösung fiel [$^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyCOOEt}})$] als farbloses Pulver aus, das abfiltriert wurde. Farblose Kristalle der Verbindung konnten aus der Reaktionslösung erhalten werden.

Ausbeute: 46 mg (0,077 mmol, 77 % bezogen auf Tc).

IR: 3067 (w), 2966 (w), 2017 (s), 1909 (s), 1894 (s), 1717 (m), 1605 (w), 1512 (w), 1474 (m), 1373 (w), 1273 (m), 1173 (w), 1103 (m), 1061 (w), 1022 (m), 799 (w), 706 (w), 621 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3): 1,32 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 3,48 (s, 3H, NCH_3), 4,28 - 4,38 (m, 2H, OCH_2CH_3), 7,04 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Py), 7,13 (t, $J = 6,9$ Hz, 1H, Ph), 7,31 - 7,48 (m, 7H, Ph + Py), 7,63 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H, Py), 8,01 (d, $H = 8,3$ Hz, 2H, Ph), 8,52 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, Py) ppm.

$^{99}\text{Tc NMR}$ (THF): $\delta = -1216$ ($\Delta\nu_{1/2} = 815$ Hz).

Elementaranalyse: ber. für $\text{TcC}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_5\text{S} + (\text{NEt}_4)\text{Cl}$ 12,7 % Tc, gef. 13,8 % Tc.

HPLC (TFA/MeOH, C18rp): 27,5 min.

6.4.22 [^{99m}Tc(CO)₃(L)] (L = L^{PyMor}, L^{PyEt}, L^{PyCOOEt})

Zu einer wässrigen [^{99m}Tc(CO)₃(H₂O)₃]⁺-Lösung (1 ml) wurde 1 ml einer 10⁻³ molaren Lösung des entsprechenden N'-Picolylbenzamidins (HL^{PyMor}, HL^{PyEt}, HL^{PyCOOEt}) gegeben. Zur Optimierung der Reaktionen wurden Temperatur und Reaktionszeit verändert.

HPLC (TFA/MeOH, C18rp): HL^{PyMor} 23,3 min (75 °C, 30 min, 97 %).

HL^{PyEt} 24,5 min (22 °C, 30 min, 76 %; 75 °C, 30 min, 94 %).

HL^{PyCOOEt} 24,4 min (75 °C, 30 min, 77 %; 22 °C, 30 min, 70 %;
22 °C, 30 min, 96 %).

6.4.23 [Re(CO)₃(P)] (P = AHAHA, HAAHA, HAAAH)

(NEt₄)₂[Re(CO)₃Br₃] (0,02 mmol) wurde in 1 ml Methanol gelöst und mit dem in 1 ml Methanol gelöstem Peptid (0,02 mmol) zusammengegeben. Die Lösung wurde für 2,5 h auf 65 °C erhitzt.

ESI-TOF-MS: m/z = 817,2 [Re(CO)₃(P) + H] (P = AHAHA, HAAHA, HAAAH)

HPLC (TFA/MeOH, C18rp): AHAHA 20,3 min (15 %), 20,7 min (27 %), 21,0 (57 %).

HAAHA 20,2 min (29 %), 20,5 (23 %), 20,8 (23 %).

HAAAH 20,9 min (10 %), 21,2 (33 %), 21,5 (48 %).

6.4.24 [⁹⁹Tc(CO)₃(P)] (P = AHAHA, HAAHA)

(NEt₄)₂[⁹⁹Tc(CO)₃Cl₃] (0,01 mmol) wurde in 1 ml H₂O gelöst und mit dem in 1 ml H₂O gelöstem Peptid (0,01 mmol) zusammengegeben. Die Lösung wurde für 30 min (AHAHA) bzw. 90 min (HAAHA) auf 100 °C erhitzt.

HPLC (TFA/MeOH, C18rp): AHAHA 20,6 min (10 %).

HAAHA 20,5 min (42 %).

6.4.25 [^{99m}Tc(CO)₃(P)] (P = AHAHA, HAAHA, HAAAH)

Zu 1 ml des gelösten Peptids (10⁻⁶ M in H₂O) wurde 1 ml wässrige [^{99m}Tc(CO)₃(CO)₃]⁺-Lösung gegeben. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur, 70 °C und 95 °C jeweils für 30 min durchgeführt.

HPLC (TFA/MeOH, C18rp): AHAHA 20,4 min (22 °C 61 %; 70 °C 84 %; 95 °C 91 %).

HAAHA 20,4 min (22 °C 40 %; 70 °C 80 %; 95 °C 73 %).

HAAAH 20,9 min (22 °C 40 %; 70 °C 87 %; 95 °C 71 %).

6.4.26 [^{99m}Tc(CO)₃(P)] (P = AHAHAGGG, AHAHAHAGGG)

Zu 1 ml des gelösten Peptids (10⁻³ M in H₂O) wurde 1 ml wässrige [^{99m}Tc(CO)₃(CO)₃]⁺-Lösung gegeben. Zur Optimierung der Reaktionen wurden Temperatur und Reaktionszeit verändert.

HPLC (TFA/MeOH, C18rp): AHAHAGGG 21,4 min (22 °C, 1 h, 6 %; 70 °C, 30 min, 58 %; 100 °C, 20 min, 80 %).

AHAHAHAGGG 20,4 min (22 °C, 30 min, 35 %; 75 °C, 30 min, 91 %; 95 °C, 30 min, 98 %).

7 Kristallographischer Anhang

7.1 [TcOCl₃(OH₂)(THF)] · 2 THF

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [TcOCl₃(OH₂)(THF)] · 2 THF.

Summenformel	C ₁₂ H ₂₆ Cl ₃ O ₅ Tc	
M (g/mol)	454,68	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P $\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 8,294(1) Å	$\alpha = 104,19(1)^\circ$
	b = 10,725(1) Å	$\beta = 109,40(1)^\circ$
	c = 11,911(1) Å	$\gamma = 97,40(1)^\circ$
Volumen	942,9(2) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1,602 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	1,203 mm ⁻¹	
F(000)	464	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallform	Platte	
Kristallgröße	0,49 x 0,24 x 0,09 mm ³	
Theta-Bereich	1,91 bis 29,21°	
Indizes	-11 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -13 ≤ l ≤ 16	
Zahl der gemessenen Reflexe	10059	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5036 [R(int) = 0,0904]	
Absorptionskorrektur	keine	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986)	
Zahl der verfeinerten Parameter	190	
Goof	0,967	
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ(I)]	R ₁ = 0,0502, wR ₂ = 0,1226	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0750, wR ₂ = 0,1395	
Restelektronendichte	0,703 und -1,320 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{TcOCl}_3(\text{OH}_2)(\text{THF})] \cdot 2 \text{ THF}$.

	x	y	z	E(eq)
Tc(1)	6929(1)	8224(1)	7593(1)	40(1)
Cl(1)	6683(2)	9968(1)	6742(1)	63(1)
Cl(2)	8427(2)	7401(2)	6353(1)	71(1)
Cl(3)	6441(2)	6191(1)	7969(1)	58(1)
O(1)	8591(4)	9001(4)	8883(3)	61(1)
O(2)	5025(4)	8674(3)	8242(3)	41(1)
O(3)	4441(4)	7196(3)	5846(3)	47(1)
C(1)	2836(8)	6411(7)	5785(5)	75(2)
C(2)	1472(7)	6211(6)	4555(6)	71(2)
C(3)	2380(8)	6798(6)	3831(5)	66(1)
C(4)	4285(7)	7066(6)	4572(4)	63(1)
O(4)	3343(6)	7285(3)	9142(4)	68(1)
C(41)	2902(13)	5931(6)	9009(10)	114(3)
C(42)	1746(15)	5722(7)	9598(11)	123(4)
C(43)	1502(10)	7008(6)	10216(7)	79(2)
C(44)	2328(9)	7944(5)	9714(7)	75(2)
O(5)	2897(6)	141(4)	7570(4)	76(1)
C(51)	2251(8)	881(6)	8423(5)	67(1)
C(52)	1953(13)	2065(7)	8053(8)	101(2)
C(53)	2250(20)	1896(13)	6923(12)	176(7)
C(54)	2397(15)	524(11)	6483(7)	130(4)

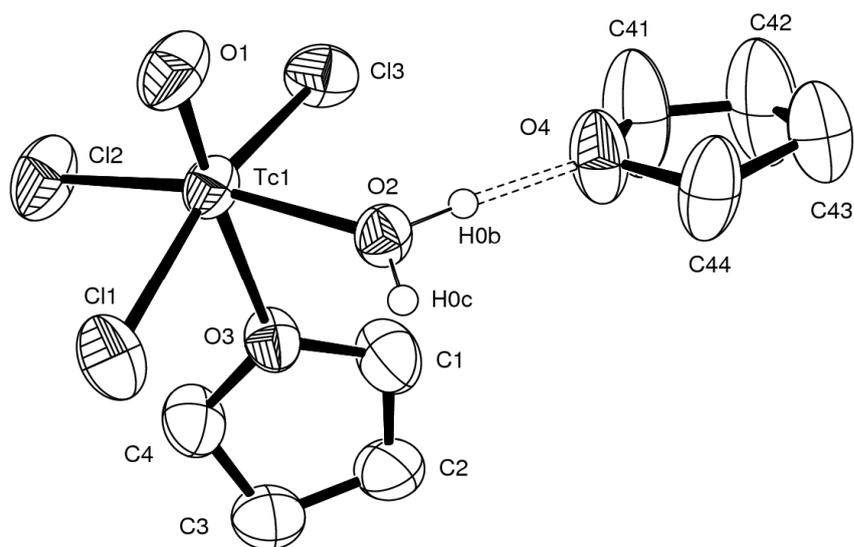


Abbildung 42: Ellipsoiddarstellung von $[\text{TcOCl}_3(\text{OH}_2)(\text{THF})] \cdot 2 \text{ THF}$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.2 [Ph₃GeOTcO₃]

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Ph₃GeOTcO₃].

Summenformel	C ₁₈ H ₁₅ GeO ₄ Tc	
M (g/mol)	465,89	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 ₁ /n	
Elementarzelle	a = 9,478(1) Å	α = 90°
	b = 38,683(4) Å	β = 101,68(1)°
	c = 9,899(1) Å	γ = 90°
Volumen	3554,3(7) Å ³	
Z	8	
Berechnete Dichte	1,741 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	2,486 mm ⁻¹	
F(000)	1840	
Kristallfarbe	farblos	
Kristallform	Platte	
Kristallgröße	0,17 x 0,1 x 0,03 mm ³	
Theta-Bereich	2,11 bis 29,23°	
Indizes	-13 ≤ h ≤ 12, -44 ≤ k ≤ 52, -8 ≤ l ≤ 13	
Zahl der gemessenen Reflexe	21510	
Zahl der unabhängigen Reflexe	9502 [R(int) = 0,1562]	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0,8762 und 0,6654	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)	
Zahl der verfeinerten Parameter	433	
Goof	0,650	
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ(I)]	R ₁ = 0,0478, wR ₂ = 0,0807	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,2274, wR ₂ = 0,1251	
Restelektronendichte	0,510 und -1,257 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Ph}_3\text{GeOTcO}_3]$.

	x	y	z	E(eq)
Tc(1)	6060(1)	1558(1)	9724(1)	40(1)
O(11)	7249(5)	1838(2)	9062(7)	49(2)
O(13)	5022(7)	1349(2)	8411(8)	86(3)
O(14)	7042(7)	1285(2)	10821(9)	80(3)
O(15)	4997(6)	1785(2)	10540(8)	68(2)
Ge(1)	7345(1)	2116(1)	7549(1)	36(1)
C(1)	6333(7)	2527(2)	7847(10)	33(2)
C(2)	6395(8)	2643(3)	9193(12)	48(3)
C(3)	5766(9)	2950(3)	9471(12)	56(3)
C(4)	5086(10)	3144(3)	8296(14)	60(3)
C(5)	5017(9)	3041(3)	6999(12)	50(3)
C(6)	5638(8)	2733(3)	6773(10)	43(2)
C(7)	6470(8)	1846(2)	5993(10)	39(2)
C(8)	5007(8)	1859(3)	5432(12)	52(3)
C(9)	4413(10)	1656(3)	4301(12)	54(3)
C(10)	5256(10)	1441(3)	3689(12)	56(3)
C(11)	6709(10)	1426(3)	4250(12)	56(3)
C(12)	7276(9)	1629(3)	5366(12)	53(3)
C(13)	9389(7)	2187(2)	7827(10)	40(2)
C(14)	10349(8)	1918(2)	8312(11)	46(3)
C(15)	11829(8)	1978(3)	8564(13)	63(4)
C(16)	12316(9)	2303(3)	8351(11)	54(3)
C(17)	11402(9)	2573(3)	7898(11)	49(3)
C(18)	9923(8)	2512(2)	7631(10)	39(2)
Tc(2)	1452(1)	961(1)	679(1)	50(1)
O(21)	956(7)	551(2)	1234(7)	60(2)
O(23)	2976(8)	926(3)	102(12)	130(4)
O(24)	1820(11)	1242(2)	1972(11)	126(4)
O(25)	150(7)	1116(2)	-532(9)	83(3)
Ge(2)	549(1)	320(1)	2770(1)	41(1)
C(21)	1828(8)	-78(2)	2932(11)	38(2)
C(22)	2798(8)	-140(3)	4154(11)	50(3)
C(23)	3636(10)	-437(3)	4275(15)	66(3)
C(24)	3530(10)	-656(3)	3190(15)	65(4)
C(25)	2629(10)	-599(3)	1948(14)	66(4)
C(26)	1762(9)	-302(3)	1808(11)	52(3)

C(27)	998(8)	645(2)	4280(11)	42(3)
C(28)	-59(10)	741(3)	4992(11)	44(3)
C(29)	252(10)	965(3)	6096(12)	55(3)
C(30)	1610(11)	1102(3)	6468(13)	59(3)
C(31)	2686(10)	1013(3)	5811(12)	52(3)
C(32)	2382(8)	791(3)	4698(11)	48(3)
C(33)	-1481(8)	217(2)	2262(10)	40(2)
C(34)	-2508(10)	486(3)	1987(12)	60(3)
C(35)	-3957(9)	414(3)	1670(12)	65(3)
C(36)	-4412(11)	77(3)	1686(12)	60(3)
C(37)	-3466(10)	-184(3)	1992(12)	62(3)
C(38)	-1996(9)	-120(3)	2243(11)	48(3)

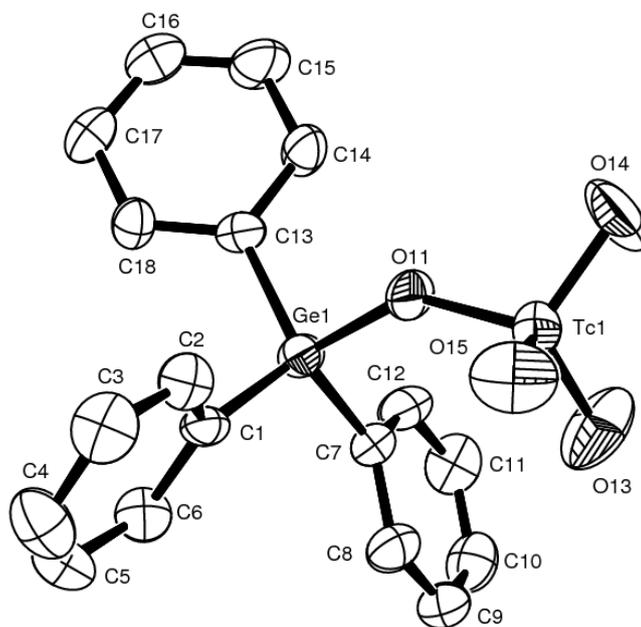


Abbildung 43: Ellipsoiddarstellung von [Ph₃GeOTcO₃]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.3 [(THF)Ph₃SnOTcO₃]

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [(THF)Ph₃SnOTcO₃].

Summenformel	C ₂₂ H ₂₃ O ₅ SnTc	
M (g/mol)	584,09	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 ₁ /c	
Elementarzelle	a = 18,720(1) Å	α = 90°
	b = 14,476(1) Å	β = 102,89(1)°
	c = 16,780(1) Å	γ = 90°
Volumen	4432,6(4) Å ³	
Z	8	
Berechnete Dichte	1,750 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	1,779 mm ⁻¹	
F(000)	2304	
Kristallfarbe	farblos	
Kristallform	Polyeder	
Kristallgröße	0,57 x 0,2 x 0,12 mm ³	
Theta-Bereich	1,80 bis 29,30°	
Indizes	-25 ≤ h ≤ 25, -19 ≤ k ≤ 17, -22 ≤ l ≤ 20	
Zahl der gemessenen Reflexe	25944	
Zahl der unabhängigen Reflexe	11847 [R(int) = 0,0872]	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0,6873 und 0,3914	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)	
Zahl der verfeinerten Parameter	523	
Goof	0,900	
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ(I)]	R ₁ = 0,0470, wR ₂ = 0,1120	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0768, wR ₂ = 0,1332	
Restelektronendichte	1,310 und -1,938 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{THF})\text{Ph}_3\text{SnOTcO}_3]$.

	x	y	z	E(eq)
Sn(1)	1469(1)	-4809(1)	6975(1)	28(1)
Tc(1)	3470(1)	-4120(1)	7346(1)	45(1)
O(11)	2524(2)	-4059(3)	7222(3)	48(1)
O(12)	391(2)	-5669(2)	6722(2)	35(1)
O(13)	3799(4)	-4921(7)	8067(4)	130(4)
O(14)	3694(3)	-4520(5)	6492(3)	83(2)
O(15)	3836(4)	-3139(6)	7602(10)	230(8)
C(1)	890(3)	-3618(3)	6426(3)	30(1)
C(2)	1280(3)	-2828(4)	6312(3)	39(1)
C(3)	919(4)	-2005(4)	6037(3)	52(2)
C(4)	160(4)	-1974(4)	5866(3)	51(2)
C(5)	-229(4)	-2740(5)	5971(4)	50(1)
C(6)	129(3)	-3571(4)	6261(3)	40(1)
C(7)	1507(2)	-4942(3)	8241(3)	31(1)
C(8)	934(3)	-4596(4)	8543(3)	37(1)
C(9)	934(4)	-4681(5)	9366(4)	50(1)
C(10)	1522(4)	-5108(4)	9896(4)	55(2)
C(11)	2099(4)	-5429(5)	9600(4)	55(2)
C(12)	2094(3)	-5354(4)	8781(4)	45(1)
C(13)	1903(3)	-5809(3)	6291(3)	31(1)
C(14)	1971(3)	-5605(4)	5504(4)	46(1)
C(15)	2252(4)	-6264(5)	5054(4)	56(2)
C(16)	2465(4)	-7121(5)	5385(5)	59(2)
C(17)	2397(4)	-7321(4)	6157(5)	59(2)
C(18)	2116(3)	-6675(4)	6610(4)	47(1)
C(41)	53(4)	-6007(5)	5909(3)	52(2)
C(42)	-257(9)	-6857(10)	6009(5)	163(8)
C(43)	-276(4)	-7019(5)	6837(4)	62(2)
C(44)	205(3)	-6306(4)	7321(3)	37(1)
Sn(2)	3447(1)	-4926(1)	2861(1)	28(1)
Tc(2)	1482(1)	-5755(1)	2508(1)	40(1)
O(21)	2368(2)	-5551(3)	2364(2)	41(1)
O(22)	4564(2)	-4168(2)	3319(2)	36(1)
O(23)	1311(3)	-5056(4)	3247(4)	70(1)
O(24)	1438(3)	-6848(3)	2842(4)	69(1)
O(25)	871(3)	-5574(7)	1628(4)	117(3)

C(21)	2968(2)	-3960(3)	3528(3)	29(1)
C(22)	2592(3)	-3194(4)	3155(4)	45(1)
C(23)	2275(3)	-2568(4)	3594(4)	50(1)
C(24)	2316(3)	-2703(4)	4402(4)	49(1)
C(25)	2687(4)	-3453(6)	4794(4)	60(2)
C(26)	3011(3)	-4090(4)	4357(3)	46(1)
C(27)	3630(2)	-4795(3)	1664(3)	30(1)
C(28)	3433(3)	-4044(4)	1141(3)	42(1)
C(29)	3617(3)	-4032(5)	376(4)	51(2)
C(30)	3994(3)	-4734(5)	133(3)	53(2)
C(31)	4196(4)	-5485(5)	650(4)	60(2)
C(32)	4012(4)	-5501(4)	1409(4)	48(1)
C(33)	3902(3)	-6188(3)	3403(3)	30(1)
C(34)	4662(3)	-6301(4)	3620(3)	35(1)
C(35)	4967(3)	-7150(4)	3883(3)	39(1)
C(36)	4529(3)	-7895(4)	3939(3)	41(1)
C(37)	3777(3)	-7790(4)	3741(4)	44(1)
C(38)	3465(3)	-6942(4)	3463(3)	38(1)
C(45)	4837(4)	-3840(6)	4154(4)	61(2)
C(46)	5568(5)	-3499(9)	4186(5)	103(4)
C(47)	5569(4)	-3182(6)	3348(4)	66(2)
C(48)	4983(3)	-3723(4)	2789(3)	41(1)

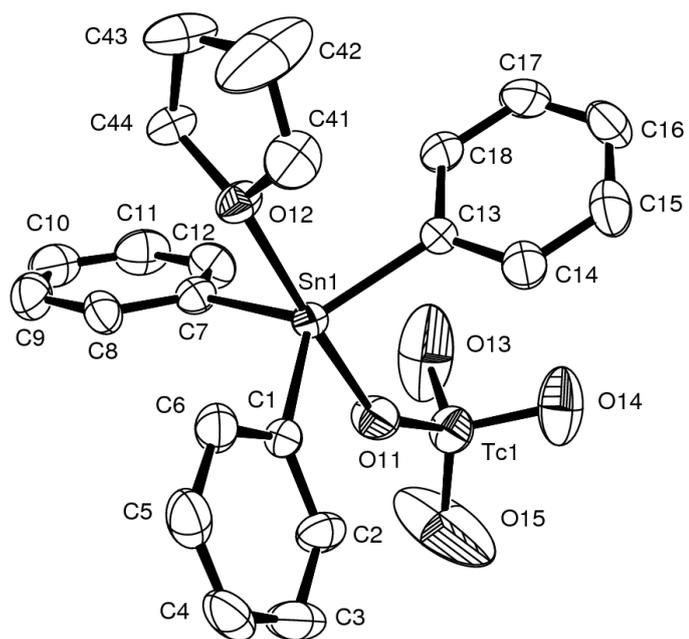


Abbildung 44: Ellipsoiddarstellung von [(THF)Ph₃SnOTcO₃]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.4 [$\text{Bu}_2(\text{O}_3\text{TcO})\text{Sn}(\text{OH})_2$] · 2 THF

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [$\text{Bu}_2(\text{O}_3\text{TcO})\text{Sn}(\text{OH})_2$] · 2 THF.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{O}_{12}\text{Sn}_2\text{Tc}_2$	
M (g/mol)	968,05	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C2/m	
Elementarzelle	a = 16,406(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13,122(5) Å	$\beta = 121,29(1)^\circ$
	c = 9,959(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1832,1(1) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1,755 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	2,135 mm ⁻¹	
F(000)	960	
Kristallfarbe	farblos	
Kristallform	Platte	
Kristallgröße	0,250 x 0,183 x 0,050 mm ³	
Theta-Bereich	2,39 bis 26,00°	
Indizes	$-20 \leq h \leq 14, -16 \leq k \leq 16, -11 \leq l \leq 12$	
Zahl der gemessenen Reflexe	4903	
Zahl der unabhängigen Reflexe	1730 [R(int) = 0,1813]	
Absorptionskorrektur	Integration	
T_{max}, T_{min}	0,8527 und 0,7515	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)	
Zahl der verfeinerten Parameter	100	
Goof	0,937	
$R_1 / wR_2 [I > 2 \sigma(I)]$	$R_1 = 0,0577, wR_2 = 0,0897$	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	$R_1 = 0,1126, wR_2 = 0,1028$	
Restelektronendichte	0,704 und -1,050 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\{\text{Bu}_2(\text{O}_3\text{TcO})\text{Sn}(\text{OH})\}_2] \cdot 2 \text{ THF}$.

	x	y	z	E(eq)
Sn(1)	4282(1)	5000	2974(1)	36(1)
Tc(1)	1514(1)	5000	704(2)	57(1)
O(1)	2697(9)	5000	1876(13)	88(4)
O(2)	4262(6)	5000	5023(9)	42(2)
O(3)	1072(7)	3960(8)	1022(14)	138(4)
O(4)	1203(11)	5000	-1188(13)	123(6)
C(1)	4282(8)	3492(7)	2039(11)	59(3)
C(2)	5311(8)	3218(9)	2521(14)	77(4)
C(3)	3844(9)	2747(8)	2644(14)	71(3)
C(4)	3646(11)	3562(10)	235(12)	94(5)
O(11)	7312(9)	5000	4669(16)	87(4)
C(12)	7803(9)	5873(10)	4799(17)	80(4)
C(13)	8790(9)	5556(11)	5090(20)	124(6)

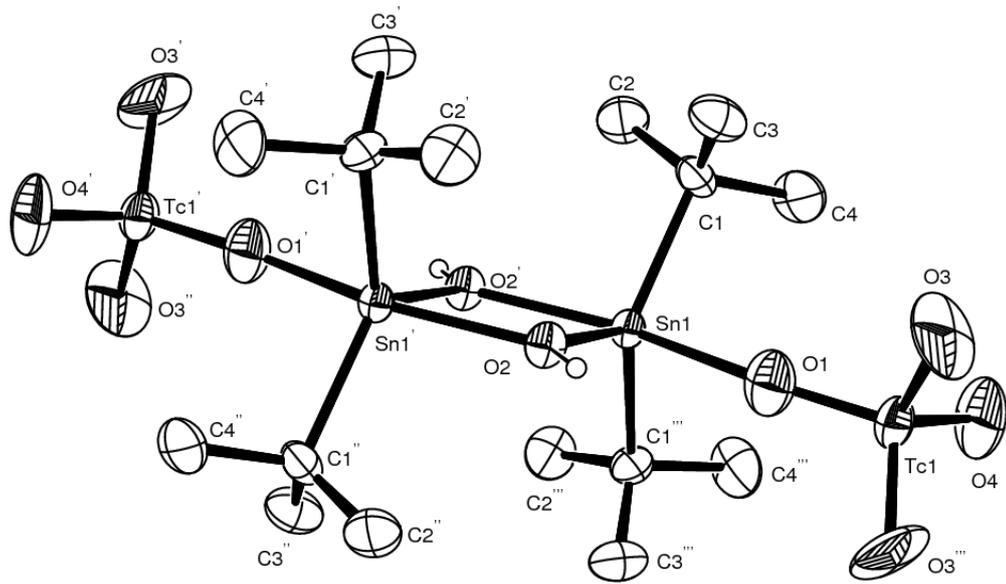


Abbildung 45: Ellipsoiddarstellung von $[\{\text{Bu}_2(\text{O}_3\text{TcO})\text{Sn}(\text{OH})\}_2]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.5 [(THF)₄Mg(OTcO₃)₂]

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [(THF)₄Mg(OTcO₃)₂].

Summenformel	C ₁₆ H ₃₂ MgO ₁₂ Tc ₂	
M (g/mol)	636,73	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, Pbcn	
Elementarzelle	a = 10,322(5) Å	α = 90°
	b = 16,50(2) Å	β = 90°
	c = 14,416(7) Å	γ = 90°
Volumen	2455(3) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1,723 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	1,205 mm ⁻¹	
F(000)	1288	
Kristallfarbe	farblos	
Kristallform	Würfel	
Kristallgröße	0,1 x 0,1 x 0,1 mm ³	
Theta-Bereich	2,72 bis 25,49°	
Indizes	-12 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 17	
Zahl der gemessenen Reflexe	8703	
Zahl der unabhängigen Reflexe	2164 [R(int) = 0,2547]	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0,9583 und 0,8459	
Programm zur Strukturlösung	SIR-97	
Zahl der verfeinerten Parameter	152	
Goof	0,746	
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ(I)]	R ₁ = 0,0660 wR ₂ = 0,1361	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,2083, wR ₂ = 0,2107	
Restelektronendichte	0,559 und -0,800 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{THF})_4\text{Mg}(\text{OTcO}_3)_2]$.

	x	y	z	E(eq)
Tc(1)	2646(1)	-1345(1)	550(1)	30(1)
Mg(1)	5000	-1362(5)	2500	21(1)
O(1)	3912(10)	-1375(8)	1310(6)	33(2)
O(2)	1842(13)	-2237(7)	547(10)	55(3)
O(3)	1637(15)	-595(9)	857(10)	62(4)
O(4)	3201(15)	-1170(10)	-502(8)	77(5)
O(11)	3333(10)	-1372(7)	3303(6)	31(2)
C(12)	3090(20)	-916(16)	4100(17)	77(9)
C(13)	1770(20)	-1005(15)	4407(13)	63(6)
C(14)	1170(20)	-1582(15)	3700(20)	83(9)
C(15)	2243(19)	-1896(14)	3196(12)	57(6)
O(21)	5000	-83(11)	2500	37(4)
C(22)	4160(20)	389(10)	1975(10)	37(5)
C(23)	4310(20)	1232(10)	2323(11)	45(4)
O(31)	5000	-2638(9)	2500	25(4)
C(32)	4770(20)	-3153(11)	1694(10)	45(6)
C(33)	5090(20)	-3990(10)	1988(11)	45(4)

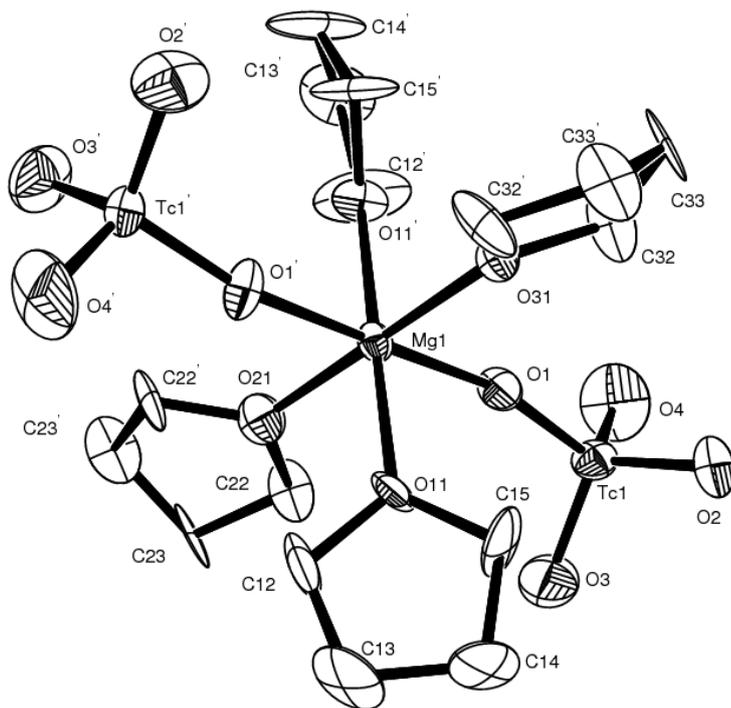


Abbildung 46: Ellipsoiddarstellung von $[(\text{THF})_4\text{Mg}(\text{OTcO}_3)_2]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.6 [ReNPh₂(PPh₃)₂] · 2 THF

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [ReNPh₂(PPh₃)₂] · 2 THF.

Summenformel	C ₅₆ H ₅₆ NO ₂ P ₂ Re	
M (g/mol)	1023,16	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P $\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 9,972(1) Å	$\alpha = 105,33(1)^\circ$
	b = 13,370(1) Å	$\beta = 93,65(1)^\circ$
	c = 18,605(1) Å	$\gamma = 99,08(1)^\circ$
Volumen	2347,8(3) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1,447 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	2,699 mm ⁻¹	
F(000)	1040	
Kristallfarbe	orange-rot	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße	0,21 x 0,07 x 0,03 mm ³	
Theta-Bereich	2,55 bis 29,28°	
Indizes	-11 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25	
Zahl der gemessenen Reflexe	26610	
Zahl der unabhängigen Reflexe	12548 [R(int) = 0,0627]	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0,9204 und 0,6790	
Programm zur Strukturlösung	SIR-92	
Zahl der verfeinerten Parameter	559	
Goof	0,867	
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ(I)]	R ₁ = 0,0453, wR ₂ = 0,0826	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0898, wR ₂ = 0,0967	
Restelektronendichte	1,078 und -3,036 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{ReNPh}_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2 \text{ THF}$.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	8204(1)	1870(1)	2565(1)	28(1)
N(1)	9754(5)	2507(3)	2522(2)	40(1)
C(1)	7585(6)	329(4)	1835(2)	33(1)
C(2)	8337(6)	-441(4)	1530(3)	40(1)
C(3)	7725(7)	-1477(4)	1176(3)	50(2)
C(4)	6320(7)	-1783(5)	1113(3)	52(2)
C(5)	5534(7)	-1045(5)	1387(3)	47(1)
C(6)	6157(6)	-6(4)	1737(3)	36(1)
C(7)	6976(5)	2643(4)	3354(3)	35(1)
C(8)	7060(7)	3735(4)	3686(3)	43(1)
C(9)	6096(8)	4110(5)	4142(3)	55(2)
C(10)	5007(8)	3421(6)	4271(3)	59(2)
C(11)	4909(7)	2356(5)	3963(3)	51(2)
C(12)	5891(6)	1985(5)	3520(3)	41(1)
P(1)	7162(2)	2625(1)	1653(1)	32(1)
C(21)	5320(6)	2235(4)	1447(3)	35(1)
C(22)	4482(6)	2641(5)	1982(3)	42(1)
C(23)	3090(7)	2310(6)	1844(4)	57(2)
C(24)	2517(7)	1566(6)	1185(4)	65(2)
C(25)	3338(7)	1153(6)	659(4)	60(2)
C(26)	4728(6)	1482(5)	788(3)	46(1)
C(27)	7794(6)	2318(4)	727(3)	36(1)
C(28)	8732(6)	1656(4)	570(3)	41(1)
C(29)	9202(7)	1428(5)	-131(3)	56(2)
C(30)	8746(7)	1858(5)	-673(3)	54(2)
C(31)	7820(7)	2527(5)	-521(3)	54(2)
C(32)	7343(7)	2761(5)	178(3)	47(1)
C(33)	7478(6)	4074(4)	1905(3)	38(1)
C(34)	8779(7)	4615(4)	2216(3)	50(2)
C(35)	9100(8)	5706(5)	2365(4)	59(2)
C(36)	8126(9)	6261(5)	2212(4)	61(2)
C(37)	6847(9)	5735(5)	1910(4)	62(2)
C(38)	6483(7)	4644(5)	1753(3)	49(2)
P(2)	9068(2)	1055(1)	3491(1)	33(1)
C(41)	10034(6)	1990(4)	4344(3)	36(1)
C(42)	10738(7)	1633(5)	4856(3)	49(2)

C(43)	11465(7)	2331(5)	5499(3)	54(2)
C(44)	11513(7)	3391(5)	5627(3)	50(2)
C(45)	10840(8)	3753(5)	5111(3)	61(2)
C(46)	10093(7)	3055(5)	4469(3)	52(2)
C(47)	10341(6)	234(4)	3182(3)	36(1)
C(48)	11433(7)	645(5)	2847(4)	51(2)
C(49)	12464(7)	91(6)	2647(4)	59(2)
C(50)	12460(7)	-869(5)	2773(3)	55(2)
C(51)	11393(8)	-1286(5)	3097(4)	63(2)
C(52)	10347(7)	-744(5)	3300(4)	53(2)
C(53)	7788(6)	199(4)	3819(3)	38(1)
C(54)	7008(6)	-682(5)	3304(3)	45(1)
C(55)	5993(6)	-1324(5)	3527(4)	52(2)
C(56)	5756(7)	-1110(6)	4267(4)	62(2)
C(57)	6535(8)	-257(5)	4786(4)	58(2)
C(58)	7529(7)	415(5)	4566(3)	46(1)
O(61)	3035(8)	6774(5)	3456(4)	110(2)
C(62)	2327(13)	6567(8)	4038(6)	108(3)
C(63)	1976(14)	5398(9)	3892(6)	115(4)
C(64)	2880(14)	5001(8)	3331(7)	122(4)
C(65)	3824(13)	5984(10)	3295(8)	134(4)
O(71)	3412(12)	5287(9)	995(8)	186(5)
C(72)	3197(17)	4517(13)	278(9)	155(5)
C(73)	1840(20)	4191(14)	90(11)	258(13)
C(74)	1130(20)	4502(15)	699(12)	224(11)
C(75)	2030(20)	4990(20)	1265(8)	193(8)

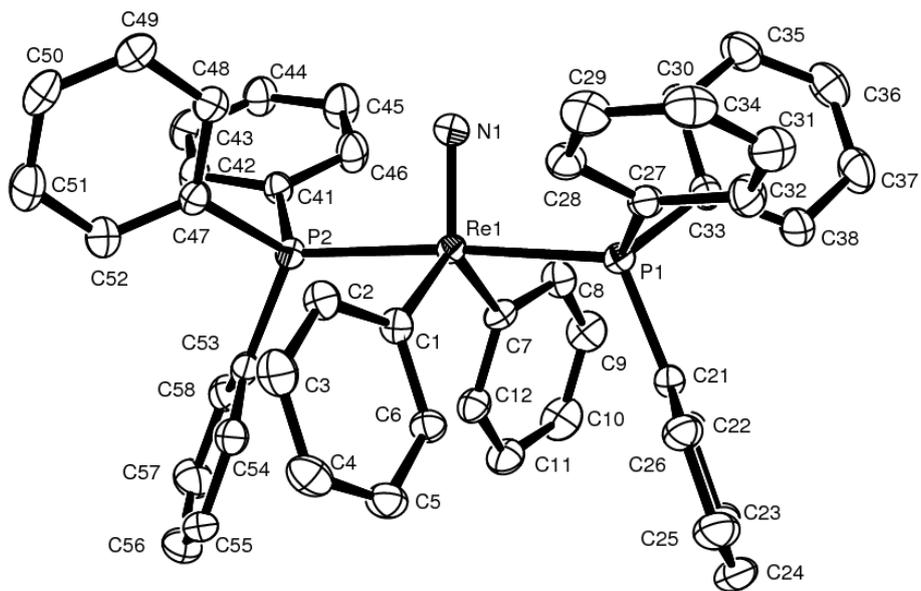


Abbildung 47: Ellipsoiddarstellung von [ReNPh₂(PPh₃)₂]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.7 [TcNPh₂(PPh₃)₂] · 2 THF

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [TcNPh₂(PPh₃)₂] · 2 THF.

Summenformel	C ₅₆ H ₅₆ NO ₂ P ₂ Tc	
M (g/mol)	934,96	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P $\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 9,984(1) Å	$\alpha = 105,39(1)^\circ$
	b = 13,382(1) Å	$\beta = 93,52(1)^\circ$
	c = 18,572(2) Å	$\gamma = 99,13(1)^\circ$
Volumen	2347,8(3) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1,323 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	0,418 mm ⁻¹	
F(000)	976	
Kristallfarbe	orange-rot	
Kristallform	Platte	
Kristallgröße	0,30 x 0,19 x 0,05 mm ³	
Theta-Bereich	1,69 bis 29,25°	
Indizes	-12 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25	
Zahl der gemessenen Reflexe	24843	
Zahl der unabhängigen Reflexe	12445 [R(int) = 0,1234]	
Absorptionskorrektur	keine	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986)	
Zahl der verfeinerten Parameter	559	
Goof	0,916	
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ(I)]	R ₁ = 0,0562, wR ₂ = 0,1054	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,1276, wR ₂ = 0,1438	
Restelektronendichte	0,677 und -1,070 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{TcNPh}_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2 \text{ THF}$.

	x	y	z	U(eq)
Tc(1)	1776(1)	3120(1)	2434(1)	25(1)
N(1)	254(4)	2501(3)	2474(2)	37(1)
C(1)	3011(4)	2352(3)	1640(2)	33(1)
C(2)	4100(4)	3024(4)	1477(3)	35(1)
C(3)	5089(5)	2648(4)	1037(3)	49(1)
C(4)	4984(6)	1583(5)	724(3)	58(2)
C(5)	3910(6)	892(4)	864(3)	51(1)
C(6)	2948(5)	1278(3)	1312(2)	38(1)
C(7)	2419(4)	4666(3)	3169(2)	31(1)
C(8)	3839(5)	4997(3)	3266(3)	35(1)
C(9)	4473(5)	6027(4)	3614(3)	43(1)
C(10)	3680(6)	6776(4)	3879(3)	50(1)
C(11)	2275(6)	6475(4)	3815(3)	47(1)
C(12)	1662(5)	5452(3)	3465(3)	36(1)
P(1)	940(1)	3948(1)	1503(1)	30(1)
C(21)	-24(5)	3015(4)	655(3)	35(1)
C(22)	-96(6)	1945(4)	522(3)	51(1)
C(23)	-838(7)	1243(4)	-116(3)	61(2)
C(24)	-1512(6)	1614(4)	-625(3)	48(1)
C(25)	-1483(6)	2660(4)	-499(3)	49(1)
C(26)	-751(6)	3358(4)	135(3)	49(1)
C(27)	2204(4)	4800(3)	1170(3)	35(1)
C(28)	2457(5)	4592(4)	422(3)	45(1)
C(29)	3470(6)	5253(4)	202(3)	54(1)
C(30)	4257(6)	6108(5)	720(4)	59(2)
C(31)	4024(5)	6321(4)	1464(4)	53(1)
C(32)	3002(5)	5676(4)	1693(3)	41(1)
C(33)	-347(4)	4769(3)	1811(2)	32(1)
C(34)	-327(6)	5745(4)	1692(3)	47(1)
C(35)	-1373(6)	6289(4)	1896(4)	59(2)
C(36)	-2435(6)	5876(4)	2223(3)	55(2)
C(37)	-2457(5)	4915(5)	2343(4)	57(2)
C(38)	-1422(5)	4364(4)	2145(3)	49(1)
P(2)	2843(1)	2374(1)	3351(1)	29(1)
C(41)	2518(5)	923(3)	3100(3)	34(1)
C(42)	3496(6)	346(4)	3248(3)	49(1)

C(43)	3178(7)	-735(4)	3088(4)	62(2)
C(44)	1868(7)	-1266(4)	2785(4)	62(2)
C(45)	896(7)	-704(4)	2637(3)	60(2)
C(46)	1226(5)	384(4)	2788(3)	47(1)
C(47)	4685(4)	2766(3)	3561(3)	34(1)
C(48)	5524(5)	2363(4)	3015(3)	40(1)
C(49)	6917(5)	2690(5)	3156(4)	55(1)
C(50)	7492(5)	3433(5)	3814(4)	64(2)
C(51)	6673(5)	3837(5)	4342(3)	59(2)
C(52)	5276(5)	3514(4)	4223(3)	43(1)
C(53)	2206(4)	2675(3)	4275(3)	32(1)
C(54)	2654(5)	2235(4)	4827(3)	45(1)
C(55)	2175(6)	2471(5)	5528(3)	52(1)
C(56)	1252(6)	3143(4)	5679(3)	51(1)
C(57)	799(6)	3578(4)	5140(3)	51(1)
C(58)	1274(5)	3346(4)	4440(3)	40(1)
O(61)	6566(9)	9724(7)	4026(7)	175(4)
C(62)	6803(14)	10501(11)	4736(8)	148(5)
C(63)	8172(16)	10814(12)	4914(9)	236(10)
C(64)	8879(18)	10504(12)	4287(10)	208(9)
C(65)	7920(20)	9988(18)	3731(8)	204(8)
O(71)	6984(6)	8226(4)	1546(4)	107(2)
C(72)	6183(10)	9010(8)	1709(7)	134(4)
C(73)	7116(11)	9992(7)	1665(6)	118(3)
C(74)	8007(12)	9583(7)	1108(6)	116(3)
C(75)	7687(10)	8419(7)	956(5)	99(3)

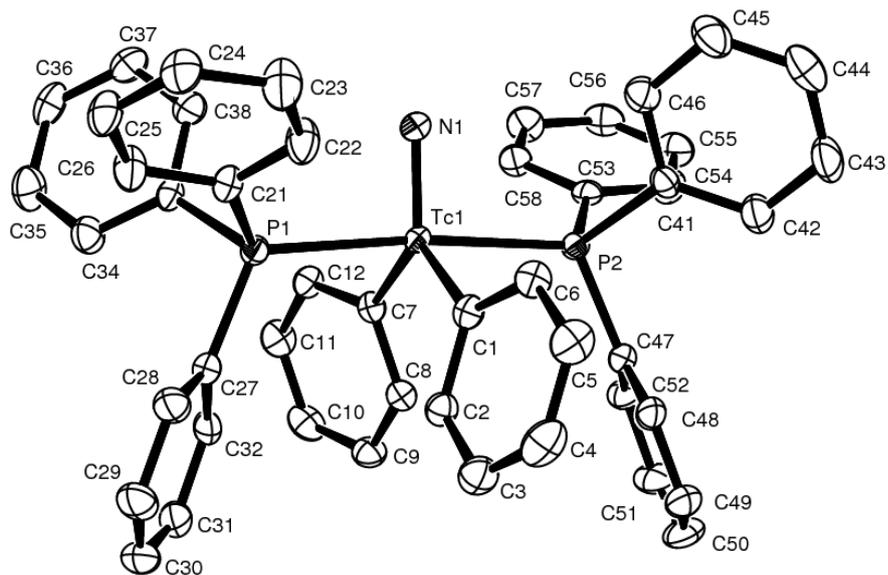


Abbildung 48: Ellipsoiddarstellung von $[\text{TcNPh}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.8 [Re(CO)₃(bipy)Ph]

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(CO)₃(bipy)Ph].

Summenformel	C ₁₉ H ₁₃ N ₂ O ₃ Re	
M (g/mol)	503,51	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 ₁ /n	
Elementarzelle	a = 8,643(1) Å	α = 90°
	b = 10,533(1) Å	β = 98,63(1)°
	c = 18,405(1) Å	γ = 90°
Volumen	1656,6(3) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	2,019 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	7,356 mm ⁻¹	
F(000)	960	
Kristallfarbe	orange	
Kristallform	Block	
Kristallgröße	0,21 x 0,19 x 0,16 mm ³	
Theta-Bereich	2,23 bis 29,30°	
Indizes	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -25 ≤ l ≤ 18	
Zahl der gemessenen Reflexe	12458	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4456 [R(int) = 0,0674]	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0,4061 und 0,2158	
Programm zur Strukturlösung	SIR-97	
Zahl der verfeinerten Parameter	227	
Goof	0,930	
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ(I)]	R ₁ = 0,0334, wR ₂ = 0,0803	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0463, wR ₂ = 0,0920	
Restelektronendichte	1,392 und -1,851 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$.

	x	y	z	E(eq)
Re(1)	6985(1)	2739(1)	1229(1)	30(1)
C(1)	7852(7)	4424(5)	1271(3)	41(1)
O(1)	8405(6)	5400(4)	1296(3)	67(1)
C(2)	6379(6)	2973(5)	2170(3)	33(1)
O(2)	6020(5)	3037(4)	2756(2)	44(1)
C(3)	5004(6)	3438(5)	736(3)	40(1)
O(3)	3854(5)	3915(5)	474(3)	59(1)
C(11)	9264(6)	2048(5)	1781(3)	32(1)
C(12)	10691(6)	2516(5)	1603(3)	40(1)
C(13)	12129(7)	2132(6)	1973(4)	49(1)
C(14)	12229(6)	1261(6)	2539(3)	47(1)
C(15)	10855(6)	763(5)	2727(3)	40(1)
C(16)	9417(6)	1163(5)	2351(3)	36(1)
N(21)	7801(5)	2069(4)	234(2)	34(1)
C(22)	8519(7)	2804(6)	-209(3)	44(1)
C(23)	9146(7)	2312(6)	-799(3)	47(1)
C(24)	8998(7)	1034(7)	-949(3)	48(1)
C(25)	8251(6)	277(5)	-496(3)	40(1)
C(26)	7669(6)	809(5)	95(3)	33(1)
N(31)	6331(5)	759(4)	1144(2)	32(1)
C(32)	5538(6)	138(5)	1612(3)	36(1)
C(33)	5237(6)	-1155(5)	1568(3)	40(1)
C(34)	5778(7)	-1859(6)	1025(3)	43(1)
C(35)	6596(6)	-1243(5)	537(3)	40(1)
C(36)	6849(5)	74(5)	600(3)	31(1)

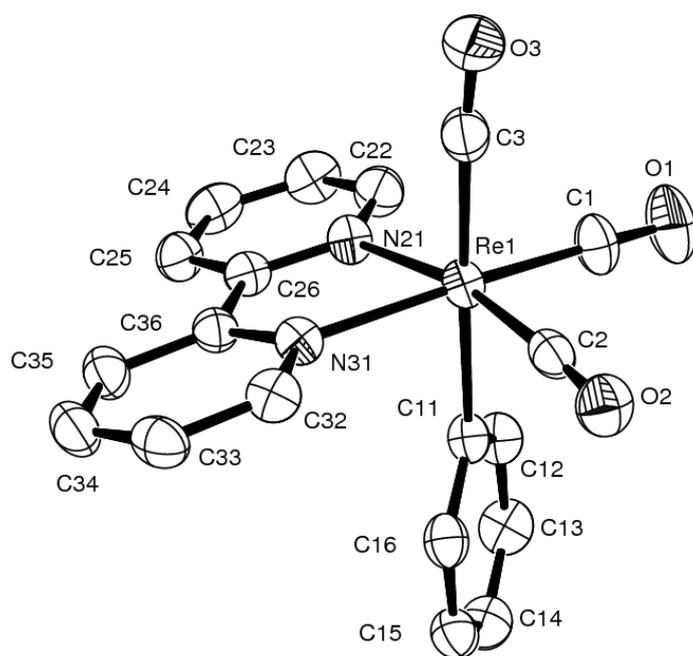


Abbildung 49: Ellipsoiddarstellung von [Re(CO)₃(bipy)Ph]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.9 [Tc(CO)₃(bipy)Ph]

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(CO)₃(bipy)Ph].

Summenformel	C ₁₉ H ₁₃ N ₂ O ₃ Tc	
M (g/mol)	415,31	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 ₁ /n	
Elementarzelle	a = 8,644(1) Å	α = 90°
	b = 10,580(1) Å	β = 98,07(1)°
	c = 18,487(2) Å	γ = 90°
Volumen	1674,0(3) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1,648 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	0,880 mm ⁻¹	
F(000)	832	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallform	Platte	
Kristallgröße	0,18 x 0,13 x 0,05 mm ³	
Theta-Bereich	2,48 bis 29,31°	
Indizes	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -25 ≤ l ≤ 21	
Zahl der gemessenen Reflexe	12243	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4512 [R(int) = 0,0617]	
Absorptionskorrektur	keine	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Zahl der verfeinerten Parameter	226	
Goof	0,913	
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ(I)]	R ₁ = 0,0606, wR ₂ = 0,1365	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,1067, wR ₂ = 0,1602	
Restelektronendichte	0,658 und -1,828 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$.

	x	y	z	E(eq)
Tc(1)	1997(1)	2734(1)	1220(1)	43(1)
C(1)	2857(8)	4390(6)	1265(3)	58(1)
O(1)	3401(6)	5387(5)	1295(3)	82(2)
C(2)	1393(6)	2981(5)	2170(3)	45(1)
O(2)	1046(5)	3061(4)	2739(2)	57(1)
C(3)	20(7)	3420(6)	732(3)	54(1)
O(3)	-1115(6)	3915(5)	479(3)	75(1)
C(11)	4264(6)	2046(5)	1772(3)	45(1)
C(12)	5688(7)	2510(6)	1604(3)	56(2)
C(13)	7114(7)	2139(7)	1971(4)	67(2)
C(14)	7199(7)	1266(7)	2537(3)	61(2)
C(15)	5812(7)	790(6)	2722(3)	57(1)
C(16)	4388(6)	1186(6)	2342(3)	51(1)
N(21)	2824(5)	2052(4)	227(2)	45(1)
C(22)	3548(7)	2776(7)	-214(3)	57(1)
C(23)	4165(7)	2262(7)	-807(3)	59(1)
C(24)	4016(7)	999(6)	-946(3)	56(1)
C(25)	3247(7)	258(6)	-497(3)	52(1)
C(26)	2671(6)	808(5)	95(3)	42(1)
N(31)	1335(5)	760(4)	1139(2)	42(1)
C(32)	544(6)	133(6)	1605(3)	49(1)
C(33)	224(6)	-1132(6)	1562(3)	52(1)
C(34)	760(7)	-1822(6)	1023(3)	55(1)
C(35)	1588(6)	-1211(6)	538(3)	51(1)
C(36)	1843(5)	69(5)	600(3)	41(1)

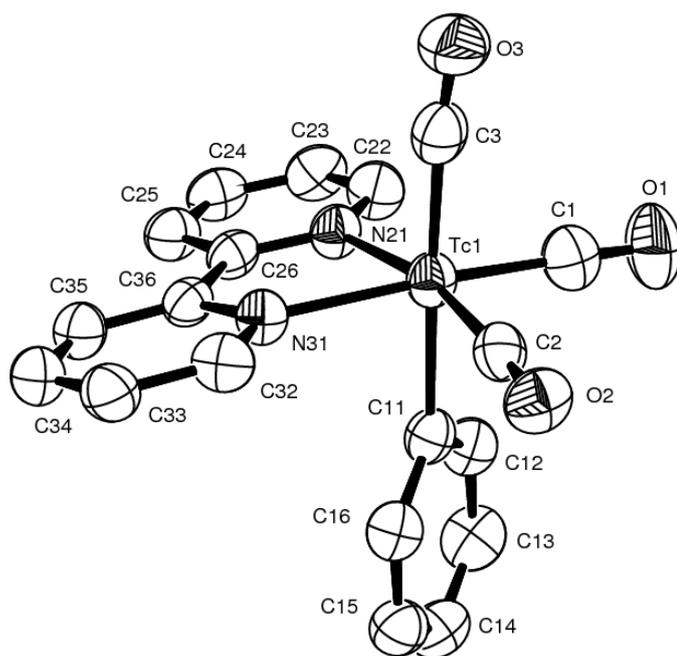


Abbildung 50: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{Ph}]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.10 [TcNPh₂(L^{Ph})₂] · C₆H₆

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [TcNPh₂(L^{Ph})₂] · C₆H₆.

Summenformel	C ₅₈ H ₄₆ N ₇ Tc	
M (g/mol)	939,02	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C2/c	
Elementarzelle	a = 18,331(2) Å	α = 90°
	b = 9,233(1) Å	β = 99,50(1)°
	c = 27,035(2) Å	γ = 90°
Volumen	4512,6(6) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1,382 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	0,368 mm ⁻¹	
F(000)	1944	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße	0,30 x 0,20 x 0,10 mm ³	
Theta-Bereich	2,65 bis 28,16°	
Indizes	-25 ≤ h ≤ 21, -12 ≤ k ≤ 12, -37 ≤ l ≤ 36	
Zahl der gemessenen Reflexe	18723	
Zahl der unabhängigen Reflexe	6066 [R(int) = 0,1110]	
Absorptionskorrektur	keine	
Programm zur Strukturlösung	SIR-97	
Zahl der verfeinerten Parameter	299	
Goof	0,876	
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ(I)]	R ₁ = 0,0526, wR ₂ = 0,0760	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,1265, wR ₂ = 0,0928	
Restelektronendichte	0,456 und -1,155 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{TcNPh}_2(\text{L}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

	x	y	z	U(eq)
Tc(1)	5000	1142(1)	2500	28(1)
N(1)	5000	-598(4)	2500	37(1)
C(1)	5931(2)	1729(3)	3068(1)	33(1)
C(2)	5944(2)	2825(4)	3426(1)	39(1)
C(3)	6542(2)	3080(4)	3799(1)	47(1)
C(4)	7171(2)	2230(4)	3837(2)	54(1)
C(5)	7181(2)	1115(5)	3495(1)	52(1)
C(6)	6579(2)	889(4)	3121(1)	41(1)
C(11)	5682(2)	1589(3)	1953(1)	30(1)
N(12)	6136(2)	2713(3)	1911(1)	32(1)
N(13)	6491(2)	2659(3)	1499(1)	37(1)
C(14)	6257(2)	1461(3)	1274(1)	32(1)
N(15)	5763(2)	771(3)	1534(1)	31(1)
C(21)	6322(2)	3904(4)	2251(1)	33(1)
C(22)	5803(2)	4941(4)	2303(1)	41(1)
C(23)	6001(2)	6109(4)	2625(1)	46(1)
C(24)	6698(2)	6201(4)	2887(1)	44(1)
C(25)	7209(2)	5149(4)	2833(2)	50(1)
C(26)	7029(2)	4000(4)	2519(1)	42(1)
C(31)	5430(2)	-617(3)	1402(1)	35(1)
C(32)	4686(2)	-693(4)	1213(1)	46(1)
C(33)	4376(3)	-2023(5)	1063(2)	59(1)
C(34)	4815(3)	-3232(5)	1098(2)	62(1)
C(35)	5560(3)	-3142(4)	1284(1)	56(1)
C(36)	5865(2)	-1834(4)	1443(1)	44(1)
C(41)	6522(2)	944(4)	820(1)	38(1)
C(42)	6102(2)	109(4)	450(1)	49(1)
C(43)	6392(3)	-305(5)	31(1)	62(1)
C(44)	7094(3)	92(5)	-29(2)	61(1)
C(45)	7513(2)	936(5)	331(1)	59(1)
C(46)	7230(2)	1362(4)	751(1)	47(1)
C(51)	4329(3)	4274(5)	9984(2)	64(1)
C(52)	4985(3)	3691(5)	10252(2)	73(1)
C(53)	4348(3)	5580(5)	9741(2)	70(1)

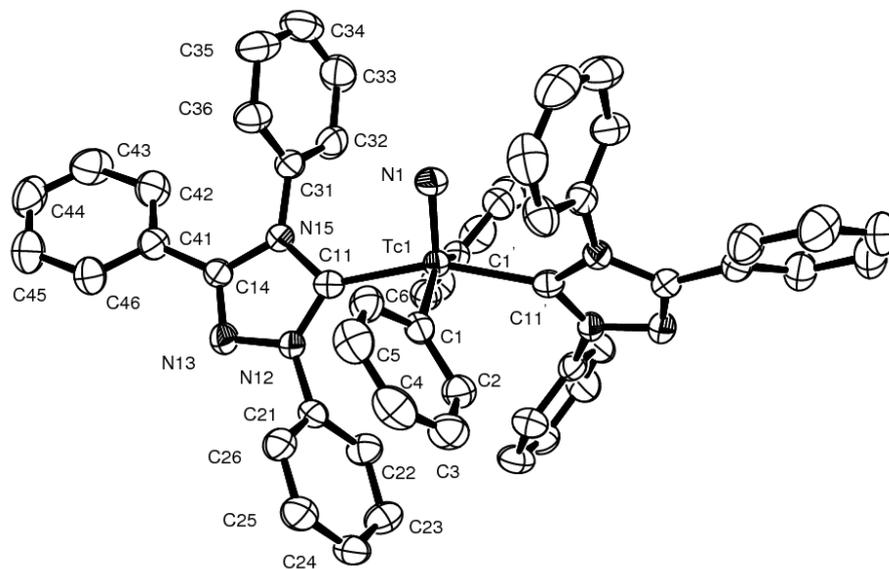


Abbildung 51: Ellipsoiddarstellung von $[\text{TcNPh}_2(\text{HL}^{\text{Ph}})_2]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.11 [ReNPh(HL^{Ph})(L^{Ph})]

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [ReNPh(HL^{Ph})(L^{Ph})].

Summenformel	C ₄₆ H ₃₄ N ₇ Re	
M (g/mol)	871,00	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 ₁ /c	
Elementarzelle	a = 12,383(1) Å	α = 90°
	b = 16,239(1) Å	β = 121,27(1)°
	c = 21,731(2) Å	γ = 90°
Volumen	3735,0(5) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1,549 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	3,297 mm ⁻¹	
F(000)	1736	
Kristallfarbe	rot	
Kristallform	Platte	
Kristallgröße	0,29 x 0,21 x 0,10 mm ³	
Theta-Bereich	2,39 bis 29,31°	
Indizes	-25 ≤ h ≤ 21, -12 ≤ k ≤ 12, -37 ≤ l ≤ 36	
Zahl der gemessenen Reflexe	25749	
Zahl der unabhängigen Reflexe	9991 [R(int) = 0,1376]	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0,6680 und 0,4566	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986)	
Zahl der verfeinerten Parameter	487	
Goof	0,776	
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ(I)]	R ₁ = 0,0523, wR ₂ = 0,0679	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,1632, wR ₂ = 0,0895	
Restelektronendichte	0,962 und -1,430 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{ReNPh}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	1387(1)	-1519(1)	-211(1)	45(1)
N(1)	285(5)	-2943(3)	300(3)	40(1)
N(2)	-520(6)	-2972(3)	-841(3)	41(1)
N(3)	-1112(5)	-3599(3)	-688(3)	42(1)
N(4)	-1513(6)	-761(3)	-1252(3)	37(1)
N(5)	-89(6)	-450(3)	-1476(3)	41(1)
N(6)	-1162(6)	-86(3)	-2016(3)	44(2)
N(10)	1773(6)	-1104(3)	553(3)	58(2)
C(1)	329(7)	-2549(3)	-245(3)	36(2)
C(2)	-610(6)	-3569(4)	-4(3)	38(2)
C(3)	-235(8)	-868(3)	-1003(4)	44(2)
C(4)	-2036(7)	-270(3)	-1867(4)	39(2)
C(11)	1136(7)	-2812(3)	1051(4)	45(2)
C(12)	2053(7)	-3394(4)	1454(4)	57(2)
C(13)	2845(9)	-3316(5)	2182(4)	73(3)
C(14)	2710(9)	-2624(5)	2520(4)	80(3)
C(15)	1817(9)	-2038(4)	2123(4)	65(2)
C(16)	1026(8)	-2134(4)	1401(4)	55(2)
C(21)	-898(8)	-2817(4)	-1563(4)	41(2)
C(22)	-2134(9)	-2964(4)	-2088(4)	63(3)
C(23)	-2534(10)	-2788(5)	-2793(5)	74(3)
C(24)	-1736(13)	-2463(5)	-2976(5)	86(4)
C(25)	-497(11)	-2324(5)	-2449(6)	75(3)
C(26)	-74(8)	-2514(4)	-1731(5)	55(2)
C(31)	-961(7)	-4142(3)	400(4)	43(2)
C(32)	-954(8)	-3952(4)	999(4)	55(2)
C(33)	-1335(10)	-4510(5)	1331(5)	79(3)
C(34)	-1763(9)	-5271(4)	1035(4)	63(2)
C(35)	-1801(8)	-5464(4)	402(4)	58(2)
C(36)	-1414(8)	-4919(3)	73(4)	46(2)
C(41)	-2144(7)	-1115(3)	-922(4)	39(2)
C(42)	-3171(8)	-1622(4)	-1310(4)	60(2)
C(43)	-3765(9)	-1973(5)	-989(6)	79(3)
C(44)	-3318(9)	-1830(5)	-274(6)	73(3)
C(45)	-2314(9)	-1316(4)	116(5)	62(2)
C(46)	-1701(8)	-973(4)	-213(4)	51(2)

C(51)	1130(7)	-377(3)	-1387(4)	45(2)
C(52)	1322(9)	81(4)	-1853(5)	65(2)
C(53)	2543(9)	144(4)	-1704(5)	74(3)
C(54)	3524(9)	-199(5)	-1080(5)	76(3)
C(55)	3280(8)	-656(4)	-625(5)	64(2)
C(56)	2062(7)	-780(3)	-775(4)	50(2)
C(61)	-3340(7)	-8(3)	-2307(4)	43(2)
C(62)	-3879(7)	-7(4)	-3046(4)	52(2)
C(63)	-5108(9)	261(5)	-3486(4)	66(2)
C(64)	-5794(8)	531(4)	-3192(4)	65(2)
C(65)	-5261(8)	548(4)	-2469(5)	60(2)
C(66)	-4026(7)	272(4)	-2015(4)	46(2)
C(71)	2972(7)	-2321(3)	73(5)	50(2)
C(72)	3732(10)	-2605(5)	716(6)	80(3)
C(73)	4717(12)	-3173(6)	881(7)	116(4)
C(74)	4962(10)	-3457(7)	356(8)	114(4)
C(75)	4215(9)	-3155(5)	-312(7)	96(4)
C(76)	3271(9)	-2600(4)	-447(6)	76(3)

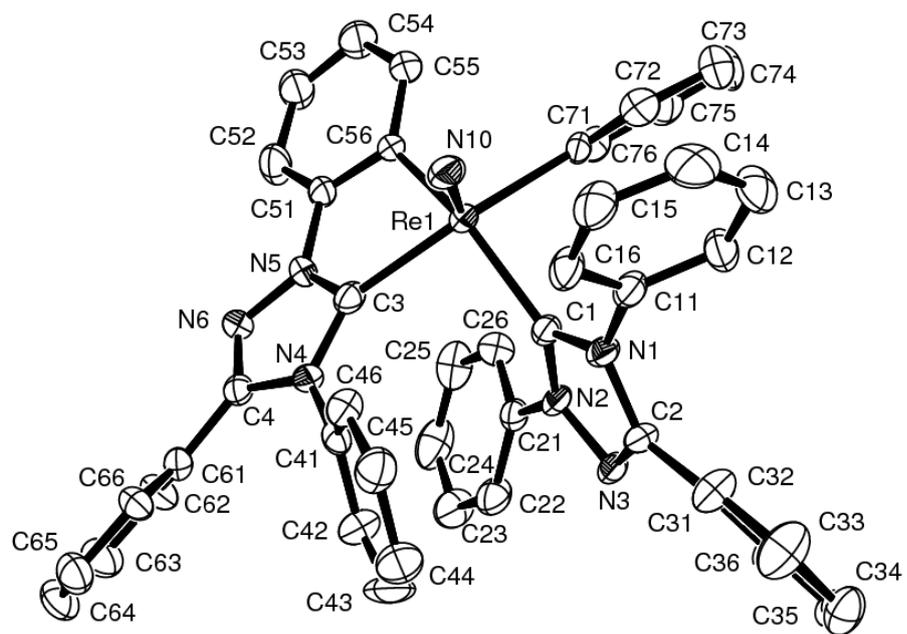


Abbildung 52: Ellipsoiddarstellung von $[\text{ReNPh}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.12 [ReN(L^{Me})(L^{Ph})₂] · CH₃CN

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [ReN(L^{Me})(L^{Ph})₂] · CH₃CN.

Summenformel	C ₄₉ H ₄₃ N ₁₀ Re	
M (g/mol)	958,13	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P $\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 9,425(5) Å	$\alpha = 75,23(1)^\circ$
	b = 13,827(5) Å	$\beta = 80,25(1)^\circ$
	c = 18,079(5) Å	$\gamma = 70,30(1)^\circ$
Volumen	2136(2) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1,490 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	2,892 mm ⁻¹	
F(000)	964	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße	0,20 x 0,17 x 0,13 mm ³	
Theta-Bereich	1,77 bis 29,53°	
Indizes	-12 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 19, -23 ≤ l ≤ 24	
Zahl der gemessenen Reflexe	21578	
Zahl der unabhängigen Reflexe	11286 [R(int) = 0,4689]	
Absorptionskorrektur	keine	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)	
Zahl der verfeinerten Parameter	247	
Goof	0,859	
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ(I)]	R ₁ = 0,1435, wR ₂ = 0,2517	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,4077, wR ₂ = 0,4194	
Restelektronendichte	1,256 und -2,930 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Me}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	10455(2)	1925(1)	7051(1)	23(1)
N(10)	11130(30)	1928(18)	7889(13)	23(5)
N(71)	11470(30)	3360(20)	5460(15)	41(7)
C(72)	11250(40)	3180(20)	6213(17)	29(7)
N(73)	11770(40)	3890(20)	6391(17)	46(8)
C(74)	12220(30)	4550(20)	5756(15)	24(6)
C(75)	12050(40)	4190(20)	5191(18)	35(8)
C(76)	11190(50)	2780(30)	4950(20)	51(10)
C(77)	11910(40)	4040(30)	7145(18)	44(9)
C(78)	12730(50)	5420(30)	5810(20)	59(12)
C(79)	12350(50)	4560(30)	4340(20)	52(10)
N(2)	7200(30)	3124(17)	6836(12)	23(5)
C(1)	8330(40)	2950(20)	7275(16)	26(7)
N(1)	7600(30)	3610(20)	7818(14)	34(6)
C(2)	6090(40)	4130(20)	7638(16)	28(7)
N(3)	5830(30)	3820(18)	7073(13)	25(6)
C(21)	7390(40)	2550(30)	6251(19)	44(9)
C(26)	8820(50)	1940(30)	6120(20)	56(11)
C(25)	9070(40)	1260(20)	5641(17)	35(8)
C(24)	7880(40)	1390(30)	5227(19)	43(9)
C(23)	6460(40)	2100(30)	5278(19)	38(9)
C(22)	6190(40)	2700(30)	5791(19)	42(9)
C(11)	8380(50)	3890(30)	8380(20)	49(10)
C(12)	9030(50)	3190(30)	8970(20)	66(12)
C(13)	9840(50)	3490(30)	9400(20)	64(12)
C(14)	9880(60)	4480(40)	9240(30)	82(15)
C(15)	9220(60)	5210(40)	8670(30)	77(14)
C(16)	8450(50)	4970(30)	8160(20)	59(11)
C(31)	4930(40)	4900(30)	8100(20)	45(9)
C(32)	4840(40)	4620(30)	8902(19)	45(9)
C(33)	3570(40)	5340(30)	9280(20)	42(9)
C(34)	2670(50)	6190(30)	8860(20)	54(10)
C(35)	2770(40)	6420(30)	8076(18)	38(8)
C(36)	3920(50)	5780(30)	7670(20)	53(10)
N(4)	8740(40)	120(20)	7801(16)	42(8)
C(3)	9860(50)	490(30)	7440(20)	46(9)

N(5)	10820(30)	-355(18)	7157(13)	26(6)
N(6)	10320(40)	-1210(20)	7322(16)	49(8)
C(4)	9020(40)	-940(30)	7737(18)	36(8)
C(41)	7320(40)	710(30)	8159(19)	42(9)
C(46)	5970(50)	1010(30)	7780(20)	57(11)
C(45)	4540(50)	1600(30)	8140(20)	49(10)
C(44)	4650(50)	1940(30)	8730(20)	58(12)
C(43)	5930(50)	1730(30)	9120(20)	60(11)
C(42)	7260(40)	1090(30)	8845(19)	44(9)
C(51)	12200(50)	-340(30)	6700(20)	51(10)
C(56)	12340(40)	740(20)	6574(16)	25(7)
C(55)	13760(40)	790(30)	6169(19)	47(9)
C(54)	14880(40)	-70(30)	5950(19)	45(9)
C(53)	14620(40)	-1020(30)	6109(18)	40(8)
C(52)	13190(40)	-1160(30)	6534(19)	42(9)
C(61)	8020(50)	-1520(30)	8030(20)	55(11)
C(62)	7300(50)	-1860(30)	7560(20)	58(11)
C(63)	6230(50)	-2430(30)	7960(30)	70(13)
C(64)	6100(60)	-2710(40)	8720(30)	80(14)
C(65)	6790(50)	-2380(30)	9160(30)	69(13)
C(66)	7730(50)	-1760(30)	8840(20)	57(11)
N(81)	9260(60)	1210(40)	630(30)	103(15)
C(82)	8290(60)	890(40)	850(30)	68(12)
C(83)	7130(90)	460(50)	1050(40)	150(30)

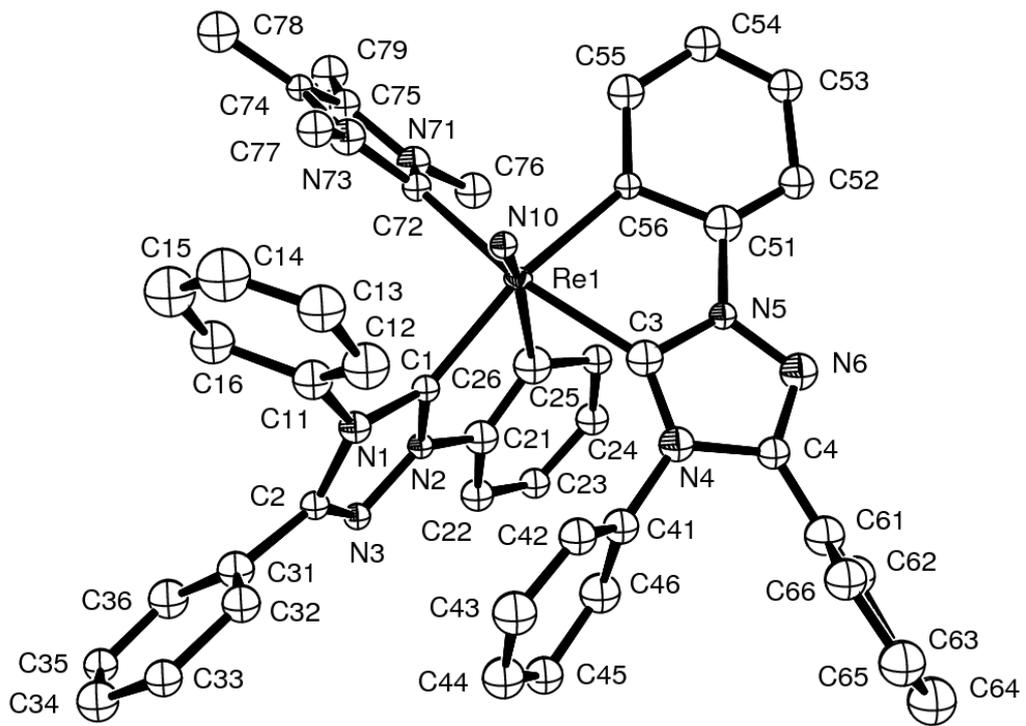


Abbildung 53: Ellipsoiddarstellung von $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Me}})(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.13 [TcNCl(L^{Me})₄]Cl

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [TcNCl(L^{Me})₄]Cl.

Summenformel	C ₂₈ H ₄₈ Cl ₂ N ₉ Tc	
M (g/mol)	679,65	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Tetragonal, P4nc	
Elementarzelle	a = 13,484(1) Å	α = 90°
	b = 13,484(1) Å	β = 90°
	c = 9,799(1) Å	γ = 90°
Volumen	1781,6(3) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1,267 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	0,584 mm ⁻¹	
F(000)	712	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallform	Block	
Kristallgröße	0,23 x 0,18 x 0,13 mm ³	
Theta-Bereich	3,38 bis 29,18°	
Indizes	-18 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -13 ≤ l ≤ 13	
Zahl der gemessenen Reflexe	30686	
Zahl der unabhängigen Reflexe	2326 [R(int) = 0,1001]	
Absorptionskorrektur	keine	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)	
Zahl der verfeinerten Parameter	115	
Goof	0,690	
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ(I)]	R ₁ = 0,0671, wR ₂ = 0,1745	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,1060, wR ₂ = 0,2092	
Restelektronendichte	1,154 und -0,768 e · Å ⁻³	
Flack-Parameter	0,3(1)	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{TcNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}$.

	x	y	z	U(eq)
Tc(2)	0	0	3786(2)	51(1)
Tc(1)	0	0	3141(1)	43(1)
C(1)	1146(4)	1144(5)	3470(6)	56(1)
N(2)	1216(4)	2027(4)	4247(5)	56(1)
C(3)	2067(5)	2525(5)	3973(8)	56(1)
C(4)	2560(3)	2012(4)	3016(7)	49(1)
N(5)	1954(3)	1166(3)	2730(5)	48(1)
C(6)	442(5)	2329(5)	5217(7)	66(2)
C(7)	2247(5)	3522(5)	4625(8)	67(2)
C(8)	3515(5)	2233(6)	2336(8)	67(2)
C(9)	2320(5)	462(5)	1734(7)	74(2)
N(10)	0	0	1569(6)	77(1)
Cl(10)	0	0	1569(6)	77(1)
Cl(20)	0	0	6034(4)	73(1)
N(20)	0	0	6034(4)	73(1)
Cl(1A)	5000	0	3752(8)	32(2)
Cl(1B)	5000	0	4930(18)	122(11)
Cl(2A)	5000	0	1450(20)	80(6)
Cl(2B)	5000	0	2658(14)	56(4)

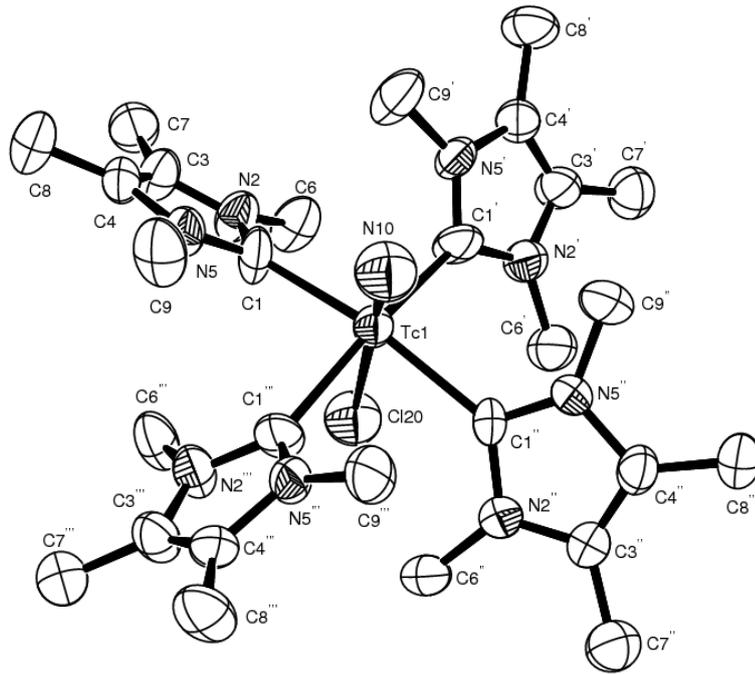


Abbildung 54: Ellipsoiddarstellung von $[\text{TcNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.14 [Re(CO)₃(L^{PyMor})]

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(CO)₃(L^{PyMor})].

Summenformel	C ₂₁ H ₁₉ N ₄ O ₄ ReS	
M (g/mol)	609,66	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P $\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 6,606(5) Å	$\alpha = 88,82(1)^\circ$
	b = 8,386(5) Å	$\beta = 83,29(1)^\circ$
	c = 20,405(5) Å	$\gamma = 74,00(1)^\circ$
Volumen	1656,6(3) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1,080(1) g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	5,763 mm ⁻¹	
F(000)	592	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallform	Platte	
Kristallgröße	0,310 x 0,273 x 0,250 mm ³	
Theta-Bereich	2,01 bis 29,22°	
Indizes	$-9 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11, -27 \leq l \leq 27$	
Zahl der gemessenen Reflexe	11651	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5749 [R(int) = 0,0624]	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0,3638 und 0,2281	
Programm zur Strukturlösung	SIR-97	
Zahl der verfeinerten Parameter	269	
Goof	1,177	
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ(I)]	R ₁ = 0,0297, wR ₂ = 0,0723	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0329, wR ₂ = 0,0792	
Restelektronendichte	0,746 und -3,199 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$.

	x	y	z	E(eq)
Re(1)	397(1)	1193(1)	3574(1)	22(1)
C(11)	899(6)	2199(5)	4364(2)	31(1)
O(11)	1188(6)	2763(5)	4838(2)	48(1)
C(12)	-2238(6)	1027(5)	4023(2)	28(1)
O(12)	-3840(5)	959(4)	4296(2)	41(1)
C(13)	-977(6)	3341(5)	3250(2)	30(1)
O(13)	-1763(5)	4606(4)	3038(2)	45(1)
S(1)	3763(1)	1280(1)	2901(1)	28(1)
C(2)	2701(6)	1917(6)	2160(2)	33(1)
N(3)	1329(5)	1348(5)	1880(2)	33(1)
C(4)	576(5)	80(5)	2117(2)	27(1)
N(5)	207(5)	-251(4)	2741(2)	25(1)
C(6)	-68(6)	-1862(5)	2965(2)	30(1)
C(31)	-1(6)	-851(5)	1581(2)	31(1)
C(32)	-1884(7)	-1311(6)	1650(3)	41(1)
C(33)	-2435(9)	-2070(7)	1126(3)	56(1)
C(34)	-1151(13)	-2380(9)	545(3)	70(2)
C(35)	691(12)	-1903(9)	465(3)	65(2)
C(36)	1272(8)	-1134(7)	973(2)	45(1)
C(51)	1502(6)	-2519(4)	3456(2)	28(1)
N(52)	2010(5)	-1361(4)	3793(2)	25(1)
C(53)	3470(6)	-1841(5)	4221(2)	32(1)
C(54)	4423(7)	-3486(5)	4327(2)	38(1)
C(55)	3870(7)	-4689(5)	3991(2)	41(1)
C(56)	2392(6)	-4186(5)	3550(2)	35(1)
N(6)	3281(10)	3214(9)	1833(3)	43(1)
C(61)	2482(10)	3873(9)	1218(3)	43(1)
C(62)	4307(11)	3681(10)	674(3)	43(1)
O(63)	5848(8)	4449(8)	846(2)	43(1)
C(64)	6631(10)	3761(9)	1442(3)	43(1)
C(65)	4897(11)	3955(10)	2008(3)	43(1)
N(6')	3920(40)	2590(30)	1752(10)	43(1)
C(61')	3670(40)	2780(30)	1033(10)	43(1)
C(62')	3580(40)	4480(40)	818(11)	43(1)
O(63')	5320(30)	5040(30)	980(9)	43(1)
C(64')	5480(40)	4910(30)	1662(10)	43(1)

C(65')

5680(40)

3210(40)

1935(11)

43(1)

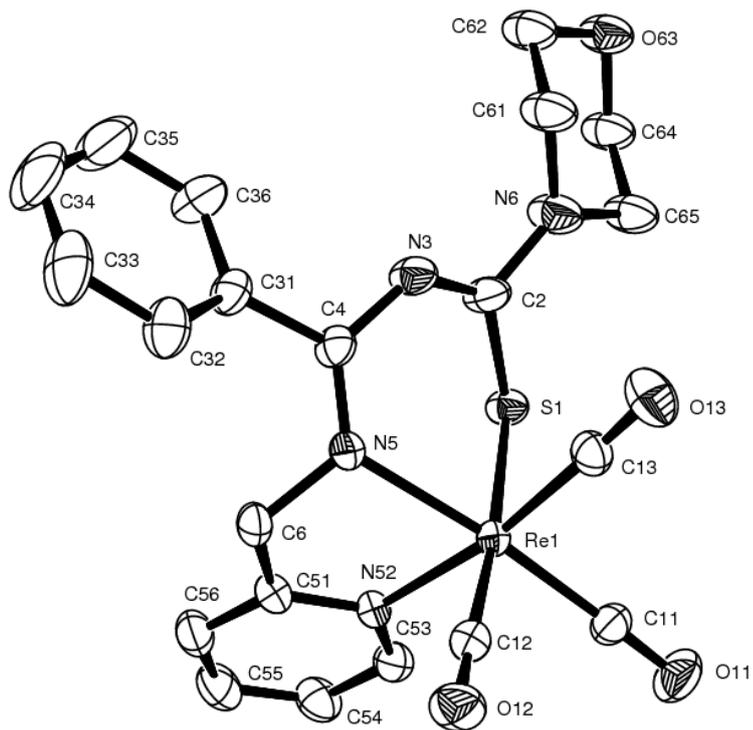


Abbildung 55: Ellipsoiddarstellung des $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.15 [Re(CO)₃(L^{PyEt})]

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(CO)₃(L^{PyEt})].

Summenformel	C ₂₁ H ₂₁ N ₄ O ₃ ReS	
M (g/mol)	595,68	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 ₁ /c	
Elementarzelle	a = 6,718(1) Å	α = 90°
	b = 31,404(2) Å	β = 103,55(1)°
	c = 10,373(1) Å	γ = 90°
Volumen	2127,3(3) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1,860 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	5,841 mm ⁻¹	
F(000)	1160	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße	0,44 x 0,05 x 0,05 mm ³	
Theta-Bereich	2,12 bis 29,28°	
Indizes	-9 ≤ h ≤ 9, -43 ≤ k ≤ 42, -13 ≤ l ≤ 14	
Zahl der gemessenen Reflexe	12672	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5719 [R(int) = 0,0947]	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0,7783 und 0,2604	
Programm zur Strukturlösung	SIR-97	
Zahl der verfeinerten Parameter	271	
Goof	1,029	
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0553, wR ₂ = 0,1302	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0812, wR ₂ = 0,1443	
Restelektronendichte	1,320 und -3,334 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyEt}})]$.

	x	y	z	E(eq)
Re(1)	110(1)	841(1)	8614(1)	32(1)
C(11)	1894(12)	630(3)	10228(7)	38(2)
O(11)	2911(10)	482(2)	11149(6)	55(2)
C(12)	-2231(13)	658(3)	9253(8)	45(2)
O(12)	-3586(10)	544(3)	9638(7)	63(2)
C(13)	-4(13)	1386(3)	9456(7)	40(2)
O(13)	-69(12)	1704(2)	9951(7)	60(2)
S(1)	2886(3)	1111(1)	7590(2)	39(1)
C(2)	1696(12)	1592(3)	6989(7)	36(2)
N(3)	-210(10)	1642(2)	6294(6)	37(1)
C(4)	-1564(12)	1317(2)	5942(7)	33(1)
N(5)	-1703(9)	984(2)	6680(6)	31(1)
C(6)	-2918(11)	612(2)	6130(7)	34(1)
N(6)	2846(10)	1950(2)	7159(7)	39(1)
C(31)	-2957(11)	1390(3)	4608(7)	33(1)
C(32)	-2098(13)	1526(3)	3579(8)	41(2)
C(33)	-3284(14)	1579(3)	2318(8)	48(2)
C(34)	-5374(15)	1508(3)	2063(9)	52(2)
C(35)	-6237(13)	1389(3)	3084(9)	50(2)
C(36)	-5074(12)	1330(3)	4348(8)	42(2)
C(51)	-1589(12)	226(3)	6432(7)	38(2)
N(52)	47(10)	256(2)	7474(6)	35(1)
C(53)	1357(14)	-73(3)	7739(8)	44(2)
C(54)	1090(15)	-441(3)	7062(8)	45(2)
C(55)	-610(16)	-490(3)	6002(9)	49(2)
C(56)	-1951(13)	-151(3)	5679(8)	39(2)
C(61)	1905(14)	2356(3)	6611(8)	44(2)
C(62)	594(15)	2559(3)	7439(10)	53(2)
C(63)	5020(13)	1973(3)	7817(10)	51(2)
C(64)	5502(15)	2269(4)	9003(10)	60(3)

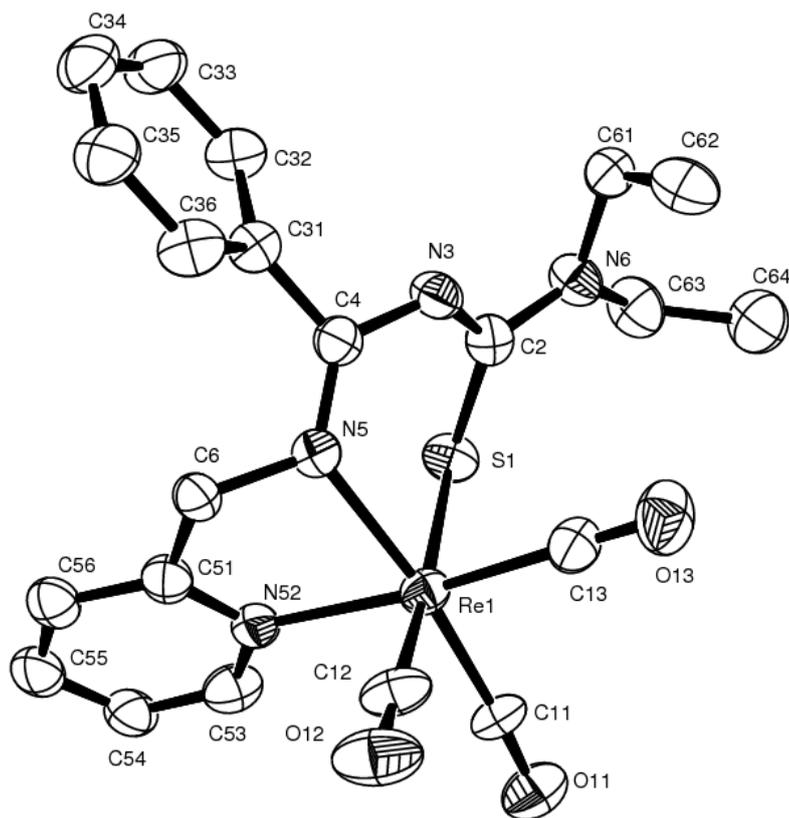


Abbildung 56: Ellipsoiddarstellung des [Re(CO)₃(L^{PyEt})]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7.16 [$^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})$]

Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [$^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})$].

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_4\text{TcS}$	
M (g/mol)	521,46	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $\text{P}\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 6,608(1)$ Å	$\alpha = 88,84(1)^\circ$
	$b = 8,422(1)$ Å	$\beta = 83,49(1)^\circ$
	$c = 20,450(2)$ Å	$\gamma = 74,20(1)^\circ$
Volumen	1088,0(2) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1,592 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	0,793 mm ⁻¹	
F(000)	528	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallform	Block	
Kristallgröße	0,3 x 0,2 x 0,2 mm ³	
Theta-Bereich	2,00 bis 29,28°	
Indizes	$-9 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 10, -27 \leq l \leq 27$	
Zahl der gemessenen Reflexe	11071	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5759 [R(int) = 0,0502]	
Absorptionskorrektur	keine	
Programm zur Strukturlösung	SIR-97	
Zahl der verfeinerten Parameter	269	
Goof	1,109	
R_1 / wR_2 [$I > 2 \sigma(I)$]	$R_1 = 0,0296, wR_2 = 0,0725$	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	$R_1 = 0,0409, wR_2 = 0,0868$	
Restelektronendichte	0,660 und -1,269 e · Å ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von [$^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})$].

	x	y	z	E(eq)
Tc(1)	4536(1)	3838(1)	1435(1)	28(1)
C(11)	4034(4)	2829(3)	650(1)	37(1)
O(11)	3768(4)	2259(3)	180(1)	58(1)
C(12)	7161(4)	4008(3)	983(1)	34(1)
O(12)	8754(3)	4057(3)	708(1)	46(1)
C(13)	5910(4)	1723(3)	1759(1)	37(1)
O(13)	6713(3)	455(3)	1962(1)	53(1)
S(1)	1202(1)	3704(1)	2107(1)	33(1)
C(2)	2270(4)	3072(3)	2844(1)	37(1)
N(3)	3657(3)	3633(3)	3123(1)	38(1)
C(4)	4405(3)	4911(3)	2888(1)	32(1)
N(5)	4753(3)	5251(2)	2270(1)	31(1)
C(6)	5024(4)	6863(3)	2047(1)	36(1)
C(31)	4980(4)	5830(3)	3426(1)	36(1)
C(32)	6858(4)	6293(3)	3358(2)	46(1)
C(33)	7408(6)	7054(4)	3881(2)	63(1)
C(34)	6110(8)	7363(5)	4463(2)	78(1)
C(35)	4280(7)	6885(5)	4537(2)	73(1)
C(36)	3698(5)	6125(4)	4023(1)	52(1)
C(51)	3460(4)	7517(3)	1560(1)	34(1)
N(52)	2931(3)	6377(2)	1213(1)	32(1)
C(53)	1494(4)	6877(3)	788(1)	38(1)
C(54)	540(5)	8521(4)	686(2)	47(1)
C(55)	1104(5)	9694(3)	1028(2)	49(1)
C(56)	2575(4)	9185(3)	1474(1)	43(1)
N(6)	1702(6)	1787(5)	3173(2)	49(1)
C(61)	82(7)	1038(6)	3000(2)	49(1)
C(62)	-1648(6)	1254(6)	3569(2)	49(1)
C(64)	720(7)	1309(6)	4325(2)	49(1)
C(65)	2531(6)	1109(6)	3785(2)	49(1)
O(63)	-853(5)	571(4)	4160(1)	49(1)
N(6')	1110(20)	2352(16)	3252(6)	49(1)
C(61')	-740(20)	1830(20)	3083(6)	49(1)
C(62')	-570(20)	121(18)	3341(6)	49(1)
O(63')	-360(17)	-16(14)	4022(5)	49(1)
C(64')	1490(20)	470(20)	4163(6)	49(1)

C(65')

1320(20)

2239(18)

3963(6)

49(1)

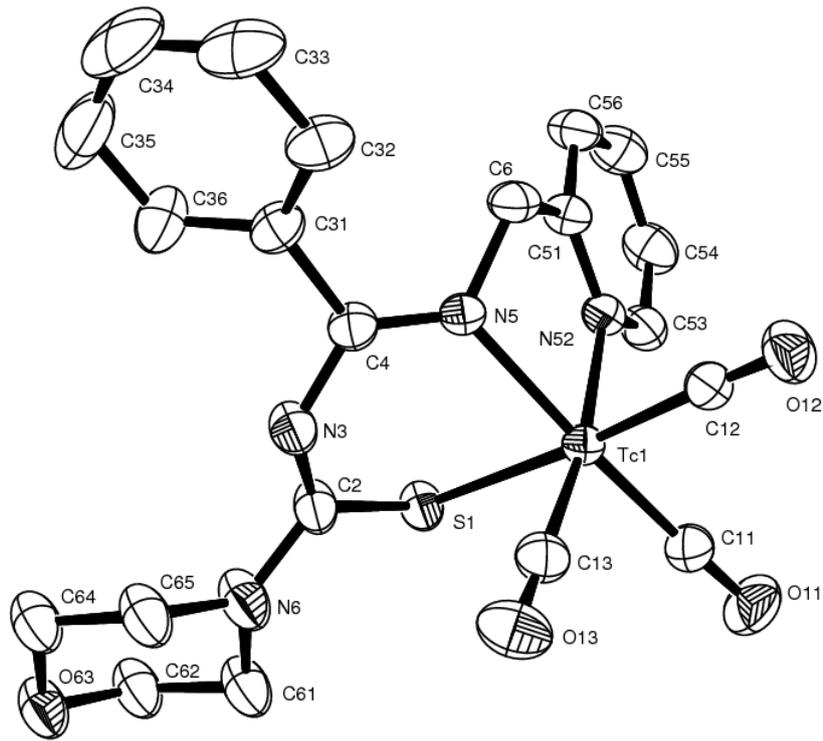


Abbildung 57: Ellipsoiddarstellung des $[^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{PyMor}})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

8 Literaturverzeichnis

- ¹ R. Alberto, Technetium in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier: Amsterdam, **2004**, 5, 127 - 270.
- ² K. Schwochau, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2349.
- ³ A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Technetium und Rhenium in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, 1620 - 1634.
- ⁴ P. Richards, Survey of the production at Brookhaven National Laboratory of radioisotopes for medical research in *V. Congresso Nucleare "Rome"*, Comitato Nazionale Ricerche Nucleari, **1960**, 2, 223 - 244.
- ⁵ U. Abram, R. Alberto, *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 8, 1486.
- ⁶ H. Braband, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6589.
- ⁷ Y. Tooyama, H. Braband, B. Springler, U. Abram, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 257.
- ⁸ H. Braband, Y. Tooyama, T. Fox, R. Alberto, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 633.
- ⁹ A. P. Sattelberger, B. L. Scott, Technetium in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, (Eds.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, Oxford, **2007**, 5, 833 - 854.
- ¹⁰ R. H. Abeles, D. Dolphin, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 114.
- ¹¹ M. Y. Darensbourg, E. J. Lyon, J. J. Smee, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206, 533.
- ¹² Y. Nicolet, B. J. Lemon, J. C. Fontecilla-Camps, J. W. Peters, *Trends Biochem. Sci.* **2000**, 25, 138.
- ¹³ M. J. Hannon, *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 12, 2243.
- ¹⁴ P. J. Dyson, *Nature* **2009**, 458, 389.
- ¹⁵ A. G. Jones, M. J. Abram, A. Davison, J. W. Brodack, A. K. Toothaker, S. J. Adelstein, A. I. Kassis, *Nucl. Med. Biol.* **1984**, 11, 225.
- ¹⁶ U. Abram, Rhenium in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier: Amsterdam, **2004**, 5, 271 - 402.
- ¹⁷ C. C. Romão, B. Royo, Rhenium in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, (Eds.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, Oxford, **2007**, 5, 855 - 960.

- ¹⁸ F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Struct. Bond* **2000**, *97*, 213.
- ¹⁹ B. Schmidt, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 493.
- ²⁰ J. E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Maier, M. L. Ziegler, *Z. Naturforschung* **1993**, *48b*, 227.
- ²¹ K. Schwochau, Ditechnetium heptaoxide in *Technetium - Chemistry and Radiopharmaceutical Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, **2000**, 110 - 112.
- ²² B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, *5*, 381.
- ²³ B. Krebs, A. Müller, H. H. Beyer, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 295.
- ²⁴ C. C. Romão, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3197.
- ²⁵ H. Braband, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6589.
- ²⁶ H. Braband, Y. Tooyama, T. Fox, R. Alberto, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 633.
- ²⁷ R. Alberto, H. Braband, N. A. Jones, *PCT Int. Appl.* **2009**, *42*, CODEN: PIXXD2 WO 2009112823 A2 20090917.
- ²⁸ Y. Tooyama, H. Braband, B. Springler, U. Abram, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 257.
- ²⁹ W. A. Nugent, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 965.
- ³⁰ J. C. Bryan, A. K. Burrell, M. M. Miller, W. H. Smith, C. J. Burns, A. P. Sattelberger, *Polyhedron* **1993**, *12*, *14*, 1769.
- ³¹ W. A. Herrmann, R. Alberto, P. Kiprof, F. Baumgärtner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, *2*, 189.
- ³² M. Schmidt, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2667.
- ³³ P. Stravropoulos, P. G. Edwards, G. Wilkinson, M. Motevalli, K. M. Abdul Malik, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2167.
- ³⁴ S. Cai, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, D. A. Wierda, H.-G. Woo, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3693.
- ³⁵ P. Edwards, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2695.
- ³⁶ G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2160.
- ³⁷ W. A. Herrmann, W. A. Wojtczak, G. R. J. Artus, F. E. Kühn, M. R. Mattner, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 465.
- ³⁸ J. Supel, U. Abram, A. Hagenbach, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5591.
- ³⁹ G. E. Boyd, J. W. Cobble, C. M. Nelson, W. T. Smith Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 556.
- ⁴⁰ M. Schmidt, H. Schmidbaur, *Inorg. Synth.* **1967**, *4*, 149.

- ⁴¹ a) C. M. Nelson, G. E. Boyd, W. T. Smith Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 348;
b) R. Colton, I. R. Tomkins, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 1981;
c) J. H. Canterford, R. Colton, I. B. Tomkins, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, *4*, 471.
- ⁴² A. Hagenbach, E. Yegen, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7331.
- ⁴³ H. Schmidbaur, D. Koth, P. K. Burkert, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2697.
- ⁴⁴ T. Schoop, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **1993**, *12*, 571.
- ⁴⁵ G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2160.
- ⁴⁶ A. G. Davies, Diorganotin Oxides and Hydroxides in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, (Eds.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, Oxford, **2007**, *3*, 847 - 850.
- ⁴⁷ V. Chandrasekhar, P. Singh, K. Gopal, *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, *21*, 483.
- ⁴⁸ H. Puff, H. Hevendebl, K. Höfer, H. Reuter, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 163.
- ⁴⁹ *Cambridge Crystal Structure Database*, Vers. 5.29, Dezember **2007**, Cambridge, UK.
- ⁵⁰ R. Alberto, R. Schibli, P. A. Schubiger, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 1079.
- ⁵¹ R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, U. Abram, T. A. Kaden, P. A. Schubiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7987.
- ⁵² R. Alberto, K. Ortner, N. Wheatley, R. Schibli, A. P. Schubiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3135.
- ⁵³ C. Elschenbroich, ÜM-Arylkomplexe in *Organometallchemie*, Teubner: Wiesbaden, **2003**, 305 - 306.
- ⁵⁴ J. A. M. Simões, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629.
- ⁵⁵ W. J. Tenn III, B. L. Conley, C. H. Hovelmann, M. Ahlquist, R. J. Nielsen, D. H. Ess, J. Oxgaard, S. M. Bischof, W. A. Goddard III, R. A. Periana, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, *7*, 2466.
- ⁵⁶ G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro, S. Carniato, S. Garcia-Fontan, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5592.
- ⁵⁷ R. D. Adams, B. Captain, W. C. Pearl, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1636.
- ⁵⁸ G. D. Hess, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2007**, *26*, 5129.
- ⁵⁹ K. Tani, H. Sakurai, H. Fujii, T. Hirao, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1665.
- ⁶⁰ J. M. Aramini, F. W. B. Einstein, R. H. Jones, A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 73.
- ⁶¹ J. Chatt, J. D. Garforth, G. A. Rowe, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1834.

- ⁶² V. W.-W. Yam, K.-K. Tam, T.-F. Lai, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 651.
- ⁶³ V. W.-W. Yam, K.-K. Tam, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1125.
- ⁶⁴ R. J. Doedens, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 2, 204.
- ⁶⁵ B. P. Sullivan, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 24.
- ⁶⁶ L. A. Lucia, R. D. Burton, K. S. Schanze, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 208, 103.
- ⁶⁷ T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 12.
- ⁶⁸ T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2416.
- ⁶⁹ W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290.
- ⁷⁰ H. Braband, U. Abram, *Chem. Comm.* **2003**, 2436.
- ⁷¹ H. Braband, T. I. Kückmann, U. Abram, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5421.
- ⁷² H. Braband, E. Oehlke, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1051.
- ⁷³ B. Royo, E. Herdtweck, C. C. Romão, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 16, 3305.
- ⁷⁴ H. Braband, U. Abram, *Organometallics* **2005**, 24, 3362.
- ⁷⁵ H. Braband, S. Neubacher, S. Grosskopf, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1645.
- ⁷⁶ H. Braband, O. Blatt, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2251.
- ⁷⁷ D. Enders, K. Breuer, U. Kalfass, T. Balensiefer, *Synthesis*, **2003**, 1292.
- ⁷⁸ T. I. Kückmann, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7068.
- ⁷⁹ F. Simal, D. Ian, L. Delaude, A. Demonceau, M.-R. Spirlet, A. F. Noels, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 529.
- ⁸⁰ A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3236.
- ⁸¹ a) C. P. Casey, J. M. O'Connor, W. D. Jones, K. J. Haller, *Organometallics*, **1983**, 2, 535;
 b) B. Niemar, J. Breimair, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2227;
 c) J. A. Cabeza, F. Grepioni, A. Llamazares, U. Riera, R. Trivedi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1693.
- ⁸² C. Elschenbroich, *Metallcarbonyle in Organometallchemie*, Teubner: Wiesbaden, **2003**, 330 - 351.
- ⁸³ W. Hieber, F. Lux, C. Herget, *Z. Naturforsch. B* **1965**, B20, 1159.
- ⁸⁴ J. C. Hileman, H. D. Kaesz, D. K. Huggins, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 933.
- ⁸⁵ R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, P. A. Schubiger, W. A. Herrmann, G. Artus, U. Abram, T. A. Kaden, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 119.

- ⁸⁶ R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, A. P. Schubiger, U. Abram, T. A. Kaden, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7987.
- ⁸⁷ R. Alberto, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *252*, 1.
- ⁸⁸ S. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, 445.
- ⁸⁹ a) J. Sieler, R. Richter, L. Beyer, O. Lindqvist, L. Andersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *515*, 41;
b) R. Richter, J. Sieler, L. Beyer, A. I. Yanovskii, Y. T. Struchkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 84.
- ⁹⁰ U. Schroeder, R. Richter, L. Beyer, J. Angulo-Cornejo, M. Lino-Pacheco, A. Guillen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1051.
- ⁹¹ a) R. del Campo, J. J. Criado, E. Garcia, M. R. Hermosa, A. Jimenez-Sanchez, J. L. Manzano, E. Monte, E. Rodriguez-Fernandez, F. Sanz, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *89*, 74;
b) W. Hernandez, E. Spondine, R. Richter, K. H. Hallmeier, U. Schroeder, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2559.
- ⁹² E. Guillon, I. Dechamps-Olivier, A. Mohamadou, J. P. Barbier, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *268*, 13.
- ⁹³ F. Lessmann, L. Beyer, K. H. Hallmeier, R. Richter, J. Sieler, P. Strauch, A. Voigt, *Z. Naturforschung* **2000**, *55*, 253.
- ⁹⁴ F. Lessmann, L. Quas, L. Beyer, F. Dietze, J. Sieler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 722.
- ⁹⁵ a) U. Schröder, R. Richter, J. Hartung, U. Abram, L. Beyer, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52*, 620;
b) R. Richter, U. Schröder, M. Kampf, J. Hartung, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1021.
- ⁹⁶ a) U. Abram, R. Hübener, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 231;
b) J. R. Dilworth, J. S. Lewis, J. R. Miller, Y. Zheng, *Polyhedron* **1993**, *12*, 221;
c) U. Abram, R. Münze, J. Hartung, L. Beyer, R. Kirmse, K. Köhler, J. Stach, H. Behm, P. T. Beurskens, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 834.
- ⁹⁷ a) U. Abram, B. Schmidt-Brücken, S. Ritter, *Polyhedron* **1999**, *18*, 831;
b) U. Abram, M. Braun, S. Abram, R. Kirmse, A. Voigt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 231;
c) S. Ritter, U. Abram, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *215*, 159.
- ⁹⁸ U. Abram, S. Abram, R. Alberto, R. Schibli, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *248*, 193.
- ⁹⁹ H. Braband, U. Abram, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2066.

- ¹⁰⁰ a) H. H. Nguyen, J. Grewe, J. Schroer, B. Kuhn, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5136;
b) H. H. Nguyen, V. M. Deflon, U. Abram, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3179;
c) H. H. Nguyen, P. I. da S. Maia, V. M. Deflon, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 25,
d) H. H. Nguyen, *PhD Dissertation*, **2009**.
- ¹⁰¹ O. K. Hjelstuen, *Analyst.* **1995**, *120*, 865.
- ¹⁰² S. Liu, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, *60*, 1347.
- ¹⁰³ R. Alberto, R. Schibli, R. Waibel, U. Abram, A. P. Schubiger, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190 - 192*, 901.
- ¹⁰⁴ R. Waibel, R. Alberto, J. Willuda, R. Finnern, R. Schibli, A. Stichelberger, A. Egli, U. Abram, J.-P. Mach, A. Plückthun, P. A. Schubiger, *Nat. Biotech.* **1999**, *17*, 897.
- ¹⁰⁵ C. Keller, B. Kanellakopoulos, *Radiochim. Acta*, **1963**, *1*, 107.
- ¹⁰⁶ B. P. Sullivan, J. C. Brewer, H. B. Gray, D. Linebarrier, J. M. Mayer, *Inorganic Synthesis* **1992**, *29*, 146.
- ¹⁰⁷ J. Baldas, J. Bonnyman, A. G. Williams, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 150.
- ¹⁰⁸ D. Vitali, F. Calderazzo, *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, *102*, 587.
- ¹⁰⁹ P. Kurz, B. Probst, B. Springler, R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2966.
- ¹¹⁰ J. Baldas, J. F. Boas, J. Bonnyman, G. A. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2395.
- ¹¹¹ D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *9*, 1119; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021.
- ¹¹² N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, **1993**, 561.
- ¹¹³ R. Alberto, A. Egli, U. Abram, K. Hegetschweiler, V. Gramlich, P. A. Schubiger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2815.
- ¹¹⁴ R. Alberto, K. Ortner, N. Wheatley, R. Schibli, A. P. Schubiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3135.
- ¹¹⁵ L. Beyer, R. Widera, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1881.
- ¹¹⁶ CHECK, ein Programm zum Auffinden von systematischen Auslöschungen von Reflexgruppen. M. Kretschmar, Universität Tübingen **1998**.
- ¹¹⁷ SIR 97 Programm zur Lösung von Kristallstrukturen. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. Molteni, M. Burla, G. Polidori, M. Carnalli, R. Spagna, Campus Universitario **1997**.
- ¹¹⁸ SHELXS 86, 97 Programme zur Lösung von Kristallstrukturen. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen **1986**, bzw. **1997**. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467.

¹¹⁹ *SHELXL 97*, ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen **1997**.