

$(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  als Startverbindung für  
Technetiumtricarbonylkomplexe

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
Sarah Hildebrandt (geb. Breslau)  
aus Berlin

März 2018



Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von 02.2014 – 03.2018 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ulrich Abram angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Abram
2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Müller

Disputation am: 18.06.2018



## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Doktorarbeit unterstützt und motiviert haben.

Zuerst gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. Abram, der meine Doktorarbeit betreut und begutachtet hat. Für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. Müller danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Alberto für den Forschungsaufenthalt in seiner Arbeitsgruppe und Herrn Dr. H. Braband für die tolle Betreuung und die schöne Zeit in Zürich.

Ein besonderer Dank geht an Frau Dr. Adelheid Hagenbach. Sie war für mich zu jeder Zeit für fachliche Fragen und Sorgen ansprechbereit. Ich danke ihr für die Freundlichkeit und enorme Hilfsbereitschaft sowie ihre begleitende Betreuung. Vielen Dank für die tolle Zusammenarbeit und enorme Unterstützung.

Weiterhin danke ich Frau Jacqueline Grewe, die mich mit all ihren Mitteln unterstützte und ohne deren Hilfe und Bemühungen diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Ein Dank geht auch an Herrn Detlef Wille für die vielen Messungen.

Ebenfalls möchte ich mich bei der gesamten AG Abram für die schöne Zeit bedanken. Insbesondere die Anfangszeit war wirklich großartig. Für die tolle und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und das geduldige Beantworten zahlreicher Fragen geht mein Dank besonders an die ehemaligen Mitgliedern Dr. Janine Ackermann, Dr. Juan D. Castillo Gómez und Dr. Samundeeswari Mariappan Balasekaran. Dr. Thang Chien Pham danke ich zudem für die unvergessliche Zeit in Breslau.

Mein weiterer Dank gilt Frau Dr. Christelle N. Nouféfé. Sie stand mir durchgehend mit viel Geduld, Interesse und Hilfsbereitschaft zur Seite und vor allem in den letzten Zügen konnten wir einander unterstützen.

Ich möchte mich auch bei Anna Grundwald und Max Roca Jungfer bedanken, die mir ebenfalls jeder Zeit selbstlos und mit einem freundlichen Lächeln tatkräftig zur Seite standen. Ich freue mich, dass sie mich in der AG Abram unterstützt haben.

Für die Unterstützung und die vielen lieben Worte während der Erarbeitung meiner Dissertation möchte ich mich besonders bei Dirk Hauenstein bedanken. Neben einem stets offenen Ohr hatte er viele hilfreiche Tipps und Tricks und war oft mein Retter in der Not.

Ein riesiger Dank geht an Frau Dr. Janine Ackermann. Sie hat mich nicht nur freundlich in die Gruppe aufgenommen, sondern hat mich tagtäglich mit ihren lieben Gesten, ihrer Hilfsbereitschaft und guten Laune begleitet. Neben meiner Arbeitsehefrau ist sie meine Seelenverwandte geworden, die ich sehr ins Herz geschlossen habe und mit der es auch in Zukunft nicht langweilig werden wird. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Zudem danke ich Silke Plachetta für ihre tatkräftige Unterstützung. Sie ist stets für mich da und ist eine sehr gute Freundin, die stets ein offenes Ohr für meine Sorgen und einen kompetenten Rat hat.

Ich danke meinen Studenten Selina Heß, Antreas Vorkas und Björn Harms für die tatkräftige Unterstützung an meiner Arbeit.

Ich danke meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht, mich in all meinen Entscheidungen unterstützt haben und mir einen starken emotionalen Rückhalt gaben.

Schließlich gilt ein ganz besonderer Dank meinem Mann, Falk Hildebrandt, der mich neben meinem Weg durch die Promotion auch im Leben begleitet und der mir mehr gibt, als Worte ausdrücken können.







# Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung .....	1
2 Ergebnisse und Diskussion.....	5
2.1 Synthese von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$ .....	5
2.1.1 Wahl des Reduktionsmittels.....	8
2.1.2 Wahl der Technetium-Startverbindung.....	10
2.1.3 Optimierung der Synthese von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$ .....	11
2.2 Reaktionen von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$ .....	13
2.2.1 Reaktionen mit dreizähligen Liganden.....	13
2.2.2 Reaktionen mit einzähligen Liganden.....	15
2.2.3 Reaktionen in Lösungsmitteln.....	17
2.2.4 $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ .....	22
2.3 Synthese neuer Technetiumtricarbonylverbindungen.....	25
2.3.1 Reaktionen mit dreizähligen Liganden.....	25
2.3.1.1 Komplexe mit Schiffischen Basen .....	25
2.3.1.2 Komplexe mit Tris(triazol)phosphanoxiden .....	31
2.3.2 Reaktionen mit einzähligen Liganden.....	36
2.3.2.1 Reaktionen mit Trimethylsilylhalogeniden und -pseudohalogeniden.....	36
2.3.2.2 Komplexe mit Neutralliganden .....	48
2.4 Spektroskopische Untersuchungen .....	51
2.4.1 $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektroskopie.....	51
2.4.2 IR-Spektroskopie.....	53
3 Experimenteller Teil.....	55
3.1 Ausgangsmaterialien .....	55
3.2 Untersuchungsmethoden .....	55
3.3 Kristallographie.....	55
3.4 Synthesen .....	57
4 Zusammenfassung.....	69
5 Summary .....	73
6 Literaturverzeichnis.....	77
7 Kristallographischer Anhang.....	83



## Abkürzungsverzeichnis

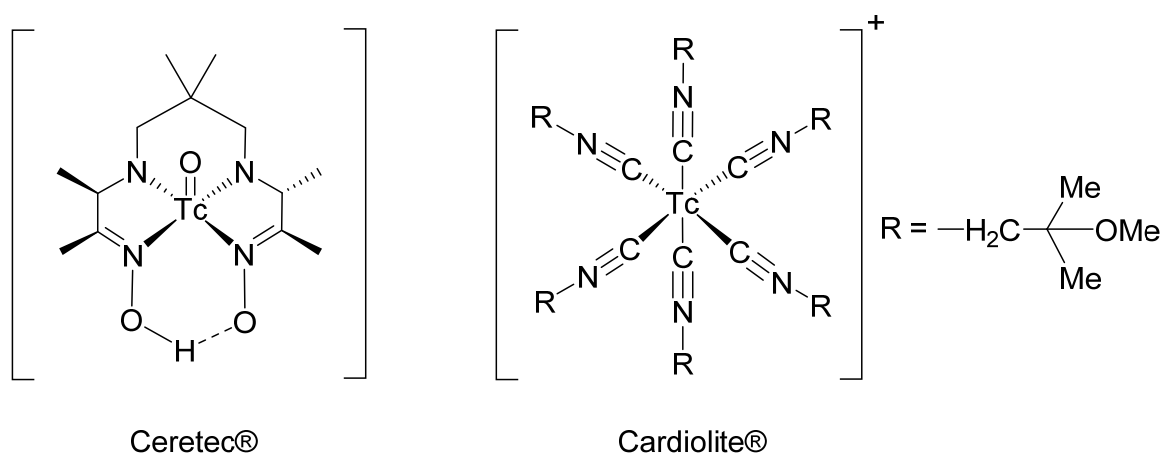
9-ane-S <sub>3</sub>	1,4,7-Trithiacyclononan
Abb.	Abbildung
arom.	aromatisch
ber.	berechnet
br.	broad (breit)
Bz	Benzyl
Bpz <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Tris(1-pyrazolyl)borat
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
gef.	gefunden
IR	Infrarot
L	Lösungsmittel
m	medium (IR), Multiplett (NMR)
Me	Methyl
MeOH	Methanol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
Ph	Phenyl
py	Pyridin
s	strong (stark, IR), Singulett (NMR)
RT	Raumtemperatur
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
vs	very strong (sehr stark)
w	weak (schwach)



# 1 Einleitung

Ein Fokus der Radiopharmazie liegt auf der Verwendung radioaktiv markierter Verbindungen für die Diagnostik.<sup>[1-3]</sup> Das bislang am häufigsten genutzte Radionuklid zu diagnostischen Zwecken ist  $^{99m}\text{Tc}$  ( $t_{1/2} = 6 \text{ h}$ ,  $E_{\text{max}} = 140 \text{ keV}$ ). Neben seinen hervorragenden physikalischen Eigenschaften und der daraus im Vergleich zu anderen Nukliden resultierenden relativ geringen Strahlenbelastung für den Patienten ist  $^{99m}\text{Tc}$  sehr leicht durch ein  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ -Generatorsystem zugänglich. Untersuchungen der Schilddrüse werden oftmals direkt mit dem daraus eluierten  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  durchgeführt. Daneben werden meist Metallkomplexe mit dem Technetium in niedrigen Oxidationsstufen verwendet. Technetium(V)-Oxidokomplexe, aber auch Verbindungen des Technetiums(IV) oder Organotechnetiumverbindungen zählen zu den gängigsten Präparaten in der radiopharmazeutischen Chemie.<sup>[2-4]</sup>

Eine über einen kommerziell erhältlichen Kit herstellbare Technetium(V)-Oxidoverbindung ist das Ceretec®, eine Neutralverbindung mit hoher Lipophilie, die gut vom Gehirn aufgenommen wird. Das bisher erfolgreichste bildgebende Reagenz ist Cardiolite® (Abb. 1.1). Dabei handelt es sich um einen kationischen Isocyanidkomplex mit Technetium in der Oxidationsstufe +I. Er verteilt sich rasch im Körper und eignet sich gut zur Darstellung des Herzmuskels.



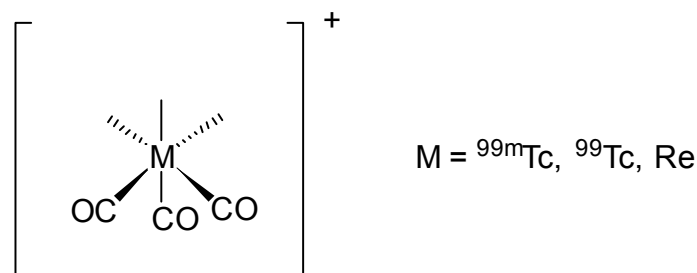
**Abb. 1.1:** Häufig für die Organdiagnostik eingesetzte  $^{99m}\text{Tc}$ -Radiopharmaka.

Zwar ist die kurze Halbwertszeit des  $^{99m}\text{Tc}$  für diagnostische Zwecke äußerst vorteilhaft, wichtige strukturanalytische Arbeiten für die Forschung sind mit diesem Nuklid jedoch nur in sehr begrenztem Umfang möglich. Dazu werden häufig Modellsysteme verwendet. Gut geeignete Modelle sind einerseits der Betastrahler  $^{99}\text{Tc}$  ( $t_{1/2} = 210.000 \text{ a}$ ,  $E_{\text{max}} = 294 \text{ keV}$ ) und andererseits Rhenium, das

## 1 Einleitung

schwere Homologe von Technetium. Die Forschung mit Rhenium bringt zudem den Vorteil mit sich, dass das Metall selbst zwei radioaktive Nuklide besitzt, die günstige Zerfallseigenschaften für Anwendungen in der nuklearmedizinischen Therapie aufweisen. Das sind  $^{186}\text{Re}$  ( $t_{1/2} = 89.2$  h,  $E_{\text{max}} = 1.1$  MeV) und  $^{188}\text{Re}$  ( $t_{1/2} = 16.9$  h,  $E_{\text{max}} = 2.1$  MeV). Es gibt eine Reihe von klinischen Studien für verschiedene therapeutische Anwendungen von  $^{186/188}\text{Re}$ -markierten Reagenzien. Daneben wird Rhenium-188-HEDP (HEDP = Hydroxyethylidiphosphonat) routinemäßig in der palliativen Behandlung bei Knochenkrebs in der Klinik genutzt.<sup>[2,3,5-11]</sup>

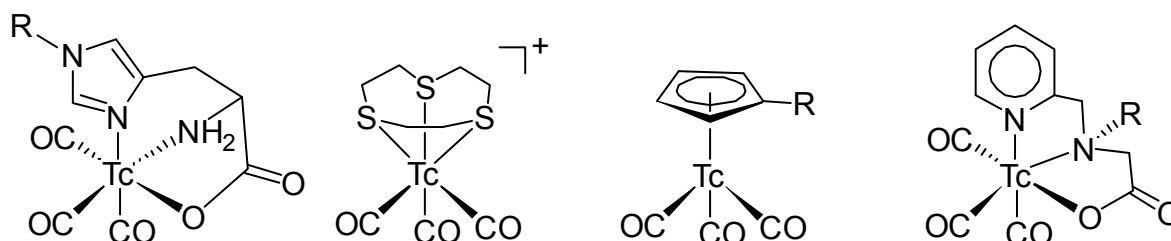
Von besonderer Bedeutung für die Entwicklung neuer Radiopharmaka sind Kenntnisse über die Koordinationschemie der Metalle. Von großem Interesse sind Komplexe mit Carbonylliganden, da sie Technetium und Rhenium in der niedrigen Oxidationszahl „+1“ stabilisieren und so inerte Verbindungen bilden können. Von besonderer Bedeutung ist das  $\{\text{M}(\text{CO})_3\}^+$ -Core (Abb. 1.2).



**Abb. 1.2:**  $\{\text{M}(\text{CO})_3\}^+$ -Core.

Dieses Core ist kinetisch durch die  $d^6$ -Elektronenkonfiguration der Metallionen inert. Es wird durch die faciale CO-Liganden stabilisiert, die starke Rückbindungen zum Metallatom eingehen.<sup>[12-14]</sup> Das  $\{\text{M}(\text{CO})_3\}^+$ -Core ist kompakt und sollte so sehr gut für die Markierung kleiner Moleküle geeignet sein.<sup>[1,14-19]</sup> Sehr von Vorteil für die Anwendung in der Nuklearmedizin ist die Entwicklung eines kommerziell erhältlichen Kits („Isolink“), mit dem  $[{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  aus  ${}^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ -Generatoreluat synthetisiert werden kann. Dabei dient Boranocarbonat,  $[\text{H}_3\text{BCO}_2]^{2-}$ , als Carbonylquelle.<sup>[20]</sup> In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen veröffentlicht, in denen ein-, zwei- oder dreizählige Liganden mit einer großen Bandbreite von Donorgruppen wie Aminen, Thiolen, Thioethern, Thioharnstoffen, Benzamidinen und Phosphanen zur Koordination an Tricarbonyleinheiten von Re(I) und Tc(I) verwendet wurden.<sup>[21-27]</sup> Die meisten synthetischen Arbeiten dazu gehen von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_3]$  ( $M = \text{Re}, X = \text{Br}; M = {}^{99}\text{Tc}, X = \text{Cl}$ ) aus. Die Halogenidoliganden dieser Startkomplexe werden durch Liganden mit *N*-, *S*-, *O*- oder *P*-Donor-

atomen leicht ersetzt und es sind stabile bzw. kinetisch inerte Komplexe unterschiedlicher Ladungen und Lipophilie zugänglich.<sup>[13,16,19,28–37]</sup> Eine kleine Auswahl solcher Komplexe ist in Abb. 1.3 gezeigt.



**Abb. 1.3:** Auswahl bekannter Verbindungen mit dem  $\{M(CO)_3\}^+$ -Core ( $M = \text{Re}, {}^{99}\text{Tc}$ ).<sup>[30,34–37]</sup>

In den Beispielen aus Abb. 1.3 verhalten sich Technetium und Rhenium analog. Jedoch zeigte sich auch, dass aufgrund der unterschiedlichen Redoxpotentiale der beiden Metalle bei Reaktionen, die Redoxschritte enthalten, es oftmals zur Bildung unterschiedlicher Produkte kommt, auch wenn völlig analoge Reaktionsbedingungen angewendet werden. Daher ist es von großer Bedeutung, die Forschung mit  ${}^{99}\text{Tc}$  zu intensivieren.

Eine der größten Schwierigkeiten jeder Grundlagenforschung an Technetiumtricarbonylverbindungen ist die Synthese einer leicht zugänglichen  ${}^{99}\text{Tc}$ -Startverbindung. Zumeist sind drastische Reaktionsbedingungen, insbesondere hohe Drücke, notwendig, was jedoch insbesondere mit Blick auf den Strahlenschutz möglichst zu vermeiden ist. Im Jahr 1961 wurde die erste Technetiumcarbonylverbindung, der homoleptische Neutralkomplex  $[\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$ , unabhängig von Hileman und von Hieber synthetisiert.<sup>[38,39]</sup> Die Reaktion wurde zunächst ausgehend von  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  bei Temperaturen von 260 °C bis 280 °C und einem CO-Druck von 250 bar durchgeführt und lieferte auch nach 20 Stunden nur relativ geringe Ausbeuten. Dreißig Jahre später gelang es Castro *et al.*, die Synthese des Decacarbonyls zu verbessern.<sup>[40]</sup> Durch die Verwendung von Natriumamalgam als Reduktionsmittel wurde es ausgehend von  $(\text{NH}_4)[\text{TcO}_4]$  möglich, die Reaktionsbedingungen auf 100 atm CO, 120 °C und einer Reaktionszeit von 12 Stunden zu optimieren. Weitere, als Ausgangsstoffe für Technetiumcarbonylverbindungen geeignete, Verbindungen sind die Pentacarbonyle der Zusammensetzung  $[\text{Tc}(\text{CO})_5\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Aber auch ihre Synthese erfordert drastische Bedingungen. Neben der Umsetzung der entsprechenden Hexahalogenidotechnetat(IV)-Verbindungen mit CO-Gas unter Zugabe von Kupfer bei einem Druck von 250 atm und Temperaturen zwischen 230 °C und 250 °C,<sup>[41]</sup> ist auch die Reaktion von  $\text{K}[\text{TcO}_4]$  in einem Gemisch aus Ameisensäure

## 1 Einleitung

und des zugehörigen Halogenwasserstoffes bei 160 atm CO und 170 °C innerhalb von 40 Minuten möglich.<sup>[42]</sup> Die kationische Technetiumverbindung  $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  wurde erstmals 1965 von Hieber *et al.* isoliert.<sup>[41]</sup> Hierbei wurde  $[\text{Tc}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  mit Aluminiumchlorid bei 90 °C und einem Druck von 300 bar umgesetzt. Im Jahr 2000 veröffentlichten Merbach *et al.* eine Synthese unter weitaus mildereren Bedingungen.<sup>[43]</sup> Ausgehend von einer wässrigen Lösung von  $[\text{Tc}(\text{OH}_2)_3(\text{CO})_3]^+$  in Perchlorsäure kann mithilfe der  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektroskopie nach zwei Wochen bei Raumtemperatur und einem Druck von 50 bar CO eine vollständige Carbonylierung nachgewiesen werden. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von  $[\text{Tc}(\text{CO})_6]^+$  ist die solvothermale Umsetzung von  $[\text{Tc}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  mit Silberperchlorat in Perchlorsäure bei 150 atm CO und 170 °C.<sup>[44]</sup> Eine Technetiumcarbonylstartverbindung, für deren Synthese moderate Bedingungen ausreichend sind, ist  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ . Hierbei werden  $(\text{NBu}_4)[\text{TcO}_4]$  bzw.  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  langsam mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  bei 1 atm CO umgesetzt und anschließend mit  $(\text{NEt}_4)\text{Cl}$  in EtOH und HCl versetzt.<sup>[45]</sup> Trotz Optimierungen dieser Synthese in den letzten Jahren,<sup>[46]</sup> ist sie nach wie vor mit einem hohen Zeitaufwand und einer mäßigen Ausbeute verbunden und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  ist somit nur schwer in größeren Mengen und zufriedenstellender Reinheit zugänglich.

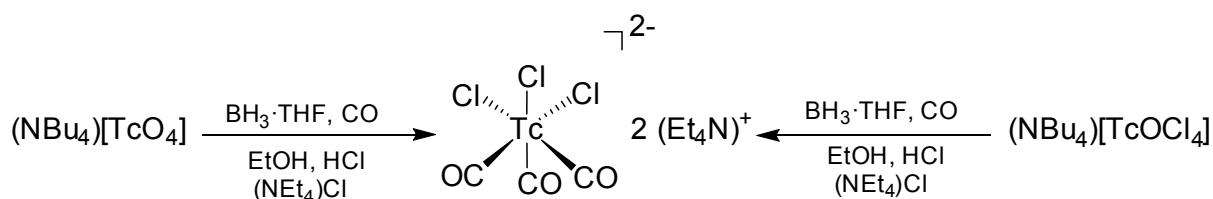
Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese einer leicht zugänglichen Startverbindung zur Darstellung von Technetiumtricarbonylkomplexen, da die bisherigen Verbindungen entweder nur durch sehr drastische Reaktionsbedingungen oder nur in geringen Ausbeuten synthetisiert werden können.



## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Synthese von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$

Eine häufig verwendete Startverbindung für die Synthese von Komplexen mit einem  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$ -Core ist  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ . Diese Verbindung wird üblicherweise ausgehend von  $(\text{NBu}_4)[\text{TcO}_4]$  oder  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ,  $\text{HCl}$  und  $(\text{NEt}_4)\text{Cl}$  in einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre dargestellt (Schema 2.1).<sup>[45,46]</sup>



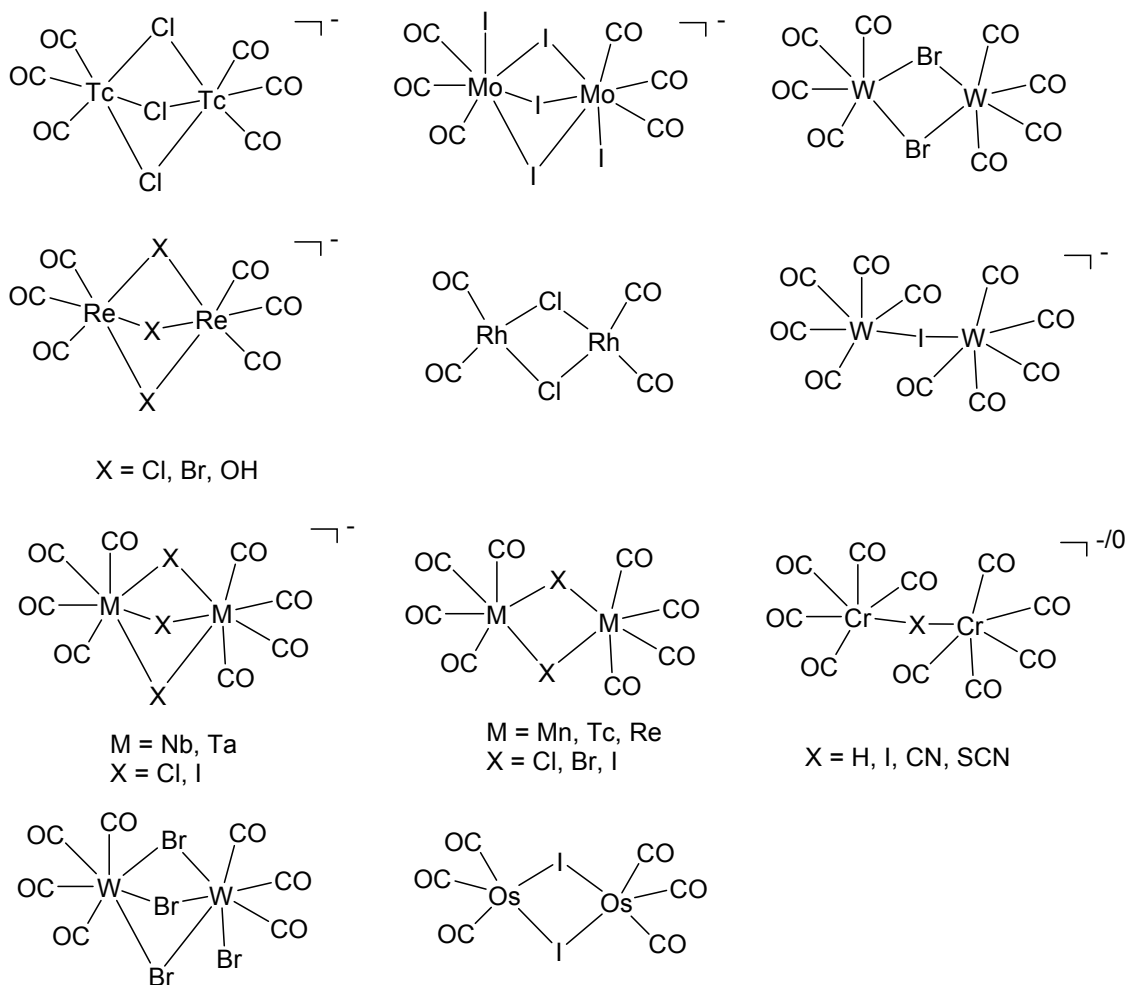
**Schema 2.1:** Synthese von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ .<sup>[45,46]</sup>

Allerdings ist die Synthese in mancherlei Hinsicht problematisch. Sie ist zeitaufwendig und durch die Entstehung zahlreicher Nebenprodukte, die nur über aufwändige Prozeduren entfernt werden können, ist die Ausbeute nur mäßig. Zudem gibt es, da der Technetium(I)-Komplex auf diesem Weg nur als  $\text{NEt}_4$ -Salz isoliert werden kann, auch Schwierigkeiten hinsichtlich der Löslichkeit des Produktes in gängigen organischen Lösungsmitteln. Die Darstellung und Isolierung einer besser löslichen Verbindung, zum Beispiel eines  $\text{NBu}_4^+$ -Salzes, ist deswegen sehr wünschenswert.

Eine solche Technetiumcarbonylverbindung, die als Tetrabutylammoniumsalz vorliegt, ist die Hexacarbonylspezies  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$ . In ihr sind zwei Technetiumtricarbonyleinheiten enthalten, die über drei Chloridoliganden miteinander verbrückt sind. Die Verbindung wurde erstmals 1997 von P. A. Schubiger *et al.* beschrieben.<sup>[47]</sup> Sie wurde ebenfalls aus  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ,  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  und  $(\text{NBu}_4)[\text{TcO}_4]$  in einer  $\text{CO}$ -Atmosphäre mit mäßigen Ausbeuten als Nebenprodukt der  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ -Synthese dargestellt. Als Zweikernverbindung hat sie bisher wenig Beachtung gefunden. Insbesondere wurde sie bisher nicht als potentielle Startverbindung für die Synthese neuer Carbonylkomplexe des Technetiums in Betracht gezogen.

Ein Blick in die Literatur zeigt, dass es eine ganze Reihe von zweikernigen, halogenid- oder hydroxidverbrückten Carbonylkomplexen gibt. Eine Auswahl von ihnen ist in Abb. 2.1 gezeigt.

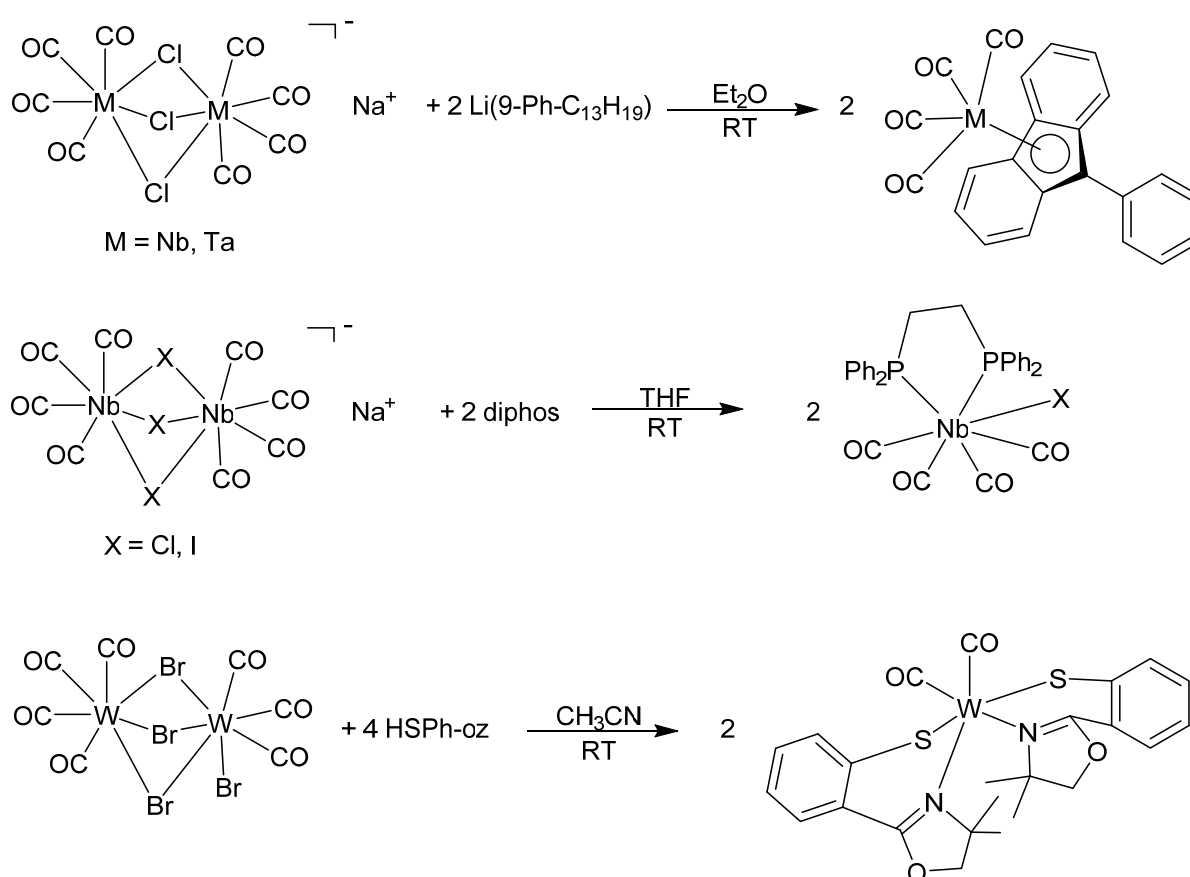
## 2 Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 2.1:** Zweikernige Carbonylverbindungen mit Übergangsmetallen.<sup>[38,48–60]</sup>

Mit den Metallen Mangan, Technetium, Rhenium, Wolfram und Osmium konnten Verbindungen isoliert werden, in denen bis zu vier CO-Liganden an jedes Metallzentrum koordinieren.<sup>[38,52–54]</sup> Zudem sind auch Strukturen mit Chrom und Wolfram bekannt, in denen die Metallzentren nur über einen Halogenidoliganden miteinander verbrückt sind.<sup>[55,58]</sup> Außerdem konnten zu dem  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]^-$ -Komplex analoge Rheniumverbindungen mit drei verbrückenden Chlorido-, Bromido- oder Hydroxoliganden synthetisiert werden.<sup>[48,49]</sup> Mit Niob und Tantal sind entsprechende Octacarbonylkomplexe  $[\text{M}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_8]^-$  (M = Nb, Ta) beschrieben.<sup>[59,60]</sup> Auch mit Wolfram und Molybdän finden sich vergleichbare Verbindungen, in denen die beiden Metallionen durch drei Halogenidoliganden verbrückt sind.<sup>[51,56]</sup> Eine weitere strukturähnliche Carbonylverbindung ist  $[\text{ClRh}(\text{CO})_2]_2$ .<sup>[50]</sup> Sie ist die erste kristallographisch charakterisierte Metallcarbonyl-Halogenid-Spezies.

Die meisten dieser Verbindungen finden kaum Beachtung hinsichtlich potentieller Anwendungen. Sie wurden bisher nur in Ausnahmefällen als Synthone für die präparative Chemie der Metallcarbonyle in Betracht gezogen. Einige Beispiele sind in Abb. 2.2 gezeigt. So konnten ausgehend von  $[M_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_8]^-$ -Komplexen ( $M = \text{Nb, Ta}$ ) mit Lithium(9-phenylfluorenyl) Verbindungen der Form  $[M(\mu^5\text{-9-Ph-C}_{13}\text{H}_9)(\text{CO})_4]$  ( $M = \text{Nb, Ta}$ ) isoliert und kristallographisch charakterisiert werden.<sup>[61]</sup> Ausgehend von  $[\text{Nb}_2(\mu\text{-X})_3(\text{CO})_8]^-$  ( $X = \text{Cl, I}$ ) gelang die Synthese von  $[\text{NbX}(\text{CO})_4(\text{diphos})]$  (diphos = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan,  $X = \text{Cl, I}$ ),<sup>[62]</sup> und der einkernige Komplex  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{SPh-oz})_2]$  (HSPH-oz = Thiophenolatofoxazolin) wurde aus der asymmetrischen Verbindung  $[\text{W}_2(\text{CO})_7\text{Br}_4]$  dargestellt.<sup>[63]</sup>



**Abb. 2.2:** Synthesen einkerniger Metallcarbonylkomplexe aus halogenidverbrückten Dimeren.<sup>[61–63]</sup>

In dieser Arbeit soll nun die Frage beantwortet werden, ob sich  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  als Edukt für die Synthese einkerniger Technetiumkomplexe eignet und damit eine Alternative zum präpa-

## 2 Ergebnisse und Diskussion

rativ schlecht zugänglichen  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  darstellen kann. Eine grundlegende Voraussetzung dafür ist eine zufriedenstellende Synthese von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  selbst. Dazu wurde zunächst versucht, die publizierten Prozeduren zur Normaldruck-Carbonylierung durch die Variation des Reduktionsmittels und/oder der Technetiumstartverbindung zu optimieren.

### 2.1.1 Wahl des Reduktionsmittels

Ein besonderes Problem besteht darin, dass viele gängige Reduktionsmittel das Pertechtetat umgehend zu Technetium(IV)-Spezies reduzieren. Es entstehen dann bevorzugt die stabilen und relativ unreaktiven Hexahalogenidotechnetate(IV),  $[\text{TcX}_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), oder eine unlösliche, polymere Verbindung, die als  $\text{TcO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  beschrieben wird.<sup>[45,46]</sup> Alberto *et al.* nutzen den luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Boran-Tetrahydrofurankomplex  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  als Reduktionsmittel.<sup>[45,46]</sup> Das ist eine Verbindung, die neben ihrer Verwendung bei der Hydroborierung auch eine wichtige Verwendung bei der Reduktion von Carbonsäuren zu den jeweiligen Alkoholen spielt. In wässrigen Medien reagiert  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  rasch zu  $\text{B}(\text{OH})_3$ . Alberto *et al.* beschreiben ein weiteres Problem, das bei der direkten Synthese von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  durch Reaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{TcO}_4]$  bzw.  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  in einer CO-Atmosphäre auftritt: bei der Zugabe von  $(\text{NEt}_4)\text{Cl}$  entstehen neben den gewünschten Technetium(I)-Carbonylkomplexen erhebliche Mengen von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{TcCl}_6]$ .<sup>[45,46]</sup> Um beide Verbindungen voneinander zu trennen, versetzt man das Gemisch mit Wasser und lässt es über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Damit wird  $(\text{NEt}_4)_2[\text{TcCl}_6]$  zu  $\text{TcO}_2$  hydrolysiert, das dann aus der wässrigen Phase abzentrifugiert oder abfiltriert werden muss. Dieser Schritt muss mehrere Male wiederholt werden, um schließlich aus dem Filtrat die gewünschte Technetiumcarbonylverbindung mit einer befriedigenden Reinheit zu erhalten.

Um die Bildung von  $[\text{TcCl}_6]^{2-}$  zu vermeiden, wurden im Verlauf dieser Arbeit Versuche mit anderen Lösungsmitteln und Reduktionsmitteln unternommen. In Anlehnung an den von Czerwinski *et al.* publizierten Syntheseweg für  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}_2\text{X}_8]$ -Komplexe ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) aus  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOX}_4]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und  $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$  und anschließender Umsetzung mit Dichlormethan und Salzsäure bzw. elementarem Brom und Bromwasserstoffsäure<sup>[64]</sup> wurde das  $(\text{NBu}_4)$ -Salz des Borhydrids auch als Reduktionsmittel für die  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ - bzw.  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$ -Synthese getestet.  $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$  ist ein luftstabiler, farbloser Feststoff, der gut handhabbar ist.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit begannen ausgehend vom Pertechtetat, das als Tetrabutylammoniumsalz verwendet wurde. Zunächst wurde  $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$  in Anlehnung an die Literatur in THF gelöst und für eine Stunde mit CO-Gas versetzt.<sup>[46]</sup> Anschließend wurde eine äquivalente

Menge an  $(\text{NBu}_4)[\text{TcO}_4]$  in THF gelöst und tropfenweise über vier Stunden hinweg hinzugegeben. Nach weiterem zweistündigen Rühren der farblosen Reaktionslösung bei Raumtemperatur unter konstanter CO-Zufuhr wurde das Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt, sodass ein farbloser Rückstand verblieb. Der farblose Rückstand wurde mit EtOH und konzentrierter Salzsäure versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Aus der Lösung fiel kein Feststoff aus, auch nicht bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels. Nach vollständigem Entfernen der Lösungsmittel wurde ein IR-Spektrum des farblosen Rückstandes aufgenommen, welches keine Absorptionsbanden für Valenzschwingungen von Carbonylgruppen aufweist. Es handelte sich um  $(\text{NBu}_4)[\text{TcO}_4]$ . Beim nächsten Versuch wurden fünf Äquivalente  $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$  in THF vorgelegt und für eine Stunde mit CO versetzt. Anschließend wurde  $(\text{NBu}_4)[\text{TcO}_4]$  in THF über eine Stunde hinweg zugegeben. Die Lösung färbte sich leicht gelblich. Nach anschließendem Rühren für zwei Stunden bei Raumtemperatur und CO-Durchfluss wurde das Lösungsmittel durch einen Stickstoffstrom entfernt, sodass ein hellgelber Rückstand verblieb. Dieser wurde in Ethanol und konzentrierter HCl unter Ausbildung einer gelben Lösung aufgenommen und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde ein gelber Feststoff erhalten. Auch hier zeigte das IR-Spektrum keine Absorptionsbanden für Valenzschwingungen von Carbonylgruppen auf. Durch Umkristallisation des Feststoffes aus Chloroform konnten gelbe Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Diese ergab, dass sich  $(\text{NBu}_4)_2[\text{TcCl}_6]$  gebildet hat. Bei einer weiteren Reaktion mit einem nur zweifachen Überschuss an  $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$  konnte ebenfalls lediglich  $(\text{NBu}_4)_2[\text{TcCl}_6]$  isoliert werden. Eine Zusammenstellung der gewählten Reaktionen ist in Tabelle 2.1 dargestellt. Es wird deutlich, dass bei keiner der von Pertechnetat ausgehenden Reaktion sich nennenswerte Mengen an einer Carbonylverbindung bildete.

2.1 Tabelle: Übersicht über die von  $[\text{TcO}_4]^-$  ausgehenden Reaktionen

Menge $(\text{NBu}_4)[\text{TcO}_4]$ [mmol]	Verhältnis $(\text{NBu}_4)[\text{TcO}_4]:$ $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$	Zutropfzeit	Lösungs- mittel	Isoliertes Produkt	Ausbeute
0.1	1 : 1	4 h	THF	$(\text{NBu}_4)[\text{TcO}_4]$ (86 %)	-
0.1	1 : 5	1 h	THF	$(\text{NBu}_4)_2[\text{TcCl}_6]$ (56 %)	-
0.1	1 : 2	1 h	THF	$(\text{NBu}_4)_2[\text{TcCl}_6]$ (72 %)	-

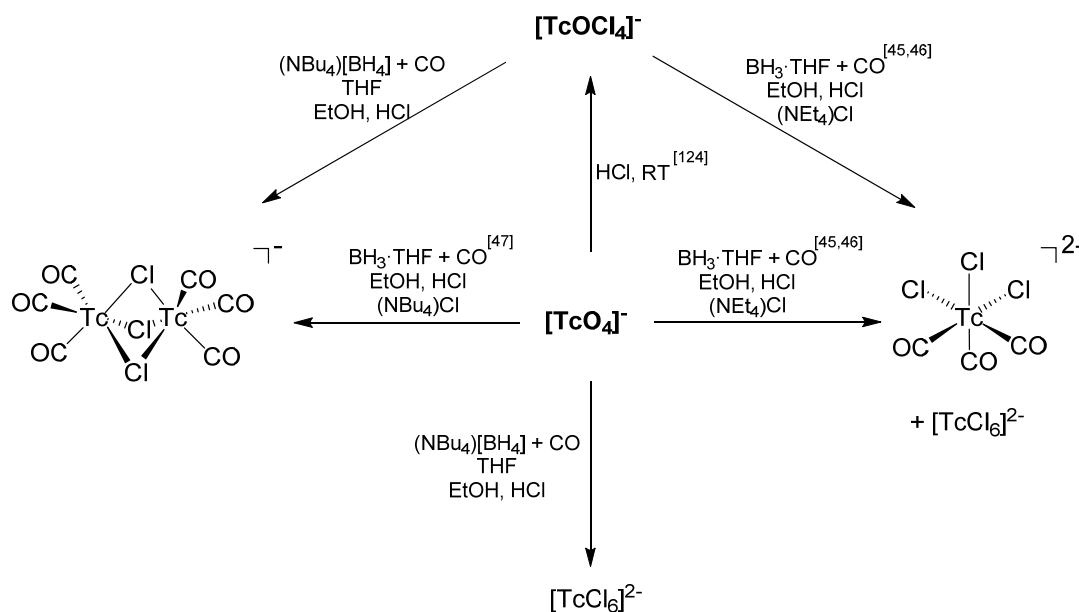
Die Bildung von  $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ -Salzen belegt zwar das Ablaufen einer Reduktion, verspricht aber keinen Vorteil zur „klassischen“ Synthese von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  von Alberto *et. al.*<sup>[45,46]</sup> Mögliche

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Gründe für die bevorzugte Bildung der Tc(IV)-Spezies könnten einerseits eine zu schnell erfolgte Reduktion oder andererseits eine zu hohe Differenz der Oxidationsstufen des Technetiums von +VII zu +I sein. Deswegen wurde bei weiteren Experimenten auf eine Startverbindung mit dem Metall auf der Oxidationsstufe „+V“ zurückgegriffen:  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ .

### 2.1.2 Wahl der Technetium-Startverbindung

Um eine Reduktion zu Technetium(I) zu erreichen, wurde eine andere Technetiumstartverbindung,  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ , in die Untersuchungen einbezogen. Ausgehend von den Ergebnissen von Alberto *et al.*<sup>[46]</sup> ist bekannt, dass die Darstellung von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  auch ausgehend von dieser Tc(V)-Verbindung möglich ist. Der Komplex ist in vielen organischen Lösungsmitteln gut löslich und es besteht die Möglichkeit, das Ausfallen von intermediär gebildeten  $(\text{NBu}_4)_2[\text{TcCl}_6]$  zu vermeiden. Da es sich dabei um eine Technetium(V)-Verbindung handelt, ist lediglich eine Vier-Elektronen-Reduktion zu Technetium(I) nötig. Präparativ wurde zunächst analog zu den Versuchen ausgehend von Pertechtetat vorgegangen. Ein fünffacher Überschuss an Borhydrid wurde in THF vorgelegt und durch die Lösung für eine Stunde CO-Gas geleitet. Während der halbstündigen, tropfenweisen Zugabe von  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  in THF färbte sich die Reaktionslösung gelb. Nach anschließendem einstündigem Rühren bei Raumtemperatur unter kontinuierlicher Zufuhr an CO wurde das Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt. Es verblieb ein bräunlicher Rückstand. Dieser wurde in Ethanol und 37%-iger Salzsäure unter Ausbildung einer gelben Lösung und einer Gasentwicklung aufgenommen. Am nächsten Tag konnten farblose, nadelförmige Kristalle abfiltriert werden. Die Ausbeute betrug 36 %. Im IR-Spektrum der Verbindung sind starke Absorptionsbanden für die Valenzschwingungen der Carbonylliganden bei 1917, 1940 und 2029  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen. Sie entsprechen den veröffentlichten Werten für  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$ .<sup>[47]</sup> In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind die entsprechenden Signale des Tetrabutylammoniumkations zu sehen. Die röntgenkristallographische Untersuchung bestätigt, dass es sich bei der isolierten Spezies um die dimere Technetium(I)-Carbonylverbindung der Zusammensetzung  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  handelt. Schema 2.2 fasst die durchgeführten Versuche zusammen. Aus dieser Zusammenstellung wird klar, dass eine Synthese von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  aus  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  und  $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$  eine mögliche Alternative zum bisherigen Syntheseweg ist. Alle entstehenden Nebenprodukte bleiben bei der beschriebenen Reaktionsführung in Lösung, sodass insbesondere die mühsame und fehlbehaftete Abtrennung von  $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ -Salzen nicht anfällt.



**Schema 2.2:** Normaldruck-Synthesen von  $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]^-$ .

Die erzielte Ausbeute von weniger als 40 % ist natürlich nicht befriedigend. Deswegen wurde nachfolgend eine Versuchsreihe gestartet, in der einfache Versuchsparameter wie das Lösungsmittel, die Menge an verwendetem  $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$  und die Zugabegeschwindigkeit von  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  variiert wurden.

### 2.1.3 Optimierung der Synthese von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$

Mit der Absicht, die Synthese von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  zu optimieren, wurden mehrere Reaktionsparameter variiert. Dazu gehörten die Ansatzgrößen, das Verhältnis von  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  zu  $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$ , die Zutropfzeiten und die Lösungsmittel. Eine Zusammenstellung der durchgeführten Versuche wird in Tabelle 2.2 vergleichend gezeigt. In Experiment 1 wurde mit einer kleinen Versuchsmenge von 0.1 mmol  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  begonnen. Später wurden die Ansätze auf 0.5 mmol und schließlich auf 1.0 mmol erhöht. Bei größeren Ansätzen ist die Ausbeute besser als bei kleinen Ansätzen. Das ist zunächst durch geringere Verluste bei Aufarbeitung und Reinigungsoperationen leicht zu verstehen. Das  $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$  wurde jeweils in einem fünffachen Überschuss zum  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  verwendet. In den Vorversuchen hatte sich bereits gezeigt, dass bei einer geringeren Menge an Reduktionsmittel die Bildung des Carbonylkomplexes nicht vollständig abläuft. Im Experiment 4 wurde deswegen ein Verhältnis von 1:10 ausprobiert. Das führte jedoch

## 2 Ergebnisse und Diskussion

nicht zu einer Verbesserung der Ausbeuten. Ein Überschuss von  $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$  konnte als Feststoff aus der Reaktionslösung abfiltriert werden.

Tabelle 2.2: Zusammenstellung der durchgeführten Experimente bei der Optimierung der Synthese von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$

Experiment	Menge $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ [mmol]	Verhältnis $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]:$ $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$	Zutropfzeit	Lösungs- mittel	Zugabe von	Ausbeute [%]
1	0.1	1 : 5	30 min	THF	EtOH, HCl	36
2	0.1	1 : 5	2 h	THF	EtOH, HCl	42
3	0.1	1 : 5	5 min	THF	EtOH, HCl	17
4	0.1	1 : 10	1 h	THF	EtOH, HCl	6
5	0.1	1 : 5	30 min	THF	EtOH, HCl	3
6	0.1	1 : 5	30 min	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	EtOH, HCl	-
7	0.1	1 : 5	1 h	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	EtOH, HCl	-
8	0.1	1 : 5	3 h	THF	EtOH, HCl	22
9	0.5	1 : 5	1 h	THF	EtOH, HCl	66
10	0.5	1 : 5	1 h	THF	EtOH, HCl	26
11	0.5	1 : 5	1 h	THF	EtOH, HCl	74
12	0.5	1 : 5	1 h	THF	EtOH, HCl	60
13	0.5	1 : 5	1 h	THF	EtOH, HCl	69
<b>14</b>	<b>1.0</b>	<b>1 : 5</b>	<b>1.5 h</b>	<b>THF</b>	<b>EtOH, HCl</b>	<b>80</b>

Als ein wichtiger Parameter stellte sich die Zeitdauer, in der das  $[\text{TcOCl}_4]^-$  zum Borhydrid hinzugegossen wird, heraus. Bei einer Zutropfzeit von 30 Minuten und einem relativ kleinen Ansatz von 0.1 mmol an  $[\text{TcOCl}_4]^-$  betrug die Ausbeute nur 36 %. Gibt man die äquivalente Menge an  $[\text{TcOCl}_4]^-$  innerhalb von zwei Stunden hinzu, so erhöht sich die Ausbeute nur minimal. Verringert man die Zutropfzeit hingegen auf fünf Minuten, so verringert sich auch die Ausbeute gravierend auf 17 %. Jedoch zeigen die Experimente 2 und 8 mit Zutropfzeiten von 30 Minuten bzw. drei Stunden auch, dass die Zeit nicht proportional zur Ausbeute sein muss. Als eine gute Zeit erwies sich eine Zugabedauer von einer Stunde. Die Ausbeute betrug hierbei 74 %. Bei dem 1.0 mmol-Ansatz wurde das  $[\text{TcOCl}_4]^-$  mit Blick auf den größeren Ansatz innerhalb von eineinhalb Stunden hinzugegeben. Damit konnte eine Ausbeute von 80 % erreicht werden. THF erwies sich als ein brauchbares Lösungsmittel, während die Reaktion in Dichlormethan nicht ablief. Weitere Lösungsmittel wurden mit Blick auf die gute Brauchbarkeit von THF nicht getestet.



## 2.2 Reaktionen von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$

Um zu untersuchen, ob  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  zur Synthese monomerer Technetiumtricarbonylverbindungen geeignet ist, wurden ausgehend von dieser Spezies bereits literaturbekannte Komplexe mit dem  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$ -Motiv dargestellt. Dabei fanden sowohl dreizählige als auch einzählige Liganden Verwendung. Ziel dieser Vorgehensweise war, dirigierende Einflüsse, wie zum Beispiel den Chelateffekt auszuschalten und die grundsätzliche Brauchbarkeit von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  als Startsubstanz für die Synthese neuer einkerniger Tricarbonyltechnetium(I)-Komplexe zu testen.

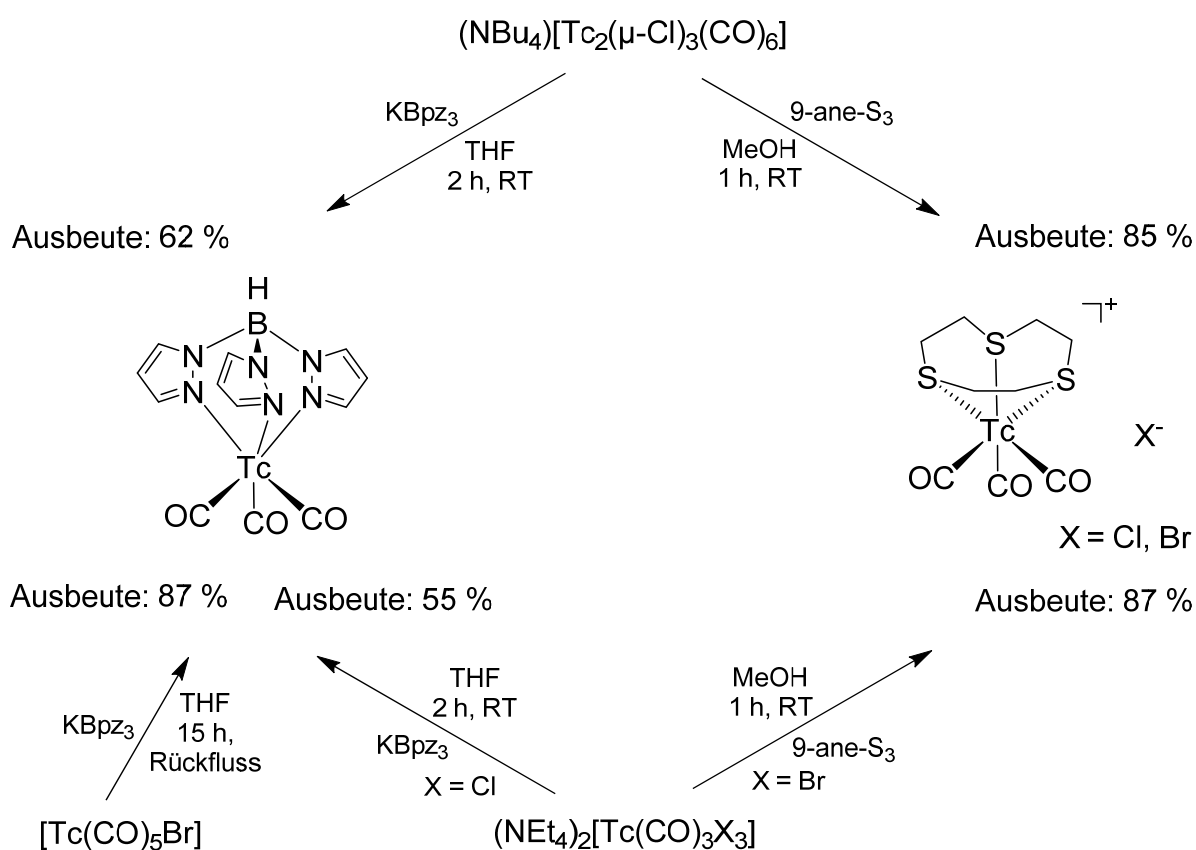
### 2.2.1 Reaktionen mit dreizähligen Liganden

Als tridentate Liganden wurden Tris(1-pyrazolyl)borat ( $\text{Bpz}_3^-$ ) und 1,4,7-Trithiacyclononan (9-ane- $\text{S}_3$ ) verwendet.  $\text{Bpz}_3^-$  ist Gegenstand einer Vielzahl katalytischer Studien.<sup>[65–68]</sup> Komplexe mit diesem Liganden haben eine hohe strukturelle und elektronische Ähnlichkeit mit den entsprechenden  $\eta^5$ -Cyclopentadienylkomplexen.<sup>[69]</sup> Der entsprechende  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{Bpz}_3)]$ -Komplex wurde erstmals 1993 von Kanellakopulos *et al.* aus der Reaktion von  $[\text{Tc}(\text{CO})_5\text{Br}]$  mit  $\text{KBpz}_3$  in THF nach 15-stündigem Rühren am Rückfluss isoliert.<sup>[69]</sup> Als ein weiterer, gut zugänglicher tridentater Ligand wurde 1,4,7-Trithiacyclononan (9-ane- $\text{S}_3$ ) benutzt. Ein kationischer, monomerer Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{-ane-}\text{S}_3)]\text{Cl}$  wurde 1998 von Schubiger *et al.* isoliert und vollständig charakterisiert.<sup>[35]</sup>

Es war nun von Interesse, ob diese Komplexe auch unter milden Bedingungen sowohl aus der dimeren Spezies  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  als auch (im Fall der Pyrazolylborat-Verbindung) aus  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  synthetisierbar sind. Die Ergebnisse sind in Schema 2.3 zusammengestellt. Die jeweiligen Reaktionen wurden in THF bzw. MeOH durchgeführt. Die Reaktionen von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  und  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit  $\text{KBpz}_3$  führten nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur zu farblosen Lösungen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wurden die Rückstände in Chloroform aufgenommen und mit *i*-Propanol versetzt. Während des langsamen Verdunstens der Lösung konnten farblose Kristalle erhalten werden. Die analytischen Daten für die Produkte beider Reaktionen sind identisch. Sowohl die Absorptionsbanden der Carbonylvalenzschwingungen bei 1875, 1908 und 2027  $\text{cm}^{-1}$  im Infrarotspektrum als auch die Signale der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[69]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale für die Wasserstoffatome in den

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Pyrazolringen bei 6.51, 7.52 und 7.89 ppm. Es kann zudem ein breites Signal für das Wasserstoffatom der Boreinheit bei 3.30 ppm detektiert werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind drei Signale bei chemischen Verschiebungen von 125.7, 128.4 und 128.9 ppm zu beobachten. Das Signal im  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum liegt bei einer chemischen Verschiebung von -1187 ppm ( $\nu_{1/2} = 104$  Hz). Die Einkristallstrukturanalyse bestätigt letztlich die Synthese des Neutralkomplexes  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{Bpz}_3)]$ . Die erreichten Ausbeuten sind 62 % (ausgehend von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$ ) und 55 % (ausgehend von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ ).



**Schema 2.3:** Darstellungen von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{Bpz}_3)]$  und  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{-ane-S}_3)]\text{Cl}$  aus verschiedenen Tc-Carbonylkomplexen.<sup>[35,69]</sup>

Eine Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit 9-ane-S<sub>3</sub> wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die ausgehend von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  in Methanol durchgeführt.<sup>[35]</sup> Nach einstündigem Rühren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur wurde die Lösung auf ein Volumen von 3 ml reduziert. Dabei entstanden mit einer Ausbeute von 85 % farblose Kristalle. Im IR-Spektrum des Produktes befinden sich die Absorptionsbanden der Carbonylvalenzschwingungen

bei 1973, 1984 und 2048  $\text{cm}^{-1}$ . Sie stimmen mit den in der Literatur veröffentlichten Daten für  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{-ane-S}_3)]\text{Cl}$  überein.<sup>[35]</sup> Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen Signale der Methylengruppen bei chemischen Verschiebungen von 2.47 bzw. 34.1 ppm. Das Signal im  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von -1640 ppm ( $\nu_{1/2} = 142$  Hz) entspricht dem Literaturwert.<sup>[35]</sup> Die röntgenkristallographische Untersuchung identifizierte die isolierte Verbindung ebenfalls als  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{-ane-S}_3)]\text{Cl}$ . Also kam es auch hier zur Aufspaltung der dimeren Struktur von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  unter Ausbildung einer monomeren Spezies.

Diese durchgeführten Reaktionen zeigen, dass  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  eine geeignete Verbindung zur Synthese monomerer  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$ -Verbindungen mit chelatisierenden Ligandensystemen ist.

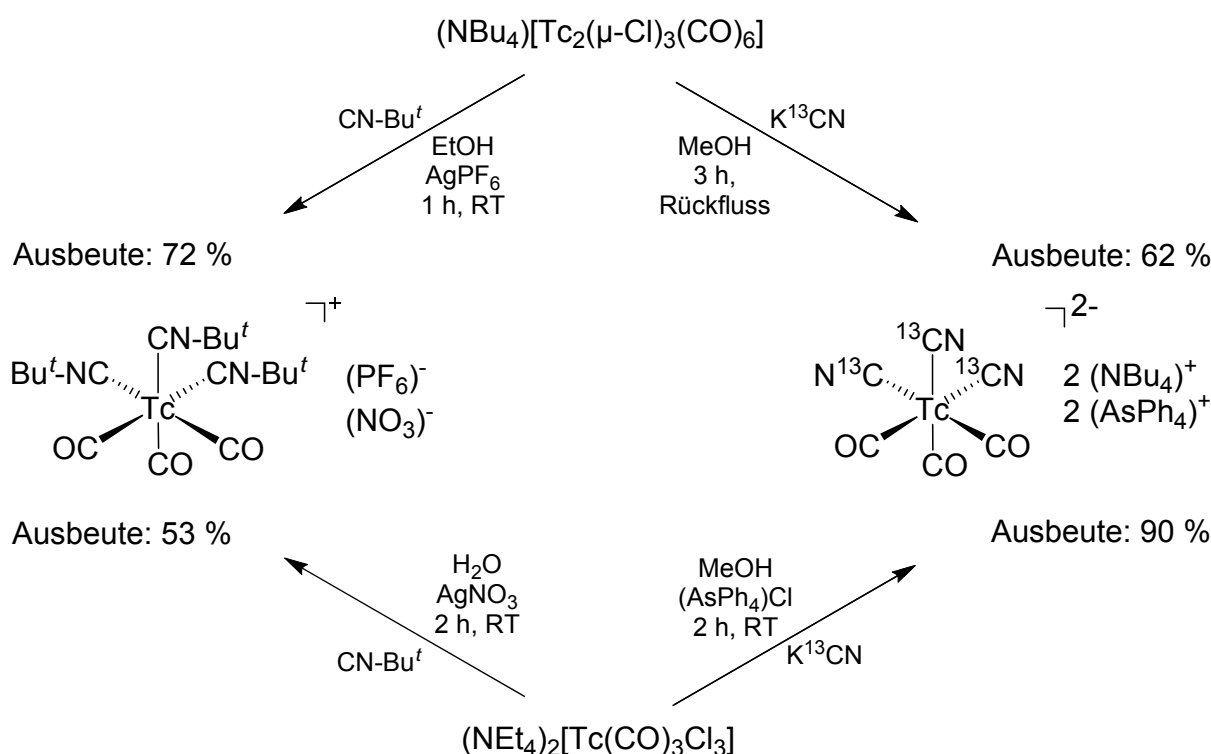
## 2.2.2 Reaktionen mit einzähnigen Liganden

Nach dem erfolgreichen Verlauf der Reaktionen mit Chelatliganden wurden die Untersuchungen zum Ligandenaustauschverhalten von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  auf einzähnige Liganden ausgeweitet. Dafür wurden zunächst *tert*-Butylisonitril und Cyanid als Liganden ausgewählt. Damit sind ein organischer, starker  $\pi$ -Akzeptor und ein „klassisch“ anorganischer Ligand mit  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften vertreten. Die erhaltenen Komplexe sind in Schema 2.4 zusammengestellt und den Produkten und Ausbeuten aus entsprechenden Reaktionen ausgehend von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  gegenübergestellt.

Ein Isonitrilkomplex der Zusammensetzung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN-Bu}^t)_3]^+$  wurde 1996 von Alberto *et al.* durch die Umsetzung von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  mit  $\text{AgNO}_3$  in Wasser und anschließender Zugabe von *tert*-Butylisonitril isoliert und die Kristallstruktur seines  $\text{NO}_3$ -Salzes veröffentlicht.<sup>[70]</sup> Die Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  wurde in Ethanol durchgeführt und das Produkt als  $\text{PF}_6^-$ -Salz isoliert (Schema 2.4). Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur konnte ein farbloser Feststoff direkt aus der Reaktionslösung abfiltriert und mit Ethanol gewaschen werden. Die Ausbeute liegt bei 72 %. Die Absorptionsbanden der CO-Valenzschwingungen sind bei 1977, 2011 und 2075  $\text{cm}^{-1}$  zu finden und entsprechen denen der literaturbekannten Verbindung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN-Bu}^t)_3](\text{NO}_3)$ .<sup>[70]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 1.45 ppm. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weist drei Signale auf. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen erzeugen ein Signal bei 29.6 ppm, die der Isonitrilgruppen bei 125.7 ppm und die tertiären Kohlenstoffatome bei 58.0 ppm. Das Signal im  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum bei -2078 ppm ( $\nu_{1/2} = 45$  Hz)

## 2 Ergebnisse und Diskussion

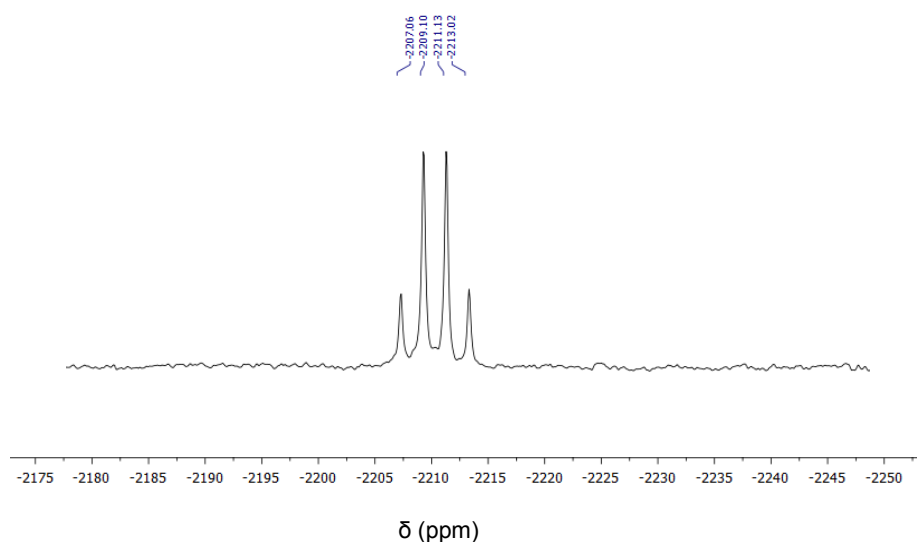
stimmt mit dem publizierten Wert überein.<sup>[70]</sup> Die analytischen Daten zeigen, dass die dimere Struktur von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  aufgespalten wurde und jeweils facial drei Carbonyl- und drei *tert*-Butylisonitrilliganden an das Technetiumatom koordinieren. Als Gegenion agiert  $\text{PF}_6^-$ . Vergleicht man die Ausbeuten der Reaktionen miteinander, so fällt auf, dass bei Verwendung der dimeren Startverbindung eine im Vergleich zum Startkomplex  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  leicht verbesserte Ausbeute erzielt werden konnte.



**Schema 2.4:** Reaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ <sup>[70,71]</sup> mit *tert*-Butylisonitril und  $\text{K}^{13}\text{CN}$ .

Bei der Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit einem Überschuss an  $\text{K}^{13}\text{CN}$  ( $^{13}\text{C}$ -Anreicherung: 99 %) entsteht der bekannte anionische Komplex  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ , der bereits 2004 von Alberto *et al.* als  $\text{AsPh}_4$ -Salz isoliert wurde (Schema 2.4).<sup>[71]</sup> Wird die Reaktion in Methanol durchgeführt, entsteht  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(^{13}\text{CN})_3]$  mit einer Ausbeute von 62 %. Werden THF oder Wasser als Lösungsmittel verwendet, so verringert sich die Ausbeute an  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(^{13}\text{CN})_3]$  auf lediglich ca. 20 %. Das liegt an der Bildung von mehrkernigen Technetium-Carbonyl-Komplexen unter diesen Bedingungen. Einzelheiten dazu werden in Kapitel 2.3.2 dieser Arbeit beschrieben. Das IR-Spektrum von  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(^{13}\text{CN})_3]$  zeigt deutliche Absorptionsbanden für die Valenzschwingungen der Carbonylliganden bei 1919 und 2002  $\text{cm}^{-1}$ . Die Banden der Cyanidoli-

ganden sind bei 2034 und 2097  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Ihre Lagen stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[71]</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen die entsprechenden Signale des  $\text{NBu}_4^+$ -Kations auf. Das Signal im  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum in  $d^6$ -DMSO ist bei einer chemischen Verschiebung von -2210 ppm (q,  $J = 176.6$  Hz) zu beobachten und entspricht dem Literaturwert, berücksichtigt man eine leichte, durch Lösungsmittel verursachte Verschiebung (Abb. 2.3).<sup>[71]</sup>



**Abb. 2.3:**  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$  in  $d^6$ -DMSO.

Diese beiden Reaktionen zeigen, dass es auch bei Ligandenaustauschreaktionen des Zweikernkomplexes  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit monodentaten Liganden zur Aufspaltung der dimeren Struktur unter Bildung monomerer Technetiumtricarbonylverbindungen kommen kann. Diese Information war Anlass, die Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit Donorlösungsmitteln zu untersuchen.

### 2.2.3 Reaktionen in Lösungsmitteln

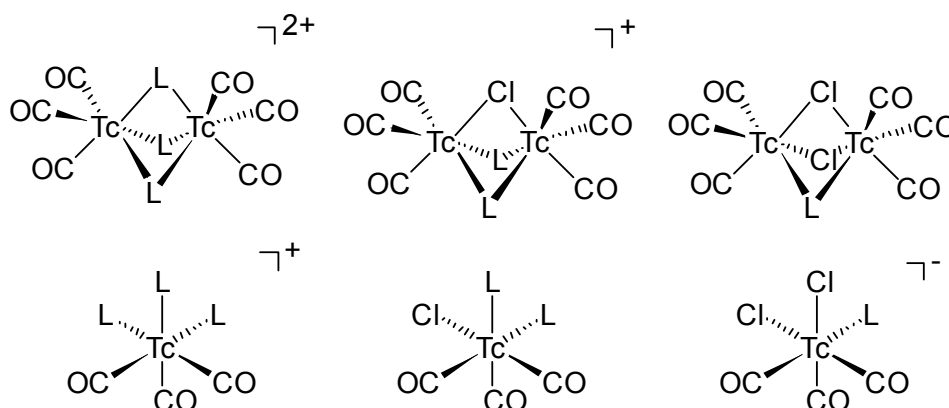
Bei Reaktionen ausgehend von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  wird grundsätzlich davon ausgegangen, dass die durch den *trans*-Einfluss der Carbonylliganden labilen Chlorido-Liganden leicht durch Lösungsmittelmoleküle ersetzt werden, sodass in Lösung häufig  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L})_3]^+$ -Spezies (L = Lösungsmittel) vorliegen sollten. Beim schweren Homologen Rhenium ist dieser Reaktionsweg durch eine ganze Reihe von Beispielen belegt.<sup>[1,43,45,49,72–74]</sup> Aber auch bei Reaktionen von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^{2-}$  mit Chelatliganden werden häufig die Chlorido-Liganden durch Lösungsmittelmoleküle ersetzt.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Beispiele dafür sind  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}\}(\text{CH}_3\text{CN})]$ ,<sup>[75]</sup>  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{Imidazolcarboxylat})(\text{H}_2\text{O})]$ <sup>[76]</sup> oder  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{-methylguanin})_2(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)$ .<sup>[77]</sup>

Letztlich ist die einfache Ausbildung von (labilen) Lösungsmittelkomplexen auch die Voraussetzung für die Verwendung solcher Komplexe in der nuklearmedizinischen Diagnostik; ist doch dort mit  $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{OH}_2)_3]^+$  ein „Lösungsmittelkomplex“ die zentrale Verbindung bei der Synthese von Radiopharmaka über den Isolink®-Kit.<sup>[20]</sup>

Es ist also auch grundsätzlich von Interesse, wie sich die dimere Verbindung  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  in unterschiedlichen Lösungsmitteln verhält. Selbst wenn man von raschen Austauschreaktionen ausgeht, können unterschiedliche dimere oder monomere Produkte nebeneinander in Lösung vorliegen, was zwangsläufig auch Auswirkungen auf das Ligandenaustauschverhalten mit Chelatliganden haben kann. Einige mögliche Intermediate mit Donorlösungsmitteln sind in Abb. 2.4 gezeigt.



**Abb. 2.4:** Mögliche Produkte von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  in koordinierenden Lösungsmitteln (L).

Einerseits kann es unter Beibehalten der dimeren Struktur zur vollständigen oder teilweisen Substitution der Chloridoliganden durch Lösungsmittelmoleküle kommen. Andererseits ist es auch möglich, dass über eine bevorzugte Spaltung des Dimers die rasche Bildung monomerer Spezies stattfindet, wobei neben  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L})_3]^+$  auch gemischte Halogenido/Lösungsmittelverbindungen entstehen könnten.

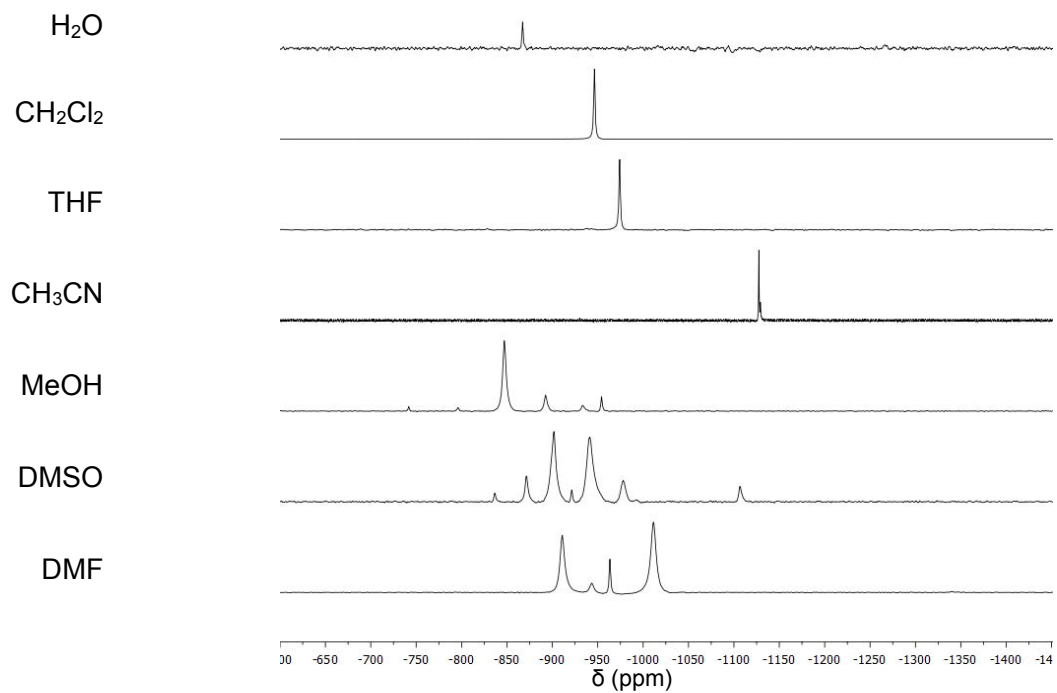
Es wurden die sieben verschiedenen Lösungsmittel für diese Untersuchungen verwendet: Wasser, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Methanol, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid. Sowohl die Ausgangsverbindung  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  als auch die zu erwartenden Ligandenaustauschprodukte sind Technetium(I)-Verbindungen. Damit sind sie für die  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-

Spektroskopie zugänglich. Der Kern  $^{99}\text{Tc}$  besitzt eine sehr hohe NMR-Empfindlichkeit und ist sehr gut für die NMR-Spektroskopie geeignet. Durch Wechselwirkung des Quadrupolmomentes mit dem elektrischen Feldgradienten kommt es allerdings zu relativ breiten Resonanzlinien. Die Breite der Signale hängt zudem auch von der Geometrie um das Technetiumatom ab. Hochsymmetrische Verbindungen wie  $\text{TcO}_4^-$  zeigen sehr schmale Signale. Je höher die Asymmetrie ist, desto breiter sind im Allgemeinen die Linien.<sup>[73]</sup> Damit sollten diamagnetische Verbindungen des Technetiums mit dem Metall in den Oxidationsstufen +I, +III, +V und +VII für diese Spektroskopie zugänglich sein. Allerdings sind für Technetium(III)- und Technetium(V)-Verbindungen die Linienbreiten extrem groß, sodass in der Regel keine oder nur wenige Informationen abgeleitet werden können.<sup>[78]</sup> Für die meisten Technetium(I)-Verbindungen lassen sich jedoch relativ schmale Signale registrieren. Deshalb wurden die Untersuchungen zur Reaktion der dimeren Verbindung  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit verschiedenen Lösungsmitteln zunächst mit Hilfe der  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektroskopie untersucht und nachfolgend mit analogen Reaktionen von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  mit den jeweiligen Lösungsmitteln verglichen. In Abb. 2.5 sind die aufgenommenen  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren gezeigt und in Tabelle 2.3 sind die entsprechenden chemischen Verschiebungen  $\delta$  und deren Halbwertsbreiten  $\Delta\nu_{1/2}$  aufgelistet.

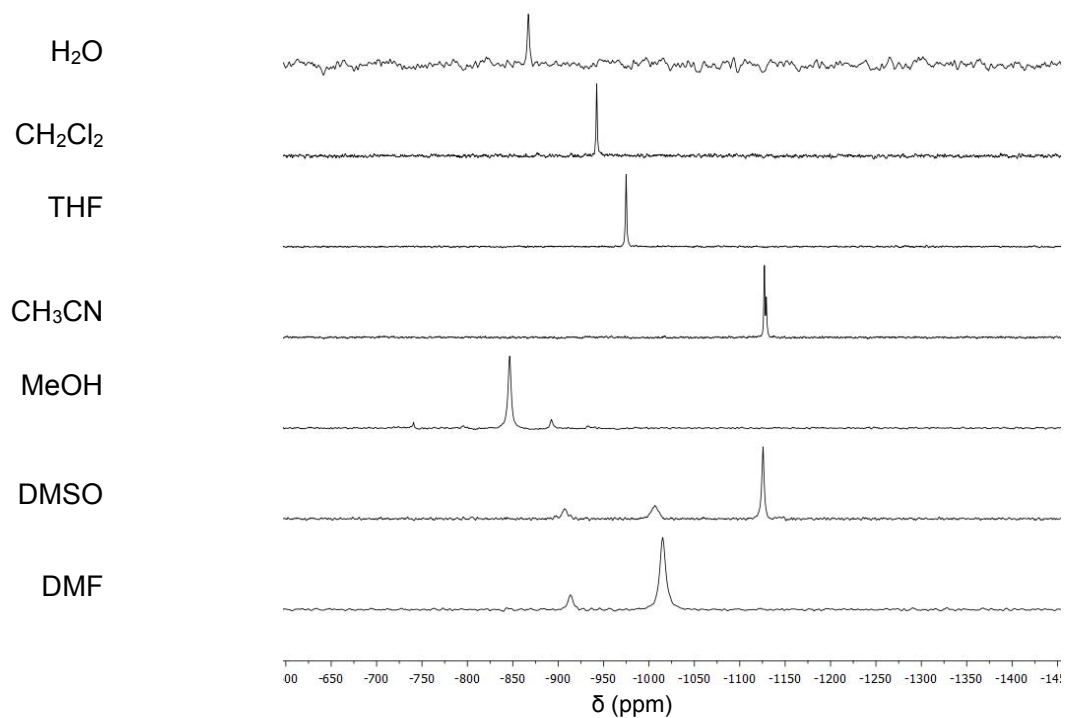
Tabelle 2.3: Chemische Verschiebungen  $\delta$  [ppm] und Halbwertsbreiten  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz] der  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Signale von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	$(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$		$(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$	
	$\delta$	$\Delta\nu_{1/2}$	$\delta$	$\Delta\nu_{1/2}$
H <sub>2</sub> O	-867	135	-867	72
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-947	152	-947	150
THF	-974	148	-974	142
CH <sub>3</sub> CN	-1127, -1129	102, 98	-1127, -1129	113, 104
MeOH	-742, -796, -847, -893, -933, -954	144, 216, 395, 326, 340, 162	-741, -847, -893	187, 316, 266
DMSO	-836, -871, -901, -921, -941, -979, -1109	195, 349, 562, 47, 706, 587, 388	-904, -1007, -1125	604, 676, 250
DMF	-910, -943, -963, -1011	535, 430, 153, 618	-915, -1015	746, 709

## 2 Ergebnisse und Diskussion



(a)



(b)

**Abb. 2.5:**  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  (a) und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  (b) in verschiedenen Lösungsmitteln.



Auf den ersten Blick ist an den aufgenommenen Spektren erkennbar, dass die Substitution der Chloridoliganden in beiden Technetiumstartverbindungen sehr stark vom jeweiligen Lösungsmittel abhängt. In  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF und  $\text{CH}_3\text{CN}$  ergeben beide Tc(I)-Verbindungen identische Spektren. Das legt nahe, dass es unter Aufspaltung der dimeren Struktur von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  zur Bildung von monomeren Technetium(I)-Verbindungen gekommen ist. Die  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren in  $\text{H}_2\text{O}$ , THF und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  weisen für beide Tc-Startkomplexe nur ein einziges Signal auf. Es scheint also jeweils ein einheitliches Produkt entstanden zu sein. Möglicherweise liegen in der Lösung die jeweiligen Solvent-Komplexe  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L})_3]^+$  mit  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ , THF vor. Die Situation in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist etwas unübersichtlich. Die einheitliche Bildung von monomeren  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^{2-}$ -Anionen aus  $[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]^-$  ist einerseits naheliegend, kann aber nur in Gegenwart von Chlorid-Ionen in der Lösung quantitativ sein. Das ist angesichts des großen Überschusses von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , in dem infolge von Hydrolyse stets von einer gewissen Menge an HCl ausgegangen werden kann, erklärbar. Allerdings wird auch in frisch von  $\text{AgPF}_6$  abdestilliertem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  das gleiche Spektrum beobachtet. Es ist also auch das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen mehreren Tc(I)-Carbonylspezies (z. B. dimere oder oligomere Strukturen) nicht auszuschließen. Die darin beteiligten Spezies sind dann im durchgeführten NMR-Experiment schwer erfassbar. In den  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren in Acetonitril sind zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von  $\delta = -1127$  und  $\delta = -1129$  ppm zu beobachten. Hierbei ist das Signal bei der chemischen Verschiebung von  $\delta = -1127$  ppm das Hauptsignal und das bei  $\delta = -1129$  ppm ist deutlich schwächer. Es kommt offensichtlich zur Bildung zweier Spezies, die sich aufgrund der äußerst ähnlichen chemischen Verschiebungen nur geringfügig voneinander unterscheiden sollten. Es könnten möglicherweise neben  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$  auch Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$  oder  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}]$  vorliegen. Strukturelle Details zur Zusammensetzung lassen sich aus den vorliegenden Spektren leider nicht ableiten. Bei den Spektren in MeOH, DMSO und DMF fällt auf, dass jeweils mehrere Signale zu erkennen sind. Es werden also mehrere Technetium(I)-Spezies gebildet. Zudem gibt es in den  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren zwischen den beiden untersuchten Startverbindungen deutliche Unterschiede. So enthalten die der dimeren Verbindung mehr Signale als die von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ . Daraus ließe sich schlussfolgern, dass es neben der Bildung von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L})_3]^+$  ( $\text{L} = \text{MeOH}$ , DMSO, DMF) und gemischten monomeren Lösungsmittel/Halogenido-Verbindungen der Formen  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})_2]$  und  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{L})]^-$  auch zur Bildung von dimeren, gemischten Lösungsmittel/Halogenido-Verbindungen gekommen ist. Zudem muss be-

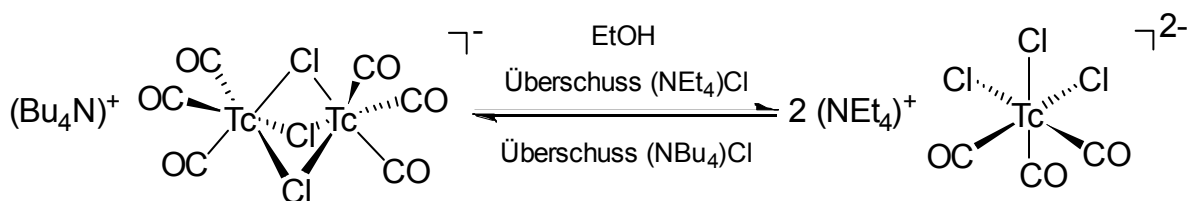
## 2 Ergebnisse und Diskussion

achtet werden, dass es auch zu verschiedenen Bindungsmodi des Technetiumatoms an das jeweilige Lösungsmittelmolekül gekommen sein könnte. Strukturelle Aussagen zur Natur der NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Spezies ohne zusätzliche Informationen wären jedoch reine Spekulation und sollen deswegen hier nicht vorgenommen werden.

Die Tatsache, dass es in MeOH, DMSO und DMF zur Bildung mehrerer Substitutionsprodukte kommt, lässt diese Lösungsmittel für weiterführende Ligandenaustauschreaktionen als wenig geeignet erscheinen. Dagegen sollten entsprechende Reaktionen in H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder THF überschaubar ablaufen und können auch mit der <sup>99</sup>Tc-NMR-Spektroskopie leichter verfolgt werden. Von besonderem Interesse sollte die Tatsache sein, dass in Dichlormethan nur eine Tc(I)-Carbonylspezies in Lösung auftritt.

### 2.2.4 (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Tc(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]

Durch die weiter oben beschriebenen Beobachtungen, dass der Zweikernkomplex (NBu<sub>4</sub>)[Tc<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>] leicht gespalten werden kann und sich stabile, monomere Technetiumtricarbonylkomplexe bilden, ergibt sich die Frage, ob es auf diesem Weg möglich ist, den ansonsten nur schwer darstellbaren Einkernkomplex (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Tc(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] aus (NBu<sub>4</sub>)[Tc<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>] zu synthetisieren. Die einheitliche chemische Verschiebung des <sup>99</sup>Tc-NMR-Signals in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen gibt Anlass, eine hohe Affinität des {Tc(CO)<sub>3</sub>}<sup>+</sup>-Cores zu Chloridoliganden anzunehmen. Wenn ein solches Gleichgewicht zwischen [Tc<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [Tc(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> in Lösung vorliegt, müsste es durch die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels und überschüssigen Chlorid-Ionen möglich sein, das schlechter lösliche 2:1-Salz (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Tc(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] selektiv auszufällen. Das gelingt in Ethanol. Durch die Zugabe von überschüssigem (NEt<sub>4</sub>)Cl in diesem Lösungsmittel setzt sich die dimere Verbindung unter Spaltung der Chloridbrücken zum Monomer um, das als NEt<sub>4</sub>-Salz ausfällt (Schema 2.5).<sup>[47]</sup>



**Schema 2.5:** Umsetzung von (NBu<sub>4</sub>)[Tc<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>] zu (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Tc(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>].

Durch langsames Verdunsten der Ethanollösung auf 1 ml fällt die monomere Spezies allmählich aus und kann durch Abfiltrieren und Waschen mit kaltem *i*-Propanol selektiv abgetrennt werden.

Die Ausbeute beträgt 65 %. Im IR-Spektrum verschoben sich die Absorptionsbanden der Valenzschwingungen der Carbonylliganden von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  bei 1917, 1940 und 2029  $\text{cm}^{-1}$  zu 1892, 1919 und 2029  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Werte entsprechen denen der monomeren Verbindung.<sup>[46]</sup> Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen die entsprechenden Signale des  $\text{NEt}_4^+$ -Kations auf.

Mit der beschriebenen einfachen Synthese von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  ist eine weitere Tc(I)-Carbonylverbindung zugänglich geworden, die in der Zukunft das Potential hat,  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  als Standardstartmaterial bei der Herstellung von  $^{99}\text{Tc}$ -Tricarbonylkomplexen abzulösen. Der entscheidende Vorteil der  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$ -Synthese ist, dass auf die zeitraubende und ausbeutesenkende Abtrennung von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{TcCl}_6]$  bzw. seines Hydrolyseproduktes  $\text{TcO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  verzichtet werden kann, da dieses störende Nebenprodukt durch die Verwendung von  $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$  als Reduktionsmittel vermieden werden kann. Tabelle 2.4 fasst die Reaktionsschritte für die Darstellung von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  schematisch noch einmal zusammen.

Tabelle 2.4: Vergleich der Synthesen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$

$(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$	$(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ <sup>[46]</sup>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]</math> in einer CO-Atmosphäre</li> <li>• <math>(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]</math></li> <li>• THF</li> <li>• 1 Stunde hinzutropfen</li> <li>• 2 Stunden bei RT rühren (CO-Strom)</li> <li>• Entfernen von THF mit Stickstoffstrom</li> <li>• Zugabe von EtOH, 37%-iger HCl</li> <li>• Rühren über Nacht bei RT</li> <li>• Produkt fällt in hoher Reinheit aus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{BH}_3 \cdot \text{THF}</math> in einer CO-Atmosphäre</li> <li>• <math>(\text{NBu}_4)[\text{TcO}_4]</math> oder <math>(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]</math></li> <li>• THF</li> <li>• 4 Stunden hinzutropfen</li> <li>• 2 Stunden bei RT rühren (CO-Strom)</li> <li>• Entfernen von THF mit Stickstoffstrom</li> <li>• Zugabe von <math>(\text{NEt}_4)\text{Cl}</math>, EtOH, 37%-iger HCl</li> <li>• Rühren über Nacht bei RT</li> <li>• Produkt fällt zusammen mit <math>(\text{NEt}_4)_2[\text{TcCl}_6]</math> aus</li> <li>• Abtrennung von <math>[\text{TcCl}_6]^{2-}</math> in mehreren Schritten durch Hydrolyse und Filtration von <math>\text{TcO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}</math></li> <li>• mäßige Ausbeute</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausbeute: 80 %</li> </ul>	

Bei der Synthese von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  wird  $(\text{NBu}_4)[\text{BH}_4]$  in THF anstelle von  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  als Reduktionsmittel verwendet. Das Tetrabutylammoniumsalz ist weniger luftempfindlich und leichter handhabbar. Nach jeweiliger Sättigung der Lösungen mit CO-Gas wurde die entsprechende Technetiumstartverbindung langsam zugetropft. Dabei wurde eine Zeitersparnis von vier Stunden

## 2 Ergebnisse und Diskussion

auf eine Stunde erreicht. Währenddessen färbt sich die Reaktionslösung allmählich dunkelbraun. Nach weiterem zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur und konstantem CO-Durchfluss wurde das Lösungsmittel durch einen Stickstoffstrom entfernt. Der braune Rückstand wird bei der Synthese von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  anschließend in EtOH und konzentrierter Salzsäure aufgenommen und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag kann mit einer Ausbeute von bis zu 80 % das reine  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  direkt aus der Reaktionslösung abfiltriert werden. Bei der Darstellung des einkernigen Komplexes  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  muss neben EtOH und konzentrierter Salzsäure auch  $(\text{NEt}_4)\text{Cl}$  hinzugegeben werden, damit die Verbindung aus der Lösung ausfällt. Jedoch fällt dieses nur langsam aus und es fallen zahlreiche Nebenprodukte an, sodass nur eine mäßige Ausbeute erreicht werden kann. Versetzt man hingegen die dimere Spezies  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit  $(\text{NEt}_4)\text{Cl}$  in EtOH, so kann  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  mit einer Ausbeute von 65 % dargestellt werden.

Vergleicht man nun den Zeitaufwand und die relativ hohe Ausbeute von 80 % der hier aufgeführten Synthese von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und der anschließenden Umsetzung mit  $(\text{NEt}_4)\text{Cl}$  zu  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  (65 %) mit der publizierten Darstellung,<sup>[46]</sup> so muss festgestellt werden, dass der hier vorgestellte Weg in jeglicher Hinsicht vorzuziehen ist und eine erhebliche Verbesserung darstellt. Für die Fälle, in denen auf den Einsatz von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  nicht verzichtet werden kann, besteht also die Möglichkeit, die monomere Verbindung über einen einfachen Syntheseschritt aus der Hexacarbonylverbindung herzustellen.

Im nachfolgenden Kapitel dieser Arbeit wird die Synthese einiger neuer Tricarbonyltechnetium(I)-Komplexe aus dem dimeren Hexacarbonylkomplex beschrieben. Vorgestellt werden Reaktionen mit ein- und dreizähligen Liganden.

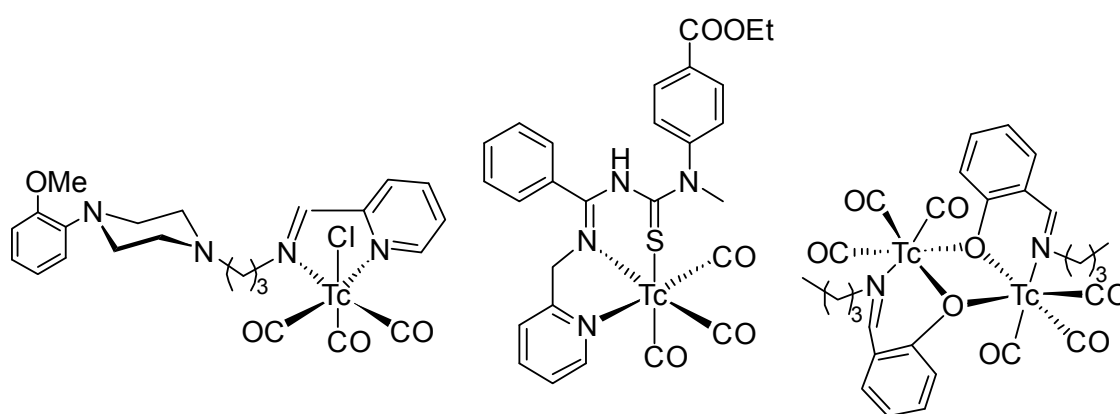
## 2.3 Synthese neuer Technetiumtricarbonylverbindungen

### 2.3.1 Reaktionen mit dreizähligen Liganden

Zur Darstellung stabiler Technetiumtricarbonylverbindungen sind dreizählige Ligandensysteme von besonderem Interesse. Mit ihnen gelingt es, die oktaedrische Koordinationsumgebung des Technetiums vollständig zu füllen. Der Chelateffekt kompensiert die durch den *trans*-Einfluss bewirkte Labilisierung der Koordinationssphäre der Tricarbonylkomplexe. Dadurch können sekundäre Austauschreaktionen, die insbesondere bei der Entwicklung von Radiopharmaka unerwünscht sind, weitgehend vermieden werden. Für diese Arbeit wurden dreizählige Schiffsche Basen sowie tripodale Liganden mit Phosphanoxid-Grundstruktur ausgewählt.

#### 2.3.1.1 Komplexe mit Schiffischen Basen

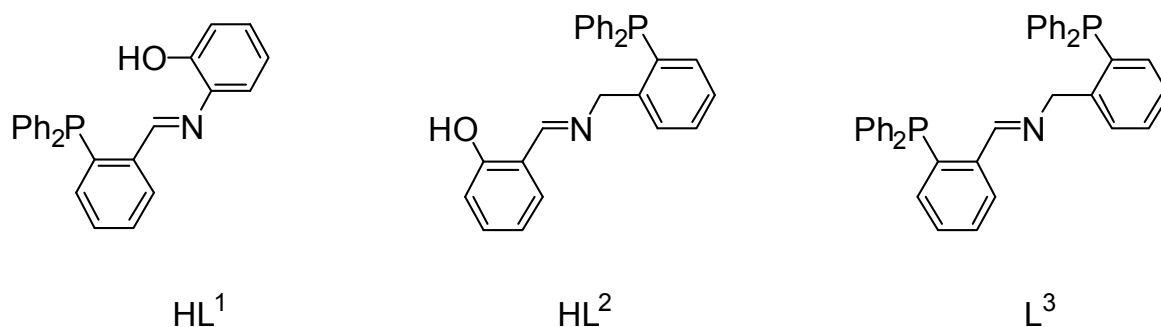
Schiffsche Basen lassen sich relativ leicht synthetisieren und besitzen eine große strukturelle Vielfalt. Neben der Anwendung als Katalysatoren in der organischen Chemie<sup>[79]</sup> werden sie in der bioanorganischen Chemie zur Simulierung aktiver Zentren von Metallproteinen verwendet.<sup>[79–82]</sup> Es sind bereits zahlreiche Rhenium- und Technetiumverbindungen mit Schiffischen Basen bekannt. Im Falle des Rheniums sind dies auch Tricarbonylverbindungen. Beim Technetium handelt es sich hingegen zumeist um Komplexe mit dem Metall in hohen Oxidationsstufen.<sup>[2,80,83–86]</sup> Bisher gibt es nur wenige strukturell charakterisierte Verbindungen von Technetium(I) mit Schiffischen Basen. Einige Beispiele sind in Abb. 2.6 zusammengestellt.<sup>[87–89]</sup>



**Abb. 2.6:** Einige bekannte Tricarbonylverbindungen von  $^{99}\text{Tc}$  mit Schiffischen Basen oder ähnlichen Verbindungen.<sup>[87–89]</sup>

## 2 Ergebnisse und Diskussion

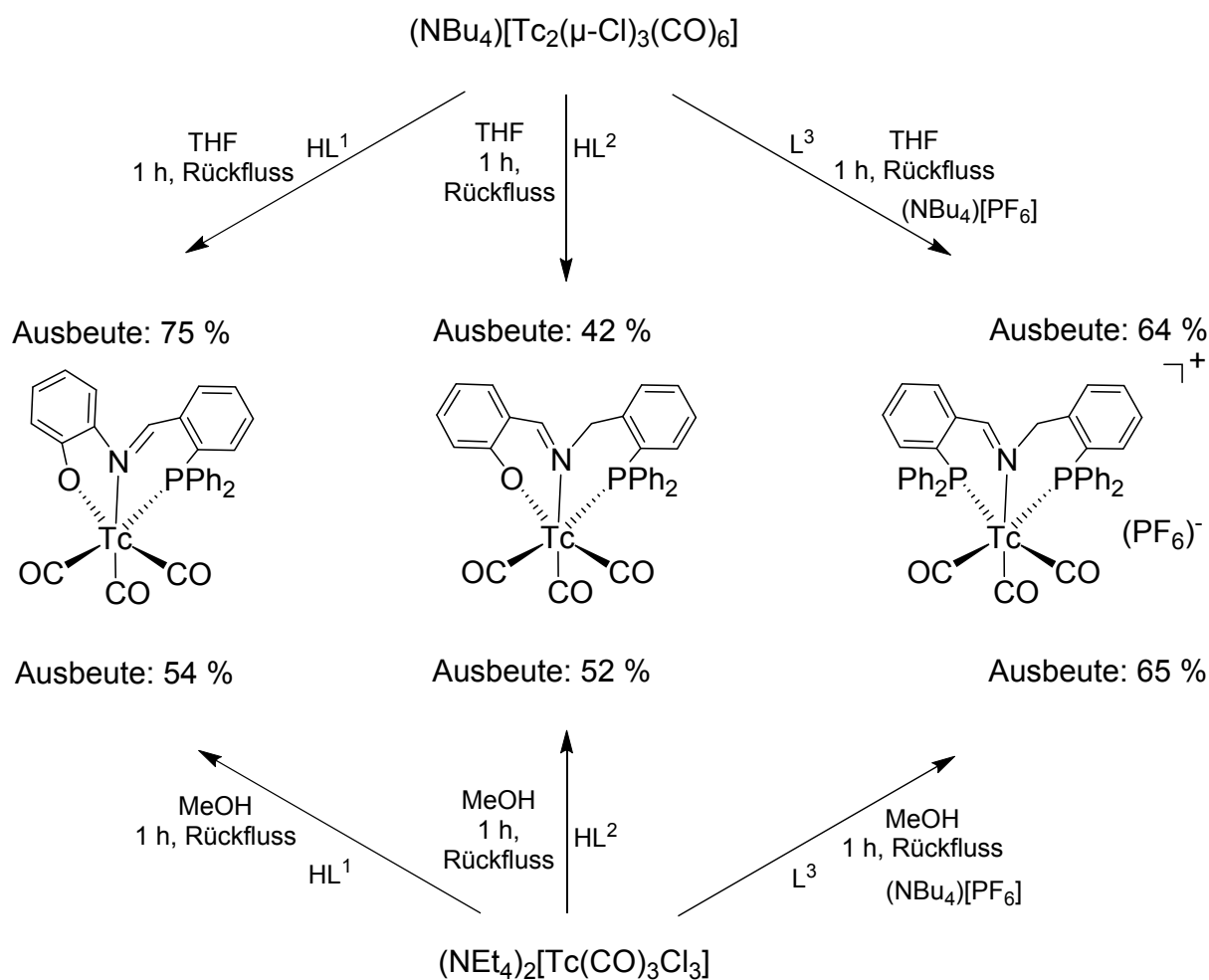
Zur Stabilisierung des Carbonyltechnetium(I)-Cores wurde nun eine kleine Serie von Schiffischen Basen mit zusätzlicher Phosphan-Funktion synthetisiert. Die drei Triarylphosphane besitzen *P,N,O*-, *O,N,P*- und *P,N,P*-Donorsysteme, die nach dem HSAB-Konzept sowohl harte als auch weiche Donoratome aufweisen (Abb. 2.7).<sup>[90]</sup> Die neuen Liganden besitzen sowohl einen schwachen  $\pi$ -Akzeptor-Charakter als auch starke  $\sigma$ -Donoreigenschaften. Diese Kombination macht die Iminophosphane zu geeigneten Liganden für Tc(I)-Carbonyle.<sup>[79,91]</sup> HL<sup>1</sup> und HL<sup>2</sup> besitzen jeweils zusätzlich zum Imin eine Hydroxyl- und eine Diphenylphosphaneinheit. Durch eine zusätzliche Methylengruppe in HL<sup>2</sup> besitzt dieser Ligand eine höhere Flexibilität. In der Schiffischen Base L<sup>3</sup> sind zwei Diphenylphosphaneinheiten enthalten. Es wurde also im Vergleich zu HL<sup>1</sup> und HL<sup>2</sup> ein zusätzliches weiches Donoratom eingeführt. Die Liganden HL<sup>1</sup> und HL<sup>2</sup> sollten über die aromatische Hydroxylgruppe leicht deprotonierbar sein und somit die positive Ladung des {Tc(CO)<sub>3</sub>}<sup>+</sup>-Cores kompensieren können. L<sup>3</sup> kann hingegen nur als Neutralligand koordiniert werden.



**Abb. 2.7:** Übersicht über die verwendeten Schiffischen Basen.

In einer vorangegangenen Arbeit wurden diese drei Schiffischen Basen mit (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Re(CO)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>] in Methanol umgesetzt. Dabei wurden Komplexe der Zusammensetzungen [Re(CO)<sub>3</sub>(L<sup>1</sup>)], [Re(CO)<sub>3</sub>(L<sup>2</sup>)], [Re(CO)<sub>3</sub>(L<sup>3</sup>- $\kappa$ P,N)Br] und [Re(CO)<sub>3</sub>(L<sup>3</sup>- $\kappa$ P,N,P')PF<sub>6</sub>] isoliert und strukturell vollständig charakterisiert.<sup>[92]</sup>

Nachfolgend sollen nun Reaktionen der drei Schiffischen Basen mit den beiden Technetium(I)-Tricarbonylstartverbindungen beschrieben werden. Erwartungsgemäß entstehen unabhängig davon, ob (NBu<sub>4</sub>)[Tc<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>] oder (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Tc(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] als Startverbindung eingesetzt wurden, die gleichen, monomeren Carbonylkomplexe. Eine Zusammenstellung der durchgeführten Reaktionen und erhaltenen Produkte enthält Schema 2.6.



**Schema 2.6:** Darstellung von Tc(I)-Tricarbonylkomplexen mit den Schiffschen Basen HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> und L<sup>3</sup>.

Bei der Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit HL<sup>1</sup> in THF entsteht ein gelber Feststoff der Zusammensetzung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^1)]$ . Die gleiche Verbindung entsteht bei der Reaktion von HL<sup>1</sup> mit  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  in MeOH. Dabei fällt der Feststoff bereits während des Erhitzens am Rückfluss aus der Reaktionslösung aus. Die Ausbeuten betragen 75 % für die Reaktion ausgehend von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und 54 % für die Reaktion mit der monomeren Technetiumverbindung. Das IR-Spektrum des Produktes zeigt die Valenzschwingungen der CO-Liganden bei 1855 und 1940  $\text{cm}^{-1}$ . Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ein Signal für das Wasserstoffatom am Imidkohlensstoffatom bei 7.97 ppm und ein Multipllett im Bereich von 6.65 bis 7.68 ppm für die aromatischen Wasserstoffatome. Die jeweiligen Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind bei 153.9 ppm und im Bereich von 128.2 bis 135.0 ppm zu finden. Beide Spektren entsprechen denen der jeweiligen Rheni-

## 2 Ergebnisse und Diskussion

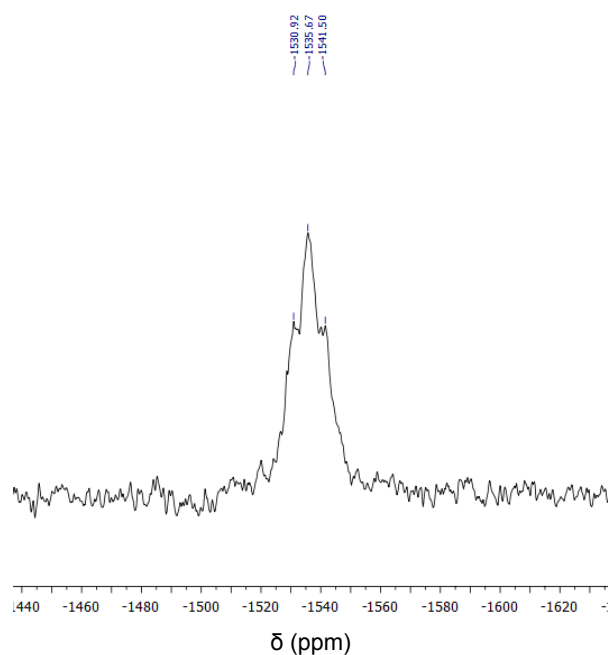
umtricarbonylverbindung.<sup>[92]</sup> Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 29.9 ppm ( $\text{HL}^1$ : -9.3 ppm) auf, das  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum erscheint bei -1229 ppm ( $\nu_{1/2} = 2724$  Hz). Die spektroskopischen Daten bestätigen die Zusammensetzung des Komplexes als monomere Tc(I)-Verbindung. Der organische Ligand ist tridentat über die Phosphor-, Stickstoff- und Sauerstoffatome an das Technetiumatom koordiniert. Damit ist die Verbindung isostrukturell zur kristallographisch charakterisierten, analogen Rheniumverbindung.<sup>[92]</sup>

Reaktionen beider Technetiumcarbonylverbindungen mit dem Liganden  $\text{HL}^2$  führen zur entsprechenden Neutralverbindung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^2)]$  (Schema 2.6). Auch hier wurde bei der Reaktion ausgehend von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  nach einstündigem Erhitzen am Rückfluss das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und MeOH zugegeben. Während des langsamen Verdampfens der erhaltenen Lösung fällt ein dunkelbrauner Feststoff aus, der abfiltriert und mit Diethylether gewaschen wurde. Bei der Reaktion von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  in Methanol fällt der Feststoff direkt aus der Reaktionslösung aus. Die Ausbeuten liegen ausgehend von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  bei 42 % und ausgehend von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  bei 52 %. Das IR-Spektrum des gelben Feststoffes zeigt die CO-Valenzschwingungen bei 1833 und 1927  $\text{cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 7.85 ppm für das Wasserstoffatom am Imidkohlenstoffatom und bei 5.04 ppm für die Wasserstoffatome der Methylengruppe. Die aromatischen Wasserstoffatome erzeugen Signale zwischen 6.26 und 7.53 ppm. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die jeweiligen Signale bei 152.3 und 54.0 ppm und für die aromatischen Kohlenstoffatome zwischen 128.8 und 133.2 ppm. Auch hier stimmen die Spektren mit denen der entsprechenden Rheniumverbindung überein. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 36.1 ppm, das im Vergleich zum Liganden  $\text{HL}^2$  um circa 50 ppm ins Tieffeld verschoben ist.<sup>[92]</sup> Im  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum ist ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von -1383 ppm ( $\nu_{1/2} = 1345$  Hz) zu beobachten.

Schließlich wurden beide Technetiumstartverbindungen mit dem *P,N,P*-Liganden  $\text{L}^3$  umgesetzt. Wie bereits mit den Liganden  $\text{HL}^1$  und  $\text{HL}^2$  beschrieben, wurde bei der Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit  $\text{L}^3$  und  $(\text{NBu}_4)[\text{PF}_6]$  in THF nach einstündigem Erhitzen am Rückfluss das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der entstandene braune Rückstand in MeOH aufgenommen. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels entstand ein Feststoff, der abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurde. Aus der Reaktion von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  mit  $\text{L}^3$  und  $(\text{NBu}_4)[\text{PF}_6]$  konnten aus MeOH durch langsames Verdunsten der Lösung rote Kristalle erhalten werden, die mit *n*-Hexan gewaschen wurden. Die Ausbeuten beider Reaktionen unterscheiden sich



nicht wesentlich (64 % ausgehend von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und 65 % ausgehend von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ ). Im IR-Spektrum des roten Komplexes sind die CO-Valenzschwingungen bei 1857, 1938 und  $2039\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegt ein Signal für das Wasserstoffatom am Imidkohlenstoffatom bei 8.39 ppm vor. Die Wasserstoffatome der Methylengruppe erzeugen ein Signal bei 4.39 ppm und die der Phenylringe Signale im Bereich von 6.36 bis 7.28 ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum befinden sich die Signale des Imidkohlenstoffatoms bei 162.0 ppm und die des Kohlenstoffatoms der Methylengruppe bei 52.9 ppm. Die aromatischen Kohlenstoffatome erzeugen Signale mit chemischen Verschiebungen zwischen 128.4 und 137.5 ppm. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei 31.5 und 37.2 ppm, die im erwarteten Bereich für koordinierte Phosphane liegen. Im  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum ist ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von -1534 ppm (t,  $J = 483.2\text{ Hz}$ ) zu sehen. Es löst eine  $^{31}\text{P}$ -Kopplung auf (Abb. 2.8).

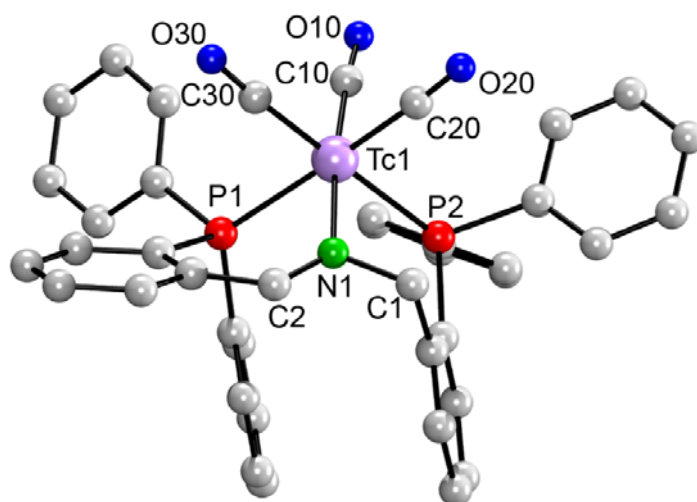


**Abb. 2.8:**  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^3)](\text{PF}_6)$  in  $\text{CDCl}_3$ .

Die roten, blockförmigen Kristalle waren für die Einkristallstrukturanalyse geeignet. Die Struktur des Kations  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^3)]^+$  ist in Abb. 2.9 zu sehen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.5 zusammengestellt.  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^3)](\text{PF}_6)$  kristallisiert zusammen mit einem halben Äquivalent  $(\text{NEt}_4)[\text{PF}_6]$  in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C}2/c$ . Die Schiffische Base  $\text{L}^3$  koordiniert tridentat über das Stickstoff- und die beiden Phosphoratome an das Technetiumatom.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Die Tc-C- und die C-O-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für Technetium(I)-Tricarbonylverbindungen. Die Bindungslänge Tc1-N1 beträgt 2.176(5) Å und entspricht der in dem entsprechenden Rheniumkomplex. Ebenso stimmen die Technetium-Phosphorbindungen von 2.453(2) Å und 2.472(2) Å mit den Werten in der analogen  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L}^3)]^+$ -Verbindung überein. Die C1-N1-Doppelbindung bleibt mit einem Bindungsabstand von 1.284(7) Å erhalten. Die Einfachbindung zwischen C2 und N1 weist eine Länge von 1.495(7) Å auf. Der Komplex ist einfach positiv geladen. Das Gegenion ist  $\text{PF}_6^-$ .



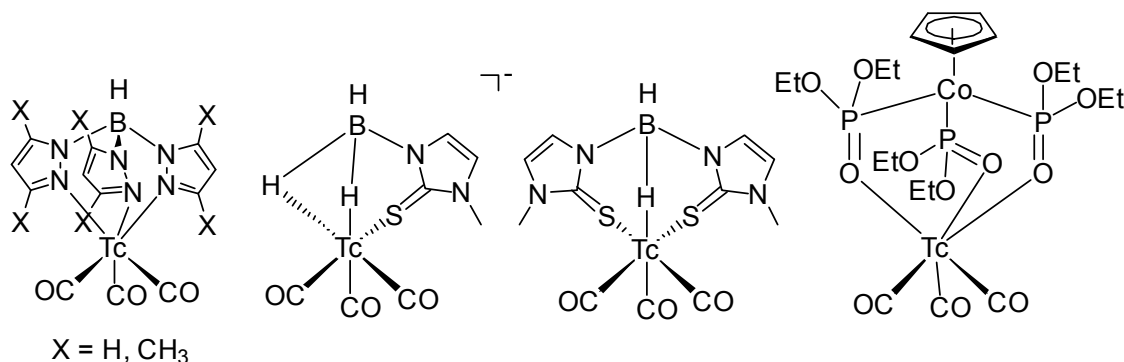
**Abb. 2.9:** Struktur des Kations  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^3)]^+$ . Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^3)](\text{PF}_6) \cdot 0.5 (\text{NEt}_4)[\text{PF}_6]$

<b>Bindungslängen</b>					
Tc1-C10	1.923(7)	C20-O20	1.121(6)	Tc1-P2	2.472(2)
Tc1-C20	1.992(6)	C30-O30	1.125(7)	N1-C1	1.284(7)
Tc1-C30	1.965(7)	Tc1-N1	2.176(5)	N1-C2	1.495(7)
C10-O10	1.135(7)	Tc1-P1	2.453(2)		
<b>Bindungswinkel</b>					
N1-Tc1-P1	85.70(1)	C10-Tc1-P1	88.79(2)	C30-Tc1-P2	169.92(2)
N1-Tc1-P2	82.21(1)	C20-Tc1-P1	176.18(2)	C10-Tc1-C20	93.7(2)
C10-Tc1-N1	174.27(2)	C30-Tc1-P1	89.56(2)	C10-Tc1-C30	87.6(3)
C20-Tc1-N1	91.7(2)	C10-Tc1-P2	100.05(7)	C30-Tc1-C20	87.7(2)
C30-Tc1-N1	90.8(2)	C20-Tc1-P2	85.31(2)	C1-N1-C2	115.2(5)
P1-Tc1-P2	97.11(5)				

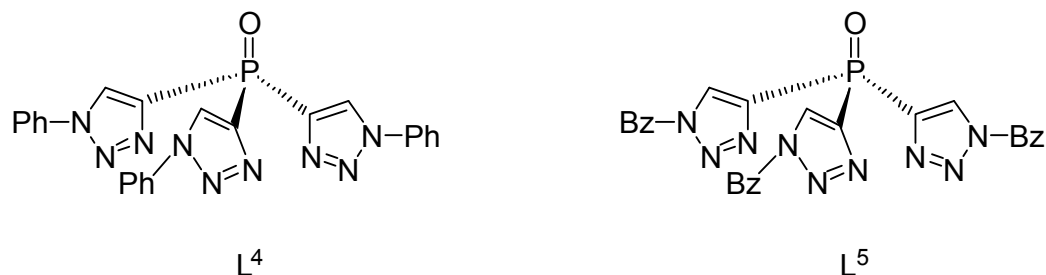
### 2.3.1.2 Komplexe mit Tris(triazol)phosphanoxiden

Als zwei weitere potentiell dreizählige Liganden wurden zwei Skorpionatliganden ausgewählt. Vertreter dieser Ligandenklasse sind heute omnipräsent in der Koordinationschemie und der homogenen Katalyse.<sup>[93]</sup> Bisher sind nur wenige Technetium(I)-Tricarbonylkomplexe mit solchen Ligandensystemen bekannt (Abb. 2.10).<sup>[69,94–96]</sup>



**Abb. 2.10:** Einige bekannte Tricarbonylverbindungen von <sup>99</sup>Tc mit Skorpionatliganden.<sup>[69,94–96]</sup>

Bei den im Weiteren verwendeten Liganden handelt es sich um die phosphanoxid-zentrierten Verbindungen Tris(1-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)phosphanoxid, L<sup>4</sup>, und Tris(1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)phosphanoxid, L<sup>5</sup>, (Abb. 2.11).

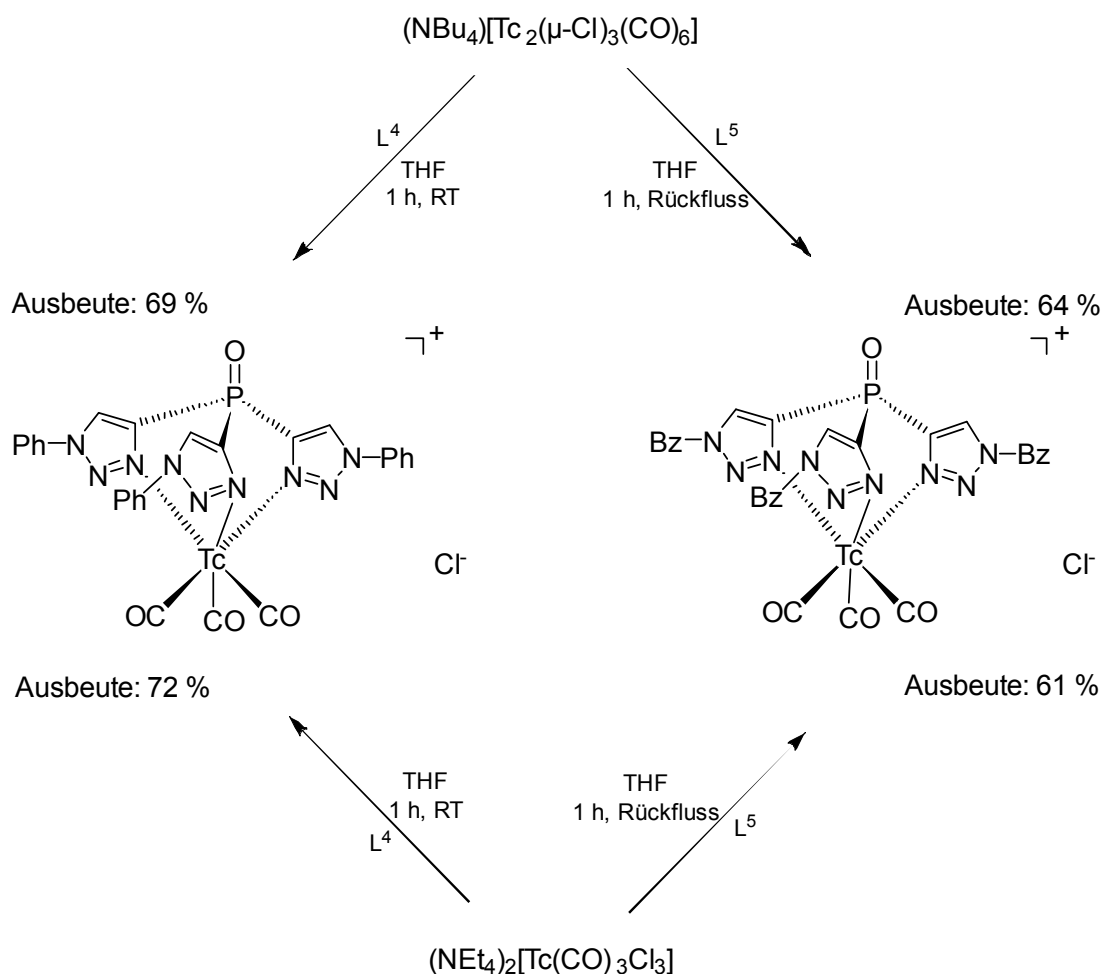


**Abb. 2.11:** Übersicht der verwendeten Triazolphosphanoxide.

Im Vergleich zu Tris(1-pyrazolyl)borat (Bpz<sub>3</sub><sup>-</sup>) sind in den Liganden L<sup>4</sup> und L<sup>5</sup> neben der Substitution der anionischen Boreinheit durch eine neutrale Phosphanoxideneinheit auch die Pyrazolringe durch Triazolringe ausgetauscht. Die Liganden sind in der Lage, tridentat über die Stickstoffatome der drei Triazolringe an ein Metallzentrum zu koordinieren. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion von L<sup>4</sup> mit RhCl<sub>3</sub> unter Bildung des Neutralkomplexes [Rh(L<sup>4</sup>)Cl<sub>3</sub>].<sup>[93]</sup> Zudem sind zahlreiche Beispiele mit Kupfer und Platin als Zentralatom zu finden.<sup>[67,97,98]</sup> Die Phosphanoxideneinheit nimmt in

## 2 Ergebnisse und Diskussion

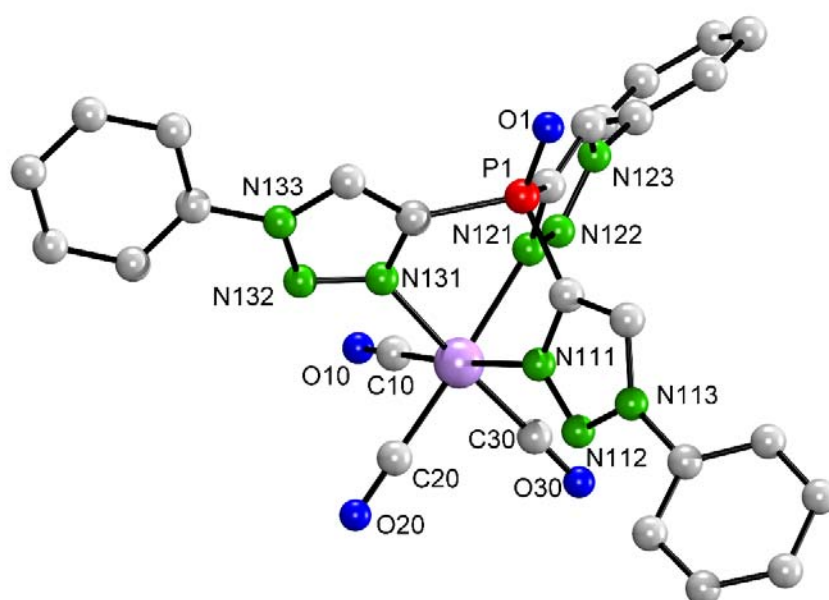
solchen Liganden üblicherweise nicht an der Koordination der Metallionen teil. Liganden dieses Typs lassen sich nach der Syntheseroute von Lammertsma *et al.* über eine kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition darstellen.<sup>[67,93,99,100]</sup> In weiteren Schritten hin zu einer potentiellen Anwendung in der Radiopharmazie, sollte es möglich sein, die Phosphanoxide zu den entsprechenden Phosphanen zu reduzieren, um sie anschließend über eine Staudingerreaktion an Biomoleküle zu koppeln.



**Schema 2.7:** Synthesen von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]\text{Cl}$  und  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^5)]\text{Cl}$ .

Die Reaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  bzw.  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  mit  $\text{L}^4$  wurden in THF durchgeführt (Schema 2.7). Nach einstündigem Rühren der jeweiligen Reaktionsgemische bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel vollständig am Vakuum entfernt und der entstandene Rückstand in einem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ -Gemisch (1:1) aufgenommen. Durch langsames Verdampfen der Lösung entstand ein gelber Feststoff, der abfiltriert und mit MeOH gewaschen wurde. Die erzielten Ausbeuten sind für beide Ausgangsverbindungen ca. 70%. Das IR-Spektrum von

$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]\text{Cl}$  zeigt die Banden der CO-Streckschwingungen bei 1914, 1944 und 2041  $\text{cm}^{-1}$ . Die  $\nu_{\text{P=O}}$ -Bande ist bei 1233  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erzeugen die Wasserstoffatome der Triazolringe ein Signal bei 8.89 ppm. Die Signale der Wasserstoffatome der Phenylringe sind im Bereich von 7.25 bis 7.77 ppm zu finden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -5.4 ppm. Hierbei ist es nur minimal im Vergleich zum unkoordinierten Liganden (-5.7 ppm) verschoben. Im  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -1050 ppm ( $\nu_{1/2} = 1680$  Hz) zu sehen. Durch langsames Verdampfen eines  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ -Gemisches (1:1) der Substanz wurden gelbe, blockförmige Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten. Die Struktur des  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]^+$ -Kations ist in Abb. 2.12 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.6 zusammen mit den Werten für  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^5)]^+$  enthalten.



**Abb. 2.12:** Struktur des Kations  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]^+$ . Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]\text{Cl}$  kristallisiert zusammen mit schlecht lokalisiertem Lösungsmittel ( $\text{H}_2\text{O}$ ) tetragonal in der Raumgruppe  $I4_1cd$ . Das Technetiumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Neben seinen drei facial gebundenen Carbonylliganden koordiniert das Technetiumatom dreifach über jeweils ein Stickstoffatom der Triazolringe an den Liganden  $\text{L}^4$ . Die Technetium-Kohlenstoff-Bindungslängen von rund 1.91 Å und die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungslängen mit durchschnittlich 1.14 Å liegen im erwarteten Bereich für Technetium(I)-Tricarbonylverbindungen. Die Technetium-

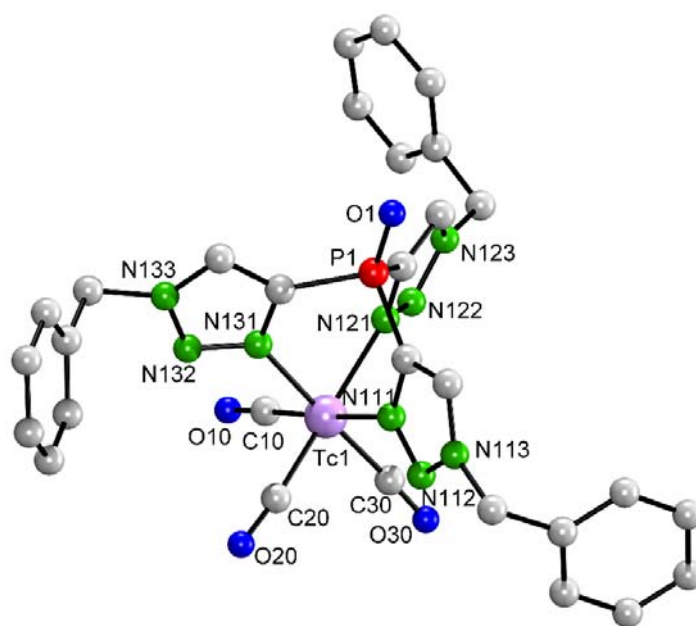
## 2 Ergebnisse und Diskussion

tium-Stickstoff-Bindungen zwischen 2.179(4) Å und 2.194(4) Å sind gegenüber der vergleichbaren Struktur [Tc(CO)<sub>3</sub>(Bpz<sub>3</sub>)] (2.12(1) Å) deutlich länger.<sup>[69]</sup> Die Stickstoffatome in den Triazolringen behalten ihren aromatischen Charakter mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungsabständen von rund 1.32 Å bei und auch die Phosphor-Sauerstoff-Bindung bleibt mit 1.459(3) Å erhalten.

Tabelle 2.6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>4</sup>)]Cl und [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>5</sup>)]Cl

	[Tc(CO) <sub>3</sub> (L <sup>4</sup> )]Cl	[Tc(CO) <sub>3</sub> (L <sup>5</sup> )]Cl
<b>Bindungslängen</b>		
Tc1-C10	1.923(5)	1.899(9)
Tc1-C20	1.921(5)	1.937(4)
Tc1-C30	1.903(5)	1.922(5)
C10-O10	1.138(6)	1.129(9)
C20-O20	1.138(6)	1.140(5)
C30-O30	1.146(6)	1.134(6)
Tc1-N111	2.179(4)	2.185(3)
Tc1-N121	2.188(4)	2.169(3)
Tc1-N131	2.194(4)	2.175(3)
P1-O1	1.459(3)	1.469(3)
<b>Bindungswinkel</b>		
C10-Tc1-N111	174.7(2)	168.4(5)
C20-Tc1-N111	96.2(2)	95.41(1)
C30-Tc1-N111	92.3(2)	94.88(2)
C10-Tc1-N121	91.3(2)	89.8(6)
C20-Tc1-N121	175.3(2)	177.45(2)
C30-Tc1-N121	94.8(2)	92.72(2)
C10-Tc1-N131	94.2(2)	86.2(4)
C20-Tc1-N131	90.8(2)	93.35(2)
C30-Tc1-N131	176.7(2)	176.73(2)
C10-Tc1-C20	88.9(3)	90.2(6)
C30-Tc1-C10	89.0(3)	95.0(4)
C30-Tc1-C20	89.9(3)	89.71(2)
N111-Tc1-N121	83.43(2)	83.61(1)
N111-Tc1-N131	84.39(2)	83.67(1)
N121-Tc1- N131	84.54(2)	84.21(1)

Im Vergleich zum Liganden  $L^4$  besitzt  $L^5$  zusätzliche Methylengruppen zwischen den Phenylgruppen und den Triazolringen. Das ergibt eine größere Flexibilität des Liganden  $L^5$  gegenüber  $L^4$ . Auch hier wurden jeweils beide Technetiumcarbonylstartverbindungen mit  $L^5$  in siedendem THF umgesetzt (Schema 2.7). Anschließend wurden die Reaktionsgemische auf Raumtemperatur abgekühlt und das Volumen der Lösung reduziert. Nach Zugabe von *n*-Hexan wurde durch langsames Abdampfen des THF/*n*-Hexan-Gemisches (1:1) ein gelber Feststoff erhalten. Er wurde abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Die Ausbeuten liegen bei beiden Reaktionen bei ca. 60 %. Das IR-Spektrum des Produktes zeigt drei starke  $\nu_{CO}$ -Banden bei 1925, 1954 und 2050  $\text{cm}^{-1}$  und die  $\nu_{P=O}$ -Bande bei 1240  $\text{cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal für die Wasserstoffatome der Triazolringe bei 8.20 ppm. Die Signale der Phenylwasserstoffatome sind im Bereich von 7.29 bis 7.77 ppm vorzufinden. Die Wasserstoffatome der Methylengruppe erzeugen ein Signal bei 5.56 ppm. Das Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum hat sich von -5.2 ppm ( $L^5$ ) nach -9.5 ppm verschoben und das  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -1023 ppm ( $\nu_{1/2} = 520$  Hz). Der gelbe Feststoff wurde aus einem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ -Gemisch (1:1) umkristallisiert und durch Abdampfen des Lösungsmittelgemisches wurden gelbe Einkristalle von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(L^5)]\text{Cl}$  erhalten. Sie waren für die Einkristallstrukturanalyse geeignet. Die Struktur des  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(L^5)]^+$ -Kations ist in Abb. 2.13 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 2.6 mit den Werten von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(L^4)]^+$  verglichen.



**Abb. 2.13:** Struktur des Kations  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(L^5)]^+$ . Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^5)]\text{Cl} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$ .  $\text{L}^5$  koordiniert analog zum Liganden  $\text{L}^4$  tridentat über drei Stickstoffatome an das Technetiumatom. Die drei verbleibenden Koordinationsstellen des Technetiums sind durch drei facial gebundene Carbonylliganden besetzt. Die Bindungslängen entsprechen alle der bereits diskutierten Verbindung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]\text{Cl}$ . Die zusätzliche Methylengruppe zwischen dem Phenylring und dem verbrückenden Stickstoffatom des Triazolringes und die daraus erhöhte Flexibilität spielt keine Rolle für den Koordinationsmodus und die Bindungssituation am Metallion.

### 2.3.2 Reaktionen mit einzähnigen Liganden

Wie Komplexreaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  oder  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  mit einzähnigen Liganden verlaufen können, wurde bereits aus den Beispielen aus Kapitel 2.2.2 deutlich. Verliefen einfache Reaktionen mit Lösungsmitteln wie Wasser oder THF quantitativ und unter Bildung nur eines Produktes, waren analoge Umsetzungen mit Methanol, DMSO oder DMF weniger eindeutig und Produktgemische unterschiedlicher Zusammensetzung wurden mit Hilfe der  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

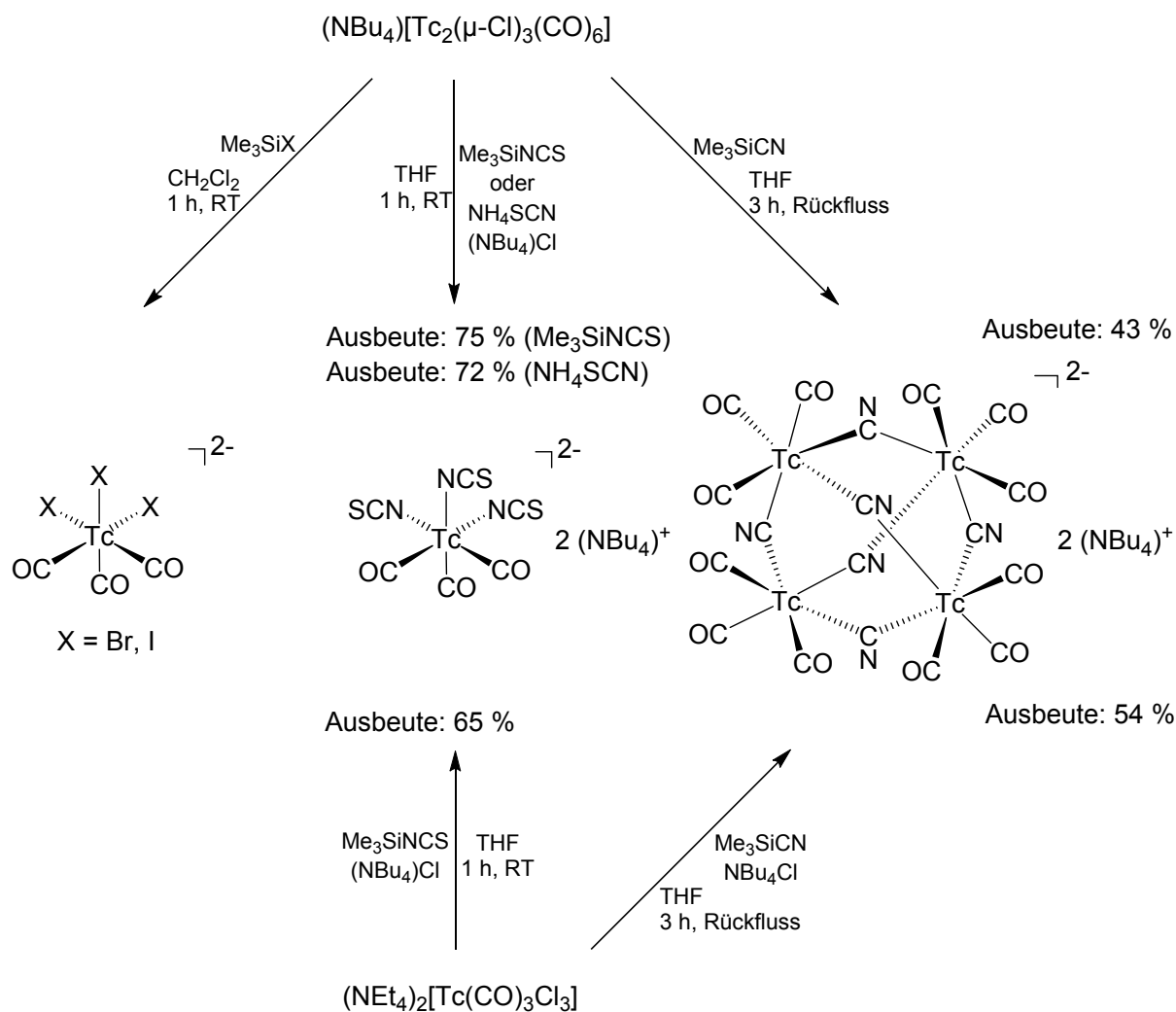
Mit Blick darauf, dass bei Reaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit Chelatliganden die (zusätzliche) Koordination von einzähnigen Liganden nie vollständig ausgeschlossen werden kann,<sup>[35,75,76,89,101–103]</sup> wurden einige Versuche mit einzähnigen Liganden durchgeführt. Dazu wurde  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit den Halogeniden  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  und den Pseudohalogeniden  $\text{CN}^-$  und  $\text{SCN}^-$ , aber auch mit Triphenylphosphan ( $\text{PPh}_3$ ), Dimethylphenylphosphan ( $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ) und Pyridin ( $\text{py}$ ) umgesetzt.

#### 2.3.2.1 Reaktionen mit Trimethylsilylhalogeniden und -pseudohalogeniden

Gebräuchliche Reagenzien zum Austausch von Chloridoliganden sind entsprechende Trimethylsilylverbindungen  $\text{Me}_3\text{SiX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$ ). Die Ergebnisse solcher Reaktionen mit  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  sind in Schema 2.8 zusammengestellt. Die Bildung des stabilen und flüchtigen  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ist die Triebkraft solcher Reaktionen.

Nach einstündigem Rühren von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit drei Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  oder  $\text{Me}_3\text{SiI}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren aufgenommen (Abb. 2.14). Sie belegen jeweils die Bildung einheitlicher Produkte, die sich von der Startverbindung unterscheiden.



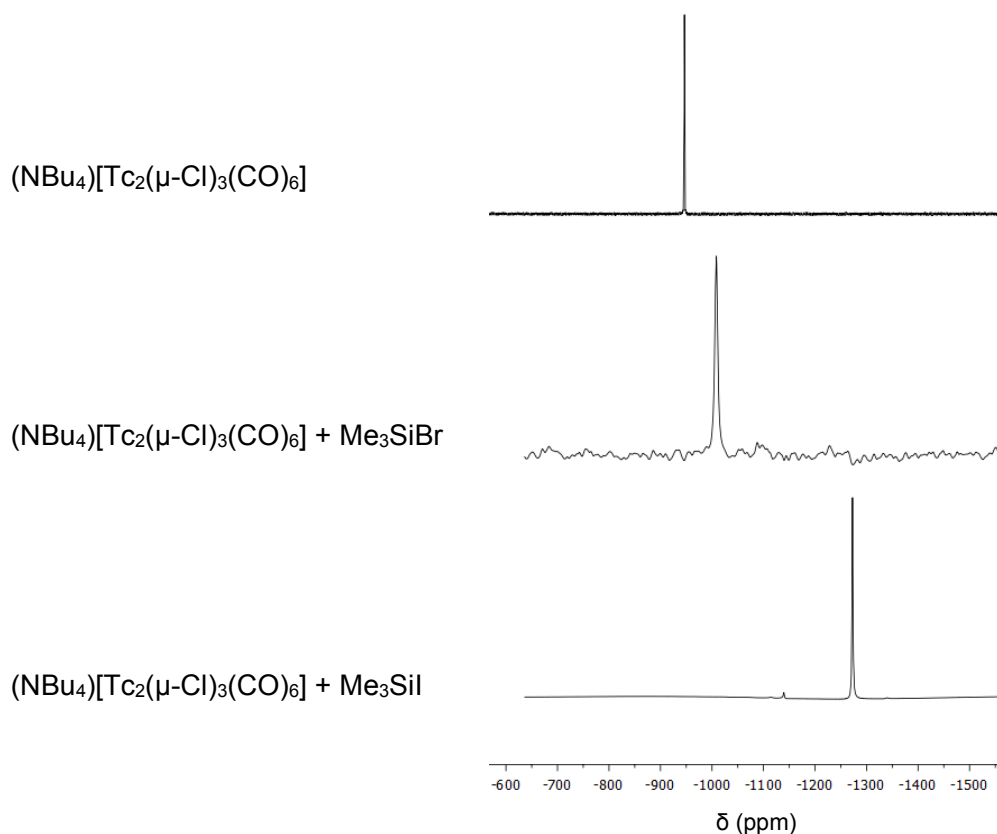


**Schema 2.8:** Reaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$ ) und  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Die Reaktion mit dem Bromid zeigt die Bildung einer Verbindung mit einem einheitlichen  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $-1007$  ppm ( $\nu_{1/2} = 80$  Hz). Die entsprechende Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiI}$  erzeugt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $-1272$  ppm ( $\nu_{1/2} = 189$  Hz). Beides weist auf die Bildung von einheitlichen Substanzen hin. Die Signale sind im Vergleich zur Chloridverbindung  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit einer chemischen Verschiebung von  $-947$  ppm ( $\nu_{1/2} = 31$  Hz) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ins Hochfeld verschoben. Die genaue Zuordnung der vorliegenden Verbindungen ( $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{X}_3]^{2-}$ -Monomer oder  $[\text{Tc}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})_3]$ -Dimer) lässt sich aus den  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-spektroskopischen Ergebnissen allein nicht ableiten. Hierbei sei auch nochmals auf die in Kapitel 2.2.3 bereits angesprochene exakt gleiche chemische Verschiebung von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verwiesen.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Die für die Produkte aus  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  und  $\text{Me}_3\text{SiI}$  gemessenen chemischen Verschiebungen stimmen allerdings mit den  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Signalen überein, die von N. I. Gorshkov *et al.* für  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{X}_3]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) publiziert wurden.<sup>[104]</sup>

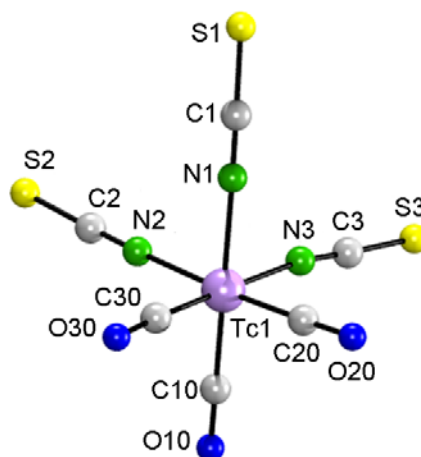


**Abb. 2.14:**  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und dessen Reaktionsprodukten mit  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  und  $\text{Me}_3\text{SiI}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

In einer weiteren Reaktion wurde  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiNCS}$  umgesetzt. Zum Vergleich wurde  $\text{NH}_4\text{SCN}$  als  $\text{NCS}^-$ -Quelle eingesetzt und die Reaktion von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiNCS}$  untersucht (Schema 2.8). Die Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit einem Überschuss an  $\text{Me}_3\text{SiNCS}$  in THF und anschließender Zugabe von  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  führt zu einer roten Reaktionslösung, aus der während des Verdampfens des Lösungsmittels ein roter Feststoff ausfällt. Identische Produkte entstehen bei den Reaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$  und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiNCS}$ . In allen Fällen wurde  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  als Quelle für die  $\text{NBu}_4^+$ -Ionen zugegeben. Die jeweiligen Feststoffe wurden als  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$  identifiziert. Die Ausbeuten der drei Reaktionen unterscheiden sich nicht signifikant und liegen im Bereich von 65 % bis 75 %. Das IR-Spektrum von  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$  zeigt starke Absorptionsbanden

bei 1913 und 2025 für die CO-Valenzschwingungen und bei 2058 und 2100  $\text{cm}^{-1}$  für die CN-Streckschwingungen. Die Zuordnung der Banden basiert auf DFT-Rechnungen von Max Roca Junger aus der AG Abram und dem Vergleich mit Daten bekannter Technetiumisothiocyanatverbindungen. Mit Technetium in der Oxidationsstufe +I ist bisher nur ein  $\text{SCN}^-$ -Komplex strukturell untersucht worden:  $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SCN})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ . In ihm liegt jedoch eine Tc-S-Koordination vor. Die Lage der  $\nu_{\text{CN}}$ -Bande ist bei 2106  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. In den Technetium(II)-Verbindungen  $(\text{AsPh}_4)[\text{Tc}(\text{NS})(\text{NCS})_4]$  und  $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Tc}(\text{NO})(\text{NCS})_5]$  sind die CN-Valenzschwingungen bei 2050 und 2105  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 2058 und 2110  $\text{cm}^{-1}$  beschrieben und stimmen sehr gut mit denen von  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$  überein.<sup>[105,106]</sup> Bei Verbindungen mit Technetium in höheren Oxidationsstufen wie  $(\text{NBu}_4)_3[\text{Tc}(\text{NCS})_6]$  und  $[\text{TcN}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]$  werden die entsprechenden Banden bei 2064 und 2100  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 2060 und 2092  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.<sup>[107,108]</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$  liefern die zu erwartenden Signale des Tetra-butylammoniumkations. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist zudem ein Signal für die Kohlenstoffatome der Isothiocyanatliganden bei 111.7 ppm zu sehen. Im  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -1246 ppm ( $\nu_{1/2} = 300$  Hz) zu beobachten.

Die entstandenen roten Kristalle waren für die Einkristallstrukturanalyse geeignet. Die Struktur des  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]^{2-}$ -Anions ist in Abb. 2.15 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.7 zusammengestellt.



**Abb. 2.15:** Struktur des Anions  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]^{2-}$ .

$(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$ . Das Technetiumatom hat eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie. Neben den drei facial angeordneten Carbonylgruppen sind die verbleibenden drei Koordinationsstellen von drei  $\text{NCS}^-$ -Einheiten besetzt, wobei jeweils die Stickstoffatome an das Technetiumatom koordiniert sind. Das ist die bevorzugte

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Koordination von SCN<sup>-</sup>-Liganden an das Technetiumatom. In nahezu allen bekannten und strukturell untersuchten Tc-Komplexen mit diesen Liganden ([Tc(NS)(NCS)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Tc(NO)(NCS)<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>, [Tc(NCS)<sub>2</sub>(diphos)<sub>2</sub>], [Tc(NCS)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [Tc(NCS)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [TcO(NCS)(CN)<sub>4</sub>] und [TcN(NCS)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>[105–112]</sup>) wird eine Bindung über die Stickstoffatome realisiert. Bisher ist nur eine einzige Technetiumverbindung bekannt, in der die NCS<sup>-</sup>-Gruppe über das Schwefelatom an das Technetium koordiniert, [Tc(NO)(SCN)(Cp)(PPh<sub>3</sub>)].<sup>[113]</sup> Der Technetium-Schwefel-Bindungsabstand beträgt dort 2.469(2) Å.

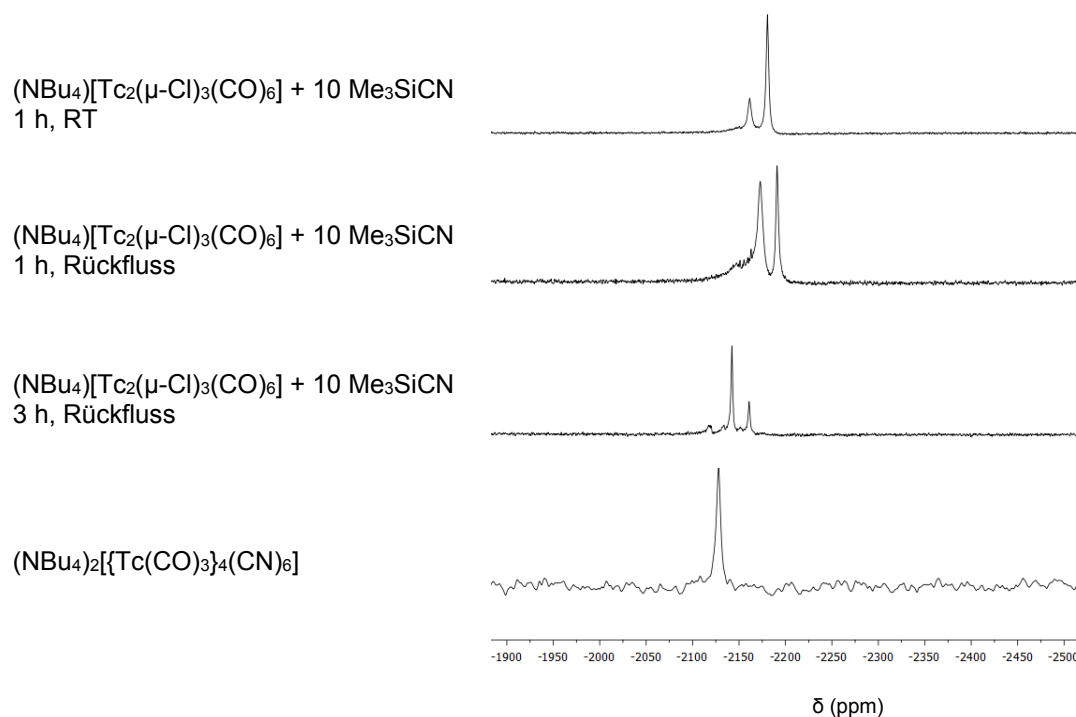
Tabelle 2.7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Tc(CO)<sub>3</sub>(NCS)<sub>3</sub>]

<b>Bindungslängen</b>					
Tc1-C10	1.904(4)	C30-O30	1.145(5)	N2-C2	1.158(5)
Tc1-C20	1.907(4)	Tc1-N1	2.148(3)	C2-S2	1.642(4)
Tc1-C30	1.916(4)	N1-C1	1.154(4)	Tc1-N3	2.143(3)
C10-O10	1.148(5)	C1-S1	1.642(4)	N3-C3	1.159(5)
C20-O20	1.144(5)	Tc1-N2	2.138(3)	C3-S3	1.644(4)
<b>Bindungswinkel</b>					
Tc1-C10-O10	177.4(3)	N3-Tc1-N1	85.07(1)	C30-Tc1-N2	92.78(2)
Tc1-C20-O20	178.4(4)	N2-Tc1-N3	84.70(1)	C10-Tc1-N3	95.7(1)
Tc1-C30-O30	179.5(4)	C10-Tc1-N1	179.11(1)	C20-Tc1-N3	92.82(1)
N1-C1-S1	178.1(3)	C20-Tc1-N1	89.70(1)	C30-Tc1-N3	176.16(1)
N2-C2-S2	178.9(3)	C30-Tc1-N1	91.96(1)	C10-Tc1-C20	89.82(2)
N3-C3-S3	179.6(3)	C10-Tc1-N2	92.63(2)	C10-Tc1-C30	87.29(2)
N2-Tc1-N1	87.89(1)	C20-Tc1-N2	176.68(2)	C20-Tc1-C30	89.59(2)

Die NCS<sup>-</sup>-Gruppen des hier diskutierten Komplexes [Tc(CO)<sub>3</sub>(NCS)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> sind mit Winkeln von 178.1(3)° bis 179.6(3)° linear. Die Tc-N-Bindungslängen betragen rund 2.14 Å und sind im Vergleich zu anderen Tc-NCS-Verbindungen (von 1.991(6) Å bis 2.162(9) Å) relativ groß. In der Technetium(III)-Verbindung [TcCl<sub>2</sub>(NCS)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] beispielsweise beträgt der Tc-N-Abstand 2.104(3) Å.<sup>[114]</sup> In den Technetium(IV)- bzw. Technetium(V)-Komplexen [Tc(NCS)<sub>4</sub>(P<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [TcN(NCS)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)] sind Tc-N-Bindungslängen von 1.991(6) Å und 2.003(6) Å bzw. 2.045(4) Å und 2.068(3) Å beschrieben.<sup>[108,115]</sup> Im Vergleich dazu verkürzen sich die C-S-Bindungsabstände mit wachsender Oxidationsstufe des Metalls. In der hier vorgestellten Verbindung [Tc(CO)<sub>3</sub>(NCS)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> liegen diese bei rund 1.643 Å, in [TcCl<sub>2</sub>(NCS)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] bei 1.624(4) Å und

bei  $[\text{Tc}(\text{NCS})_6]^{2-}$  nur noch bei 1.57(1) bzw. 1.55(2) Å<sup>[107,112,114]</sup>. Die Abstände zwischen den Stickstoff- und den Kohlenstoffatomen liegen bei rund 1.15 Å und entsprechen den Werten vergleichbarer Verbindungen.<sup>[108,114,115]</sup> Vergleicht man die Werte von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]^{2-}$  mit denen der analogen Rheniumverbindung  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$ , so stimmen diese weitestgehend überein.<sup>[116]</sup>

Ein überraschendes Ergebnis wurde bei den Reaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  oder  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  erhalten. Anders als bei der in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Umsetzung von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit  $\text{KCN}$  entsteht bei den Reaktionen nicht ausschließlich  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ . Bei einer schrittweisen Verfolgung der Umsetzung von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  in THF mittels  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektroskopie wird klar, dass  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$  zwar in einem ersten Schritt gebildet wird, dann aber unter Ausbildung mehrkerniger Spezies weiterreagiert. Die Spektren einer solchen Reaktionsfolge sind in Abb. 2.16. gezeigt. Die chemischen Verschiebungen der beobachteten Spezies sind in Tabelle 2.8 nochmals separat zusammengestellt.



**Abb. 2.16:**  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen der Umsetzungen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  in THF und  $(\text{NBu}_4)_2\{[\text{Tc}(\text{CO})_3]_4(\text{CN})_6\}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.8: Chemische Verschiebungen  $\delta$  [ppm] und Halbwertsbreiten  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz]

Bedingungen	$\delta$	$\Delta\nu_{1/2}$	Lösungsmittel
(NBu <sub>4</sub> )[Tc <sub>2</sub> ( $\mu$ -Cl) <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> ] + 10 Me <sub>3</sub> SiCN, 1 h, RT	-2172, -2190	647, 323	THF
(NBu <sub>4</sub> )[Tc <sub>2</sub> ( $\mu$ -Cl) <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> ] + 10 Me <sub>3</sub> SiCN, 1 h, Rückfluss	-2161, -2183	422, 294	THF
(NBu <sub>4</sub> )[Tc <sub>2</sub> ( $\mu$ -Cl) <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> ] + 10 Me <sub>3</sub> SiCN, 3 h, Rückfluss	-2141, -2162	223, 198	THF
(NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [{Tc(CO) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> (CN) <sub>6</sub> ]	-2128	64	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

Nach einstündigem Rühren des Reaktionsgemischs in THF zeigt das <sup>99</sup>Tc-NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von -2172 und -2190 ppm. Das Signal bei -2190 ppm entspricht [Tc(CO)<sub>3</sub>(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, dessen Signal in CD<sub>3</sub>OD bei -2199 ppm angegeben wird.<sup>[71]</sup> Nach einstündigem Erhitzen am Rückfluss haben sich die Intensitäten dieser Signale verändert und sich ihre Lage leicht verschoben (-2161 und -2183 ppm). Nach weiterem zweistündigem Erhitzen am Rückfluss wurde neben dem Signal bei -2162 ppm ein neues Signal bei -2141 ppm sichtbar. Danach wurde das Lösungsmittel am Vakuum vollständig entfernt und der dunkelbraune Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mit *n*-Hexan versetzt. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels konnte mit einer Ausbeute von 43 % ein farbloser Feststoff erhalten werden, der abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurde. Das <sup>99</sup>Tc-NMR-Signal dieser kristallinen Verbindung ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -2128 ppm. Die Reaktion von (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Tc(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] mit Me<sub>3</sub>SiCN und (NBu<sub>4</sub>)Cl führte mit einer Ausbeute von 54 % zum identischen Produkt. Es konnte kristallographisch als (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[{Tc(CO)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(CN)<sub>6</sub>] identifiziert werden. Vorstellbare Zwischenprodukte, die den Signalen bei -2161/-2162 bzw. -2172 ppm zuzuordnen sind, wären neben einer dimeren Verbindung wie beispielsweise [Tc<sub>2</sub>( $\mu$ -CN)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> auch trimere Clusterverbindungen, in denen drei Technetiumtricarbonyleinheiten über Cyanidoliganden verbrückt sind.

Im IR-Spektrum des vierkernigen Komplexes sind die CO-Valenzschwingungen bei 1929 und 2019 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Die Absorptionsbande der CN-Valenzschwingungen liegt bei 2058 cm<sup>-1</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind die entsprechenden Signale des NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kations zu sehen, worauf hier jedoch nicht im Detail eingegangen wird. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt zudem ein Signal für die Kohlenstoffatome der Cyanidoliganden bei 162.4 ppm. Das <sup>99</sup>Tc-NMR-Spektrum zeigt, wie bereits erwähnt, ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -2128 ppm ( $\nu_{1/2}$  = 64 Hz). Die Struktur des [{Tc(CO)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anions ist in Abb. 2.17 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.9 zusammengestellt.

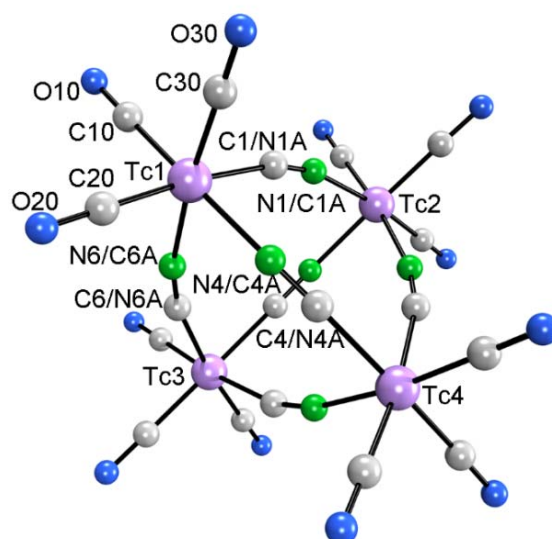


Abb. 2.17: Struktur des Anions  $[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]^{2-}$ .

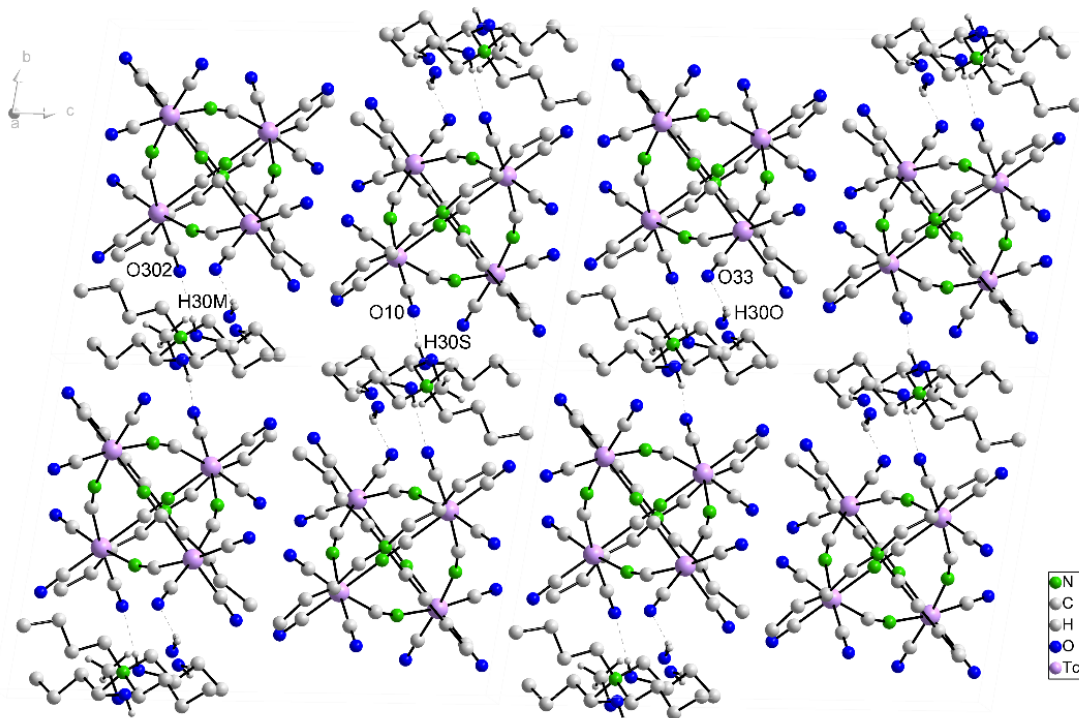
Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]$

Bindungslängen					
Tc1-C10	1.933(3)	C30-O30	1.143(3)	C1/N1A-N1/C1A	1.148(3)
Tc1-C20	1.931(2)	Tc1-C1/N1A	2.143(2)	C4/N4A-N4/C4A	1.145(3)
Tc1-C30	1.932(2)	Tc1-N4/C4A	2.143(2)	C6/N6A-N6/C6A	1.143(3)
C10-O10	1.141(3)	Tc1-N6/C6A	2.141(2)		
C20-O20	1.144(3)	Tc2-N1/C1A	2.139(2)		
Bindungswinkel					
Tc1-C10-O10	179.4(2)	C30-Tc1-C10	92.17(1)	C20-Tc1-N6/C6A	93.56(9)
Tc1-C20-O20	178.6(2)	C20-Tc1-C30	90.51(9)	C30-Tc1-C1/N1A	93.36(9)
Tc1-C30-O30	178.9(2)	C10-Tc1-C1/N1A	93.53(9)	C30-Tc1-N4/C4A	92.06(9)
Tc1-C1/N1A-N1/C1A	165.00(2)	C10-Tc1-N4/C4A	174.41(9)	C30-Tc1-N6/C6A	173.28(9)
Tc1-N4/C4A-C4/N4A	165.17(2)	C10-Tc1-N6/C6A	93.10(9)	C1/N1A-Tc1-N4/C4A	82.58(8)
Tc1-N6/C6A-C6/N6A	166.17(2)	C20-Tc1-C1/N1A	173.94(9)	N6/C6A-Tc1-C1/N1A	82.16(8)
C20-Tc1-C10	90.97(1)	C20-Tc1-N4/C4A	92.63(9)	N4/C4A-Tc1-N6/C6A	82.42(8)

$(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Kristallstruktur sind vier Technetiumtricarbylonenheiten vorhanden. In diesen liegen die Technetiumatome verzerrt oktaedrisch vor. Die verbleibenden drei Koordinationsstellen sind durch Cyanidoliganden besetzt,

## 2 Ergebnisse und Diskussion

durch die die jeweiligen Technetiumatome mit den anderen drei Technetiumatomen verbrückt sind. Eine Unterscheidung der jeweiligen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen der Cyanidoliganden ist kristallographisch nicht möglich. Daher wurden die entsprechenden Atome jeweils zur Hälfte als Kohlenstoff- und zur Hälfte als Stickstoffatome verfeinert. Die Tc-C(O)- und C-O-Bindungslängen bzw. -winkel liegen mit rund 1.93 Å und 1.14 Å bzw. 179 ° im typischen Bereich für Technetiumtricarbonylverbindungen.<sup>[35,69–71]</sup> Die Bindungslänge der Tc-C/N-Bindungen liegen einheitlich bei rund 2.14 Å. Die durchschnittlichen C-N-Abstände in der tetrameren Verbindung mit 1.144 Å sind etwas kleiner als im monomeren  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$ -Komplex.<sup>[71]</sup> Die Tc-C/NA-N/CA-Winkel betragen rund 166 °. In der Kristallstruktur bilden die  $[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]^{2-}$ -Anionen eine Kolumnarstruktur entlang der kristallographischen c-Achse (Abb. 2.18). Die Ketten sind in allen Raumrichtungen von  $\text{NBu}_4^+$ -Kationen und fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle umgeben. Zusätzlich bestehen Wasserstoffbrücken zwischen den Lösungsmittelmolekülen Methanol und Wasser mit jeweils einer Carbonylgruppe der vier Tricarbonyltechnetiumeinheiten (Tab. 2.10). Es existieren keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Clusterstrukturen. Zwei benachbarte Anionen sind jeweils gestaffelt zueinander angeordnet.



**Abb. 2.18:** Struktur von  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6] \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  im Kristallgitter. Die Wasserstoffatome der  $\text{NBu}_4^+$ -Kationen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

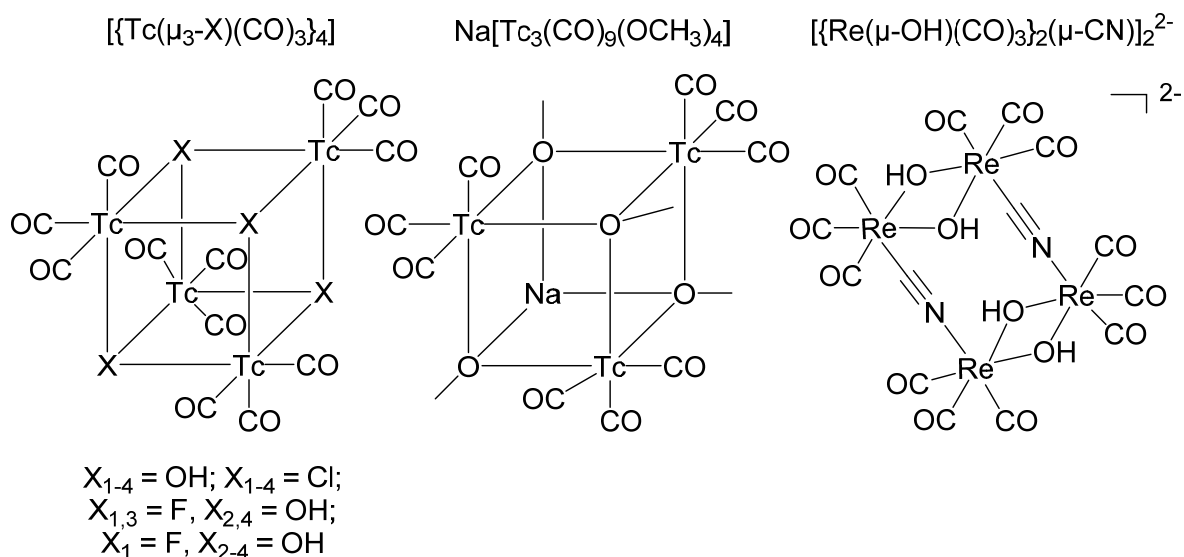


Tabelle 2.10: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$ 

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(302)-H(300)...O(33) <sup>i</sup>	0.86	2.42	3.224(6)	155.8
O(301)-H(30M)...O(32) <sup>ii</sup>	0.83	2.49	3.32(2)	178.4
O(304)-H(30S)...O(10) <sup>iii</sup>	0.87	1.82	2.65(2)	160.1

(i)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x+1, -y, -z+1$

Bisher sind noch keine tetrameren Technetiumtricarbonylverbindungen mit dem beschriebenen Strukturmuster bekannt. Es existieren lediglich verwandte drei- und vierkernige, hydroxido-, halogenido- oder alkoholatoverbrückte Clusterverbindungen mit Heterocubanstruktur wie  $[\{\text{Tc}(\mu_3\text{-X})(\text{CO})_3\}_4]$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{OH}$  oder  $\text{Na}[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]$ .<sup>[117–121]</sup> Eine ähnliche tetramere Verbindung des Rheniums mit Cyanido- und Hydroxidoliganden ist  $(\text{NEt}_4)_2[\{\text{Re}(\mu\text{-OH})(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-CN})_2]$ .<sup>[71]</sup> Abb. 2.19 zeigt die Strukturen dieser Derivate. Die Hydroxido- bzw. Alkoholatobridgen entstehen in der Regel, wenn die Reaktionslösungen von typischen Tricarbonyltechnetium- oder auch -rhenium-Startverbindungen zunehmend basisch gemacht werden. Das gilt auch für den Cyanidocluster  $(\text{NEt}_4)_2[\{\text{Re}(\mu\text{-OH})(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-CN})_2]$ .<sup>[71]</sup>



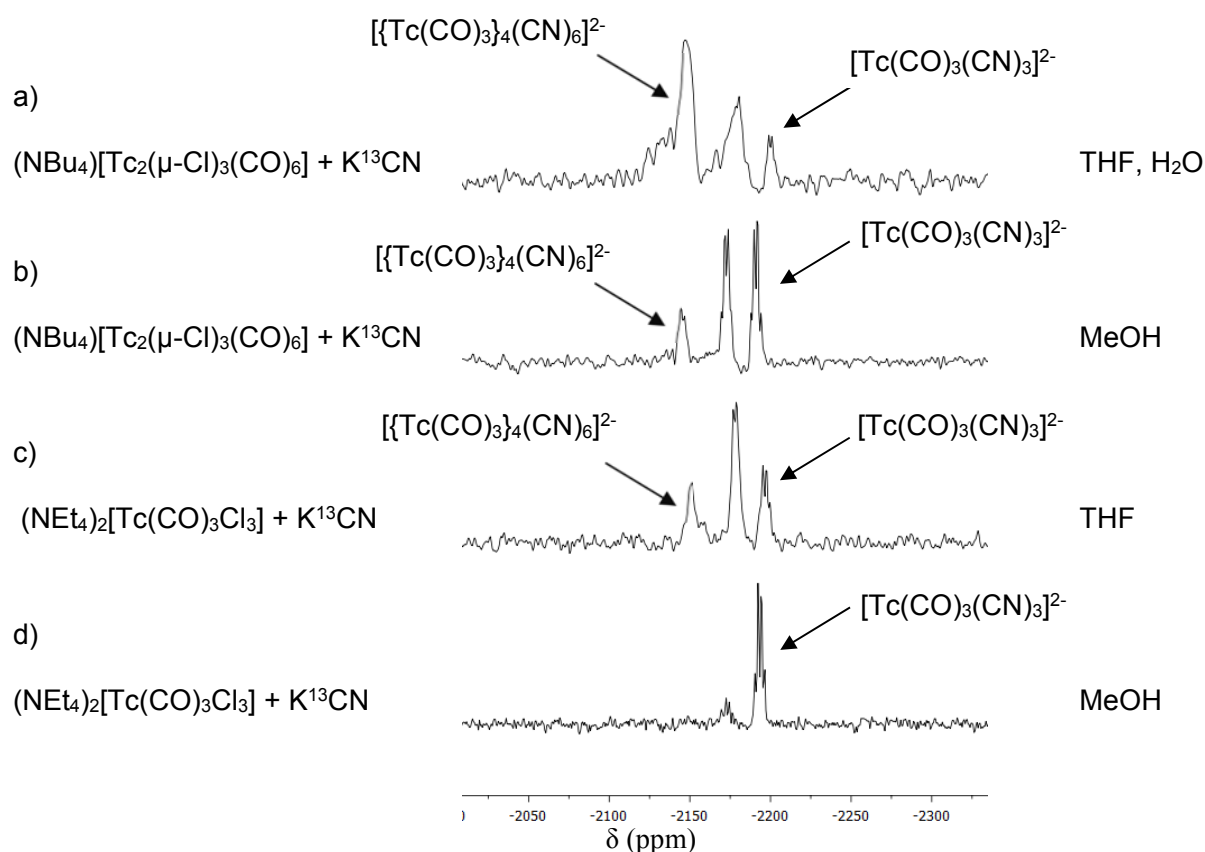
**Abb. 2.19:** Strukturen von Technetium(I)- und Rhenium(I)-Tricarbonylclustern mit Heterocubanstrukturen.<sup>[71,117–121]</sup>

Zum Beispiel beschrieben Alberto *et al.*, dass es zur Bildung von  $[\{\text{Tc}(\mu_3\text{-OH})(\text{CO})_3\}_4]$  kommt, wenn man  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  in Wasser löst, was zur Bildung des Aquakomplexes

## 2 Ergebnisse und Diskussion

$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  führt, der anschließend durch Titration mit einem Äquivalent  $\text{OH}^-$  ein Wasserstoffatom eines Aqualiganden abgibt und somit  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]$  bildet.<sup>[120]</sup> Dieses kann durch Extraktion in Diethylether als Tetramer  $[\{\text{Tc}(\mu_3\text{-OH})(\text{CO})_3\}_4]$  isoliert werden. Der anionische "Kronenether"  $\text{Na}[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]$  entsteht durch die Reaktion von  $\text{Na}[\text{TcO}_4]$  in Methanol mit CO-Gas und ist eine Vorstufe von  $[\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$ .<sup>[121]</sup> Der Rheniumkomplex  $(\text{NEt}_4)_2[\{\text{Re}(\mu\text{-OH})(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-CN})_2]$ , der strukturell am engsten mit der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindung  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]$  verwandt ist, wird durch die Reaktion der Einkernverbindung  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  und KCN in  $\text{H}_2\text{O}$  und 1 mM KOH dargestellt (Abb. 2.19).<sup>[71]</sup> In dieser Verbindung sind vier Rheniumtricarbonyleinheiten vorhanden. Jedes Rheniumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert und geht neben den drei Bindungen zu den Carbonylliganden noch Bindungen zu einem Cyanidoliganden und zu zwei Hydroxylgruppen ein. Dabei sind einerseits jeweils zwei Rheniumatome über einen Cyanidoliganden miteinander verbrückt und andererseits sind jeweils zwei Rheniumatome über zwei Hydroxylgruppen miteinander verknüpft. Findet die Reaktion von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  mit KCN ohne die Zugabe von Base statt, so kann nach Zugabe von  $\text{AsPh}_4\text{Cl}$  die monomere Verbindung  $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$  isoliert werden.<sup>[71]</sup>

Nun galt es herauszufinden, ob es bei den Reaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und auch von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  mit KCN neben der Einkernverbindung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$  (Kapitel 2.2.2) auch zur Bildung dieser bemerkenswerten tetrameren Verbindung kommt. Um weitere Informationen über die Koordinationssphäre am Technetiumatom zu erhalten, wurden beide Technetiumstartverbindungen mit isopenmarkierten  $\text{K}^{13}\text{CN}$  ( $^{13}\text{C}$ -Anreicherung: 99 %) zur Reaktion gebracht und NMR-spektroskopisch untersucht, um so anhand von Kopplungsmustern Rückschlüsse auf die Koordinationsumgebung des Technetiums zu ziehen. Abb. 2.20 zeigt die  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren der unterschiedlichen Reaktionsansätze mit  $\text{K}^{13}\text{CN}$  in THF oder MeOH nach dreistündigem Erhitzen am Rückfluss. In Tabelle 2.11 sind die entsprechenden chemischen Verschiebungen zu sehen. Im  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum, das von einer Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit  $\text{K}^{13}\text{CN}$  in THF und wenigen Tropfen Wasser aufgenommen wurde, sind drei Signale bei chemischen Verschiebungen von -2148, -2181 und -2200 ppm zu beobachten. Das Signal bei -2148 ppm entspricht der tetrameren Spezies  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]$ . Es zeigt kein Kopplungsmuster. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von -2200 ppm kann der monomeren Verbindung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$  zugeordnet werden.<sup>[71]</sup> Die zu erwartende Aufspaltung des Signals in ein Quartett ist zu erkennen. Die Spezies des mittleren Signals bei -2181 ppm konnte keiner bisher bekannten Verbindung zugeordnet werden.



**Abb. 2.20:** Vergleich der  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen mit  $\text{K}^{13}\text{CN}$  (aufgenommen jeweils nach dreistündigem Erhitzen am Rückfluss).

Tabelle 2.11: Chemische Verschiebungen  $\delta$  [ppm] der Signale in den Reaktionslösungen mit  $\text{K}^{13}\text{CN}$

Spektrum aus Abb. 2.18	Technetiumstartverbindung	$\delta$	Lösungsmittel
a)	$(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$	-2148, -2181, -2200	THF, H <sub>2</sub> O
b)	$(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$	-2145, -2173, -2190	MeOH
c)	$(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$	-2149, -2178, -2196	THF
d)	$(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$	-2173, -2193	MeOH

Findet die Reaktion in Anlehnung an die Synthesevorschrift für  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$  in MeOH anstatt in THF statt,<sup>[71]</sup> so zeigt das  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum die gleichen Signale bei leicht verschobenen Werten von -2145, -2173 und -2190 ppm mit anderen Intensitäten. So kommt es zu einer bevorzugten Bildung der monomeren Spezies. Das Quartett der monomeren Spezies  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$  bei -2190 ppm (q,  $J = 173$  Hz) ist sehr gut erkennbar. Auch für die bisher unbekannte Verbindung, die dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von -2173 ppm entspricht, ist ein Quartett ( $J = 181$  Hz) zu beobachten. Das lässt vermuten, dass der  $^{99}\text{Tc}$ -Kern mit drei  $^{13}\text{C}$ -Kernen von Cya-

## 2 Ergebnisse und Diskussion

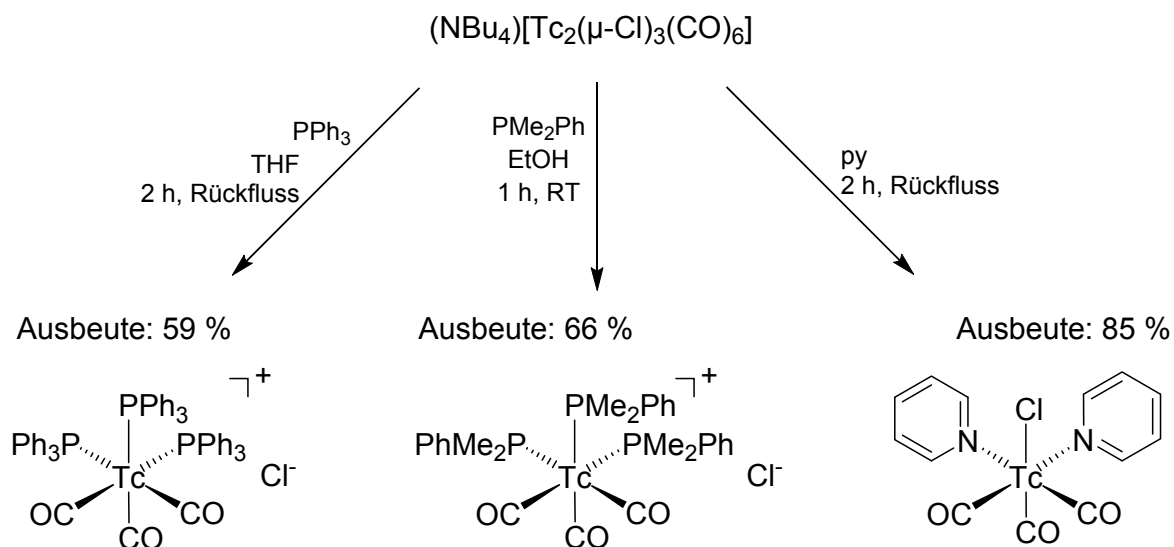
nidoliganden koppelt. Eine mögliche Verbindung wäre eine dimere Zweikernverbindung der Zusammensetzung  $[\text{Tc}_2(\mu\text{-CN})_3(\text{CO})_6]^-$ . Da jedoch neben diesem NMR-spektroskopischen Nachweis keine weiteren strukturellen Informationen vorhanden sind, ist das zur Zeit noch spekulativ.

Die Reaktion der monomeren Ausgangsverbindung  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  in THF erzeugt ein Spektrum mit den gleichen Signalen bei chemischen Verschiebungen von -2149, -2178 und -2196 ppm. Es scheint, auch hier unabhängig von der Startverbindung, zur Bildung der gleichen Verbindungen zu kommen. Neben dem sehr gut aufgelösten Quartett bei -2196 ppm für  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$  ist eine Aufspaltung des Signals bei -2178 ppm ebenfalls zu erkennen. Das Signal der tetrameren Verbindung löst keine  $^{13}\text{C}$ -Kopplungen auf. Wurde MeOH anstelle von THF verwendet, so enthält das  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum lediglich zwei Signale. Neben dem Hauptsignal von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$  bei einer chemischen Verschiebung von -2193 ppm (q,  $J = 176$  Hz) ist auch hier ein kleines Signal bei -2173 ppm zu sehen. Die tetramere Spezies scheint hierbei nicht zu entstehen.

Um die Spezies voneinander zu isolieren, wurden viele Ansätze ausprobiert. Jedoch war es hier nur möglich, die monomere Verbindung  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$  zu isolieren. Dies gelang dadurch, dass nach Abfiltrieren des Kaliumchlorids das Lösungsmittel vollständig am Vakuum entfernt und der Reaktionsrückstand in *i*-Propanol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen wurde. Anschließend wurde das Volumen der Lösungen reduziert und es konnte selektiv die monomere Spezies erhalten werden, die mit *n*-Hexan gewaschen wurde. Die Ausbeuten hängen dabei sehr stark vom verwendeten Lösungsmittel ab. Die Reaktionen in THF führen unabhängig von der Technetiumcarbonylstartverbindung zu geringen Ausbeuten zwischen 20 und 30 %. In der verbleibenden Reaktionslösung lässt sich  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-spektroskopisch noch immer die tetramere Verbindung  $[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]^{2-}$  beobachten. Finden die Reaktionen hingegen in MeOH statt, so werden Ausbeuten an  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$  zwischen 60 und 70 % erzielt.

### 2.3.2.2 Komplexe mit Neutralliganden

Reaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit anderen einzähnigen Neutralliganden wie Triphenylphosphan ( $\text{PPh}_3$ ), Dimethylphenylphosphan ( $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ) oder Pyridin (py) führten zum teilweisen oder vollständigem Austausch der Chloridoliganden und zur Bildung einkerniger Tricarbonylkomplexe. Die Ergebnisse sind in Schema 2.9 zusammengestellt.



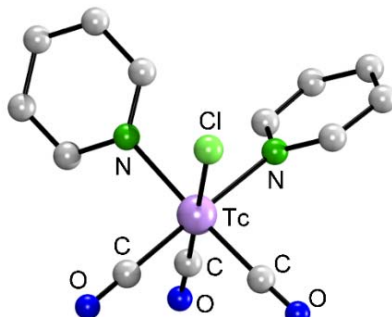
**Schema 2.9:** Reaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  und Pyridin.

Bei der Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit  $\text{PPh}_3$  in THF entsteht ein farbloser Feststoff der Zusammensetzung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$ . Die Ausbeute liegt bei 59 %. Im IR-Spektrum des Produktes sind zwei starke Absorptionsbanden für die CO-Valenzschwingungen bei 1848 und 1933  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erzeugen die Wasserstoffatome der Phenylringe Signale von 6.96 bis 7.17 ppm. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die entsprechenden Signale der Kohlenstoffatome bei chemischen Verschiebungen von 124.8, 129.2, 131.8 und 132.6 ppm zu finden. Sowohl das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum als auch das  $^{99}\text{Tc-NMR}$ -Spektrum zeigen jeweils nur ein einziges Signal bei chemischen Verschiebungen von 27 bzw. -981 ppm ( $\nu_{1/2} = 522$  Hz). Die chemische Verschiebung des Signals im  $^{99}\text{Tc-NMR}$ -Spektrum unterscheidet sich deutlich von der der neutralen Verbindung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  (-1645 ppm).<sup>[122]</sup>

Die Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  in EtOH führt zu einem farblosen Feststoff der Zusammensetzung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{Cl}$ . Die Ausbeute liegt bei 66 %. Das IR-Spektrum des Produktes zeigt starke Absorptionsbanden der CO-Valenzschwingungen bei 1908, 1954 und 2035  $\text{cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt Signale für die aromatischen Wasserstoffatome von 7.30 bis 7.52 ppm und ein Signal für die Wasserstoffatome der Methylgruppen bei 1.32 ppm. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum befinden sich die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome bei chemischen Verschiebungen von 128.0, 128.3, 130.4 und 130.6 ppm und das Signal der Kohlenstoffatome der Methylgruppen bei 14.3 ppm. Das Signal im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum liegt bei einer

## 2 Ergebnisse und Diskussion

chemischen Verschiebung von 40.0 ppm und im  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum ist ein sehr breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von -1593 ppm ( $\nu_{1/2} = 1733$  Hz) zu beobachten.



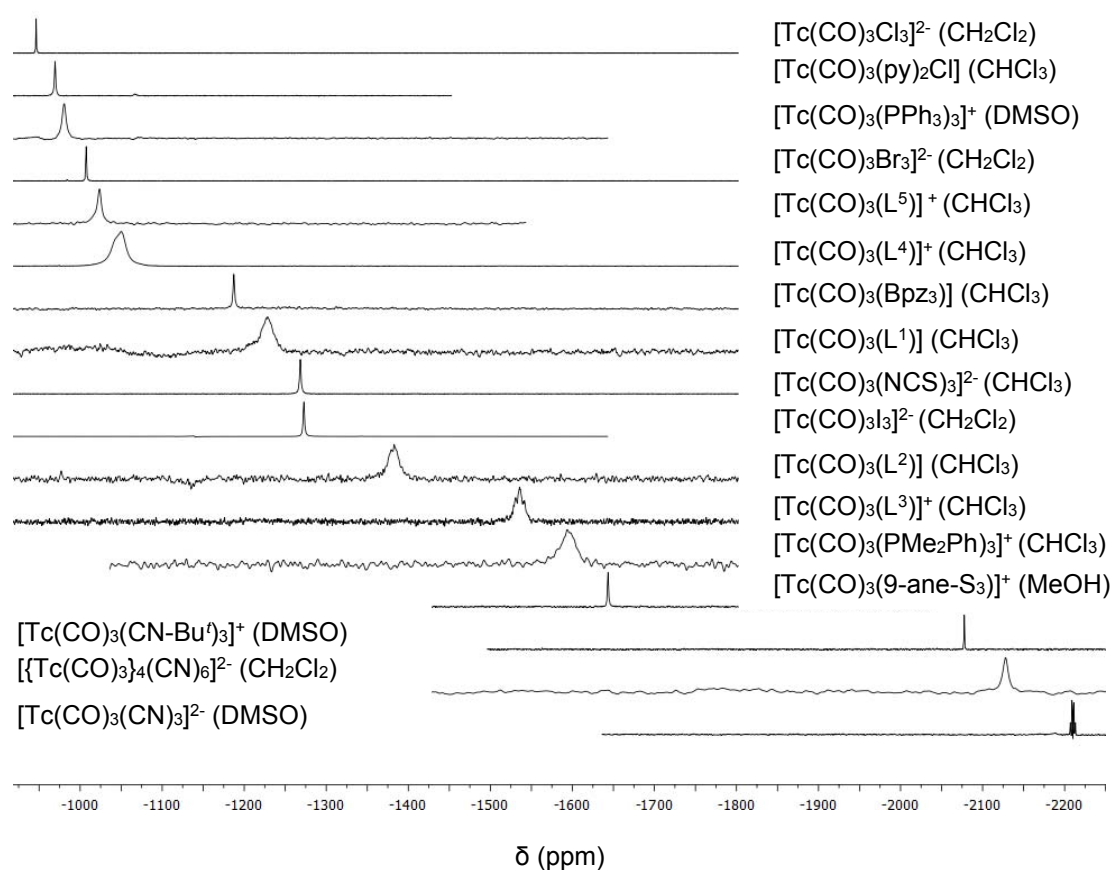
**Abb. 2.21:** Molekülstruktur von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{py})_2\text{Cl}]$ .

Als weiterer einzähniger Neutralligand wurde Pyridin mit  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  umgesetzt. Mit einer Ausbeute von 85 % entstand ein Neutralkomplex der Zusammensetzung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{py})_2\text{Cl}]$ . Das IR-Spektrum des farblosen Feststoffes zeigt das typische Muster des facia- len Tricarbonylcores mit Banden bei 1896, 1927 und 2027  $\text{cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei 7.27, 7.66 und 8.60 ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind drei Signale bei chemischen Verschiebungen von 123.6, 135.8 und 149.7 ppm zu beobachten. Im  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum ist ein einheitliches Signal bei einer chemischen Verschiebung von -969 ppm ( $\nu_{1/2} = 176$  Hz) zu sehen. Das Signal der vergleichbaren Verbindung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bipy})]$  liegt bei einer chemischen Verschiebung von -1094 ppm ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ).<sup>[123]</sup> Durch Umkristallisation des farblosen Feststoffes aus einem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan-Gemisch (1:2) konnten farblose Kristalle erhalten werden. Ihre Qualität war für die Einkristallstrukturanalyse jedoch nicht geeignet. Aus der Messung konnte lediglich die Molekülstruktur der Verbindung abgeleitet werden. Sie ist in Abb. 2.21 gezeigt.

## 2.4 Spektroskopische Untersuchungen

### 2.4.1 $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektroskopie

Bereits in den vorherigen Kapiteln wurde immer wieder auf die Bedeutung der  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektroskopie für die Charakterisierung diamagnetischer Technetiumverbindungen eingegangen. Sie kann dazu genutzt werden, um Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Koordinationssphäre und die elektronische Situation am Technetiumatom zu ziehen. In Abb. 2.22 sind die  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren der in dieser Arbeit synthetisierten  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$ -Verbindungen gezeigt und die jeweiligen chemischen Verschiebungen und Halbwertsbreiten sind in Tabelle 2.12 zusammengestellt.



**Abb. 2.22:**  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren der für diese Arbeit synthetisierten  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$ -Verbindungen.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.12: Chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) und Halbwertsbreiten  $\Delta\nu_{1/2}$  (Hz) der  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren der  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$ -Verbindungen dieser Arbeit

Verbindung	$\delta$	$\Delta\nu_{1/2}$	Lösungsmittel
$[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^{2-}$	-947	56	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{py})_2\text{Cl}]$	-969	176	$\text{CHCl}_3$
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]^+$	-981	522	DMSO
$[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Br}_3]^{2-}$	-1007	80	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^5)]^+$	-1023	520	$\text{CHCl}_3$
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]^+$	-1050	1680	$\text{CHCl}_3$
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{Bpz}_3)]$	-1187	104	$\text{CHCl}_3$
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^1)]$	-1229	2724	$\text{CHCl}_3$
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]^{2-}$	-1246	300	$\text{CHCl}_3$
$[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{I}_3]^{2-}$	-1272	189	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^2)]$	-1383	1345	$\text{CHCl}_3$
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^3)]^+$	-1534	(t, $J = 483.2$ Hz)	$\text{CHCl}_3$
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$	-1593	1733	$\text{CHCl}_3$
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{-ane-S}_3)]^+$	-1640	142	MeOH
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN-Bu}^t)_3]^+$	-2078	45	DMSO
$[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]^{2-}$	-2128	64	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$	-2210	(q, $J = 176.6$ Hz)	DMSO

Die  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren der vermessenen Verbindungen zeigen chemische Verschiebungen im Bereich von -947 bis -2210 ppm. Damit sind die Signale im Vergleich zu  $[\text{TcO}_4]^-$  deutlich ins Hochfeld verschoben. Die Signale der Verbindungen mit den dreizähligen Liganden weisen große Linienbreiten auf, während die von Komplexen mit einzähligen Liganden, mit der Ausnahme von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{Cl}$ , relativ schmal sind. Das stimmt mit dem bereits in Kapitel 2.2.3 diskutierten Sachverhalt überein, dass die Signale umso schmaler sind, desto symmetrischer die chemische Umgebung des Technetiumatoms ist.

Mit einer chemischen Verschiebung von -947 ppm ist die Trichloridoverbindung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^{2-}$  am stärksten ins Tieffeld verschoben. Es folgt mit einer geringen Differenz von ca. 20 ppm die neutrale Verbindung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{py})_2\text{Cl}]$ . Vergleicht man die Halogenidverbindungen  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{X}_3]^{2-}$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) miteinander, so können die Verschiebungen in grober Näherung mit den unterschiedlichen Elektronegativitäten der Halogene erklärt werden. In einem ähnlichen Bereich wie die der Halogenidverbindungen liegt die chemische Verschiebung von



(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Tc(CO)<sub>3</sub>(NCS)<sub>3</sub>]. Durch die Ausbildung einer  $\pi$ -Rückbindung zum Technetiumatom ist die Elektronendichte am Technetiumatom höher und das Signal ist weiter hochfeldverschoben. Die Triazolkomplexe erzeugen Signale mit chemischen Verschiebungen von -1023 und -1050 ppm und befinden sich im Vergleich zu den Komplexen mit den Schiffischen Basen erwartungsgemäß weiter im Tieffeld. Die Triazolliganden üben einen stärkeren elektronenziehenden Effekt auf das Technetiumatom aus als die Schiffischen Basen. Die beiden Skorpionatligandensysteme unterscheiden sich lediglich durch zusätzliche Methylengruppen in ihrer Peripherie, was nur geringe Differenzen der chemischen Verschiebungen im <sup>99</sup>Tc-NMR-Spektrum bewirkt. Die chemische Verschiebung des Signales der verwandten [Tc(CO)<sub>3</sub>(Bpz<sub>3</sub>)]-Verbindung liegt mit -1187 ppm im ähnlichen Bereich. Vergleicht man die Technetiumtricarbonylkomplexe der Triarylphosphane miteinander, so sind größere Differenzen der chemischen Verschiebungen zu sehen. Mit -1229 ppm ist die Verbindung mit dem *P,N,O*-Donorsystem, [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>1</sup>)], am stärksten ins Tieffeld verschoben. Stärker hochfeldverschoben ist die entsprechende Verbindung mit dem größeren *O,N,P*-System ([Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>2</sup>)]). Mit einer chemischen Verschiebung von -1534 ppm ist die Verbindung [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>3</sup>)]<sup>+</sup> mit der *P,N,P*-Schiffischen Base am stärksten ins hohe Feld verschoben. Da hier eine Hydroxylfunktion durch eine zweite Phosphaneinheit ausgetauscht wurde, entspricht dies den Erwartungen. Zudem ist im <sup>99</sup>Tc-NMR-Spektrum von [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>3</sup>)]<sup>+</sup> eine Tc-P-Kopplung von L<sup>3</sup> aufgelöst. Die entsprechenden Kopplungen in [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>1</sup>)] und [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>2</sup>)] sind nicht aufgelöst.

Koordiniert das Technetiumatom an drei Schwefelatome, wie im Komplex [Tc(CO)<sub>3</sub>(9-ane-S<sub>3</sub>)]Cl, so verschiebt sich das Signal mit -1640 ppm weiter ins Hochfeld. Erwartungsgemäß sind die Cyanidokomplexe am stärksten ins Hochfeld verschoben, da die CN<sup>-</sup>-Liganden relativ starke  $\pi$ -Donorliganden sind und somit eine höhere Elektronendichte am Technetiumatom verursachen.

## 2.4.2 IR-Spektroskopie

Neben den Verschiebungen der Resonanzsignale der <sup>99</sup>Tc-NMR-Spektren bietet sich auch die IR-Spektroskopie an, um die Systeme miteinander zu vergleichen. Denn durch die Verschiebungen der signifikanten CO-Valenzschwingungen können ebenfalls Rückschlüsse auf die elektronische Situation am Technetiumatom gezogen werden. In Tabelle 2.13 sind die jeweiligen Schwingungsfrequenzen zusammengestellt.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.13: CO-Valenzschwingungsbanden der für diese Arbeit hergestellten  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$ -Verbindungen

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^1)]$	1855, 1940
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^2)]$	1833, 1927
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^3)](\text{PF}_6)$	1857, 1938, 2039
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]\text{Cl}$	1914, 1944, 2041
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^5)]\text{Cl}$	1925, 1954, 2050
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{Bpz}_3)]$	1875, 1908, 2027
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{-ane-S}_3)]\text{Cl}$	1973, 1984, 2048
$[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6](\text{Bu}_4\text{N})$	1917, 1940, 2029
$[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3](\text{Et}_4\text{N})_2$	1892, 1919, 2029
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{py})_2\text{Cl}]$	1896, 1927, 2027
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$	1848, 1933
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3](\text{Bu}_4\text{N})_2$	1913, 2025
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{Cl}$	1908, 1954, 2035
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN-Bu}^t)_3](\text{PF}_6)$	1977, 2011, 2075
$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3](\text{Bu}_4\text{N})_2$	1919, 2002
$[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6](\text{Bu}_4\text{N})_2$	1929, 2019

Die IR-Spektren der Komplexe mit den dreizähligen Ligandensystemen bestätigen grundsätzlich die Tendenzen der  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren. Die Absorptionsbanden der Valenzschwingungen der Carbonylliganden der Triazolkomplexe liegen im Vergleich zu den Verbindungen mit den Triarylphosphanen bei höheren Wellenzahlen. Vergleicht man die CO-Valenzschwingungsbanden der Komplexe mit einzähligen Liganden, zeichnen sich keine eindeutigen Tendenzen ab.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Ausgangsmaterialien

Die kommerziell bezogenen Chemikalien und Lösungsmittel wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOC}_4]$ ,<sup>[124]</sup>  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ ,<sup>[46]</sup> *N*-(2-Hydroxyphenyl)(2-diphenylphosphanphenyl)imin ( $\text{HL}^1$ ),<sup>[80]</sup> *N*-(2-Diphenylphosphanphenylmethyl)(2-hydroxyphenyl)imin ( $\text{HL}^2$ ),<sup>[92]</sup> *N*-(2-Diphenylphosphanphenylmethyl)(2-diphenylphosphanphenyl)imin ( $\text{L}^3$ ),<sup>[92]</sup> Tris(1-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)phosphanoxid ( $\text{L}^4$ )<sup>[93]</sup> und Tris(1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)phosphanoxid ( $\text{L}^5$ ) wurden von Li Bo (FU Berlin) zur Verfügung gestellt.

### 3.2 Untersuchungsmethoden

Die Infrarotspektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer 8300 der Firma Shimadzu von KBr-Presslingen aufgenommen. Die Technetiumgehalte wurden durch Flüssigszintillationsmessungen mit einem HIDEX 300 SL bestimmt. Mit Hilfe der spezifischen Aktivität des  $^{99}\text{Tc}$  ( $6.3 \cdot 10^5$  Bq/mg) lässt sich aus der Zählrate der Technetiumgehalt ermitteln.

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur an 400 MHz Multikern-Spektrometern der Firma Joel (ECS-400 und ASC64) gemessen.

### 3.3 Kristallographie

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen erfolgten an einem Bruker D8 Venture oder an einem Xcalibur-Diffraktometer (Oxford Diffraction). Es wurde jeweils mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gearbeitet. Die Bestimmung der Raumgruppen wurden mittels des Programmes CHECKHKL aufgrund systematischer Auslöschungen durchgeführt.<sup>[125]</sup> Die Strukturen wurden mit SHELXS 97 bzw. SIR 92 gelöst und mit SHELXL 2014 verfeinert.<sup>[126–128]</sup> Die Absorptionskorrekturen wurden, sofern nötig, sowohl am Bruker D8 Venture als auch am Xcalibur mit der Multiscanmethode durchgeführt. Bei den Strukturen  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]\text{Cl}$  und  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]$  wurden fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle mit Hilfe der SQUEEZE-Option des Platon-Programmpaketes behandelt.<sup>[129]</sup> In Tabelle 3.1 sind die Verfeinerungsparameter beider Strukturen mit und ohne SQUEEZE-Berechnungen vergleichend dargestellt. Bei  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]\text{Cl}$  wurden 610 Elektronen pro Elementarzelle aus der Verfeinerung entfernt, die ca. 60 Wassermolekülen entsprechen. Die entfernten 50 Elek-

### 3 Experimenteller Teil

tronen pro Elementarzelle bei  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]$  entsprechen ca. einem Molekül Methanol und drei Molekülen Wasser, was in beiden Fällen ungefähr mit den versuchten Zuordnungen von Lösungsmitteln aus der Fourier-Map entspricht.

Tabelle 3.1: Vergleich der Ergebnisse der Verfeinerungsparameter von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]\text{Cl}$  und  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]$  mit und ohne SQUEEZE-Berechnungen

	$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]\text{Cl}$		$(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]$	
		SQUEEZE		SQUEEZE
Lösungsmittel	2.5 H <sub>2</sub> O	SQUEEZE	0.5 CH <sub>3</sub> OH, 1.5 H <sub>2</sub> O	SQUEEZE
Lösungsmittel pro Elementarzelle	40 H <sub>2</sub> O	60 H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH · 3 H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH · 3 H <sub>2</sub> O
S. A.V. [ $\text{Å}^3$ ]	1700.2		433.7	
GooF	1.068	1.045	1.154	1.148
R1 ( $I > 2\sigma$ )	0.0376	0.0328	0.0255	0.0221
R1 (alle Daten)	0.0454	0.0362	0.0306	0.0269
wR2 ( $I > 2\sigma$ )	0.0884	0.0683	0.0553	0.0473
wR2 (alle Daten)	0.930	0.0693	0.0580	0.0495
Max. Restelektronendichte [ $\text{e} \cdot \text{Å}^3$ ]	1.150	0.375	1.013	0.420
Min. Restelektronendichte [ $\text{e} \cdot \text{Å}^3$ ]	-0.518	-0.451	-0.905	-0.634

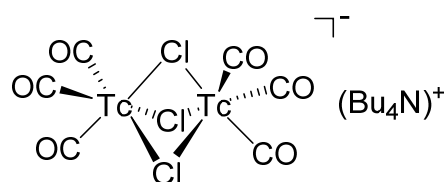
In der Struktur  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]$  konnte eine eindeutige Zuordnung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome der Cyanidliganden nicht getroffen werden. Daher wurden die entsprechenden Atome jeweils zur Hälfte als Kohlenstoff- und zur Hälfte als Stickstoffatome verfeinert.

## 3.4 Synthesen

### 3.4.1 (NBu<sub>4</sub>)[Tc<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>]

(NBu<sub>4</sub>)[BH<sub>4</sub>] (1.25 g, 5.0 mmol) wurde in 3 ml THF gelöst. Durch die Lösung wurde für 1 h CO-Gas geleitet. Unter anhaltender CO-Zufuhr wurde (NBu<sub>4</sub>)[TcOCl<sub>4</sub>] (499 mg, 1.0 mmol) in 4 ml THF langsam innerhalb von 1 h hinzuge tropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 1.5 h unter CO-Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel durch einen Stickstoffstrom entfernt. Der braune Rückstand wurde in 6 ml EtOH aufgenommen und mit 4 ml 37%-iger HCl versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und drei Mal mit Wasser und *i*-Propanol gewaschen (287 mg, 0.4 mmol, 80 %).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2965(m), 2940(m), 2576(m), 2264(w), 2097(w), 2029(vs), 1940(vs), 1917(vs), 1468(m), 1427(m), 1379(m), 1288(w), 1159(m), 1101(w), 1063(m), 1030(m), 881(m), 797(m), 739(m), 665(w), 631(w), 538(w), 496(m), 470(m).



**Elementaranalyse:** ber. für C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>6</sub>Tc<sub>2</sub>: Tc 27.7 %, gef.: Tc 27.6 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): 3.14 (br, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (br, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.41 (br, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.99 (br, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): 59.5 (CH<sub>2</sub>), 24.0 (CH<sub>2</sub>), 19.8 (CH<sub>2</sub>), 13.3 (CH<sub>3</sub>).

<sup>99</sup>Tc-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): -947, ν<sub>1/2</sub> = 31 Hz.

### 3.4.2 [Tc(CO)<sub>3</sub>(Bpz<sub>3</sub>)]

a) (NBu<sub>4</sub>)[Tc<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>] (71 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und mit KBpz<sub>3</sub> (66 mg, 0.2 mmol) in 2 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der braune Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die Lösung wurde auf 2 ml eingedampft. Nach Zugabe von 2 ml *i*-Propanol und langsames Abdampfen des Lösungsmittelgemisches auf 2 ml konnten farblose Kristalle erhalten werden. Diese wurden abfiltriert und mit *i*-Propanol gewaschen (49 mg, 0.12 mmol, 62 %).

b) (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Tc(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und KBpz<sub>3</sub> (33 mg, 0.1 mmol) in 2 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der braune Rückstand mit 2 ml Chloroform und 2 ml *i*-Propanol versetzt. Durch langsames Abdampfen der Lösung auf 2 ml fiel

### 3 Experimenteller Teil

ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit *i*-Propanol gewaschen wurde (22 mg, 0.06 mmol, 55 %).

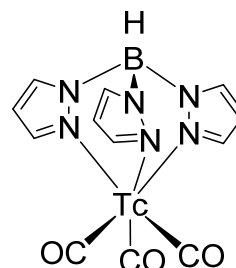
**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3146(m), 2963(m), 2924(m), 2870(m), 2528(m), 2027(vs), 1908(vs), 1875(vs), 1655(w), 1404(m), 1310(m), 1290(w), 1217(m), 1184(w), 1114(m), 1051(m), 986(w), 883(w), 770(m), 719(m), 658(m), 617(m), 523(m), 459(m).

**Elementaranalyse:** ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BN}_6\text{O}_3\text{Tc}$ : Tc 25.0 %, gef.: Tc 24.6 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 7.51 (t, 3H, CH), 7.21 (d, 3H, CH), 6.01 (d, 3H, CH), 3.30 (br, 1H, BH).

**$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 128.9 (CH), 128.4 (CH), 125.7 (CH).

**$^{99}\text{Tc-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): -1187,  $\nu_{1/2} = 104$  Hz.



#### 3.4.3 [Tc(CO)<sub>3</sub>(9-ane-S<sub>3</sub>)]Cl

(NBu<sub>4</sub>)[Tc<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>] (71 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 ml MeOH gelöst und 1,4,7-Tri-thiacyclononan (9-ane-S<sub>3</sub>) (36 mg, 0.2 mmol) in 1 ml MeOH hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Beim langsamen Abdampfen des Lösungsmittels auf 3 ml fielen farblose Kristalle aus. Sie wurden abfiltriert und mit Diethylether gewaschen (65 mg, 0.168 mmol, 85 %).

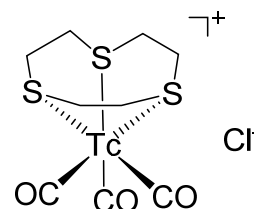
**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2972(m), 2924(m), 2048(vs), 1984(vs), 1973(vs), 1441(m), 1408(m), 1291(w), 1184(w), 1128(w), 1090(w), 1047(w), 941(w), 905(w), 881(w), 820(m), 662(w), 620(m), 594(m), 511(m).

**Elementaranalyse:** ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ClO}_3\text{S}_3\text{Tc}$ : Tc 24.8 %, gef.: Tc 25.1 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm): 2.47 (s, CH<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm): 34.1 (CH<sub>2</sub>).

**$^{99}\text{Tc-NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm): -1640,  $\nu_{1/2} = 142$  Hz.



#### 3.4.4 [Tc(CO)<sub>3</sub>(CN-Bu<sup>t</sup>)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)

(NBu<sub>4</sub>)[Tc<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>] (36 mg, 0.05 mmol) wurde in 1.5 ml EtOH gelöst und mit AgPF<sub>6</sub> (37 mg, 0.15 mmol) in 0.5 ml Wasser versetzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen AgCl wurde 0.1 ml *tert*-Butylisocyanid hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit EtOH gewaschen wurde (42 mg, 0.07 mmol, 72 %).

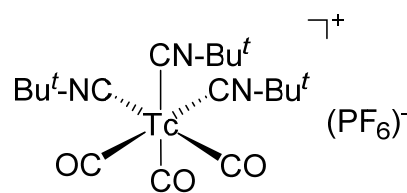
**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2988(m), 2241(m), 2189(m), 2075(st), 2011(st), 1977(st), 1655(m), 1620(m), 1543(m), 1468(w), 1379(m), 1242(m), 1200(m), 839(vs), 704(w), 606(w), 588(w).

**Elementaranalyse:** ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{PTc}$ : Tc 17.1 %, gef.: Tc 16.8 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_6$ -DMSO, ppm): 1.45 (s, 27H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO, ppm): 125.7 (CN), 58.0 ( $\text{C}'$ ), 29.6 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{99}\text{Tc-NMR}$  ( $d_6$ -DMSO, ppm): -2078,  $\nu_{1/2} = 45$  Hz.



### 3.4.5 $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(^{13}\text{CN})_3]$

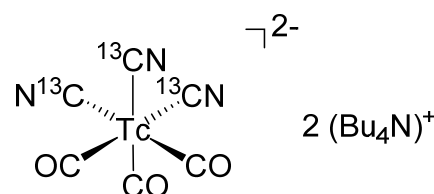
a)  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  (36 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml MeOH gelöst und mit  $\text{K}^{13}\text{CN}$  (33 mg, 0.5 mmol) ( $^{13}\text{C}$ -Anreicherung: 99 %) und  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  (42 mg, 0.15 mmol) in 2 ml MeOH versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 3 h am Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene KCl wurde abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 2 ml *i*-Propanol und 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Durch langsames Verdunsten der Lösung auf 1 ml fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und schließlich mit *n*-Hexan gewaschen wurde (46 mg, 0.062 mmol, 62 %).

b)  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  (14 mg, 0.025 mmol) wurde in 2 ml MeOH gelöst und mit  $\text{K}^{13}\text{CN}$  (17 mg, 0.25 mmol) ( $^{13}\text{C}$ -Anreicherung: 99 %) und  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  (14 mg, 0.05 mmol) in 2 ml MeOH versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 3 h am Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene KCl wurde abfiltriert. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wurde der Rückstand mit jeweils 2 ml *i*-Propanol und 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Anschließend dampfte die farblose Lösung langsam bei Raumtemperatur auf 1 ml ab. Dabei entstand ein farbloser Feststoff, der abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurde (14 mg, 0.019 mmol, 75 %).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2965(m), 2938(m), 2878(m), 2096(w), 2002(vs), 1919(vs), 1742(m), 1620(vs), 1481(m), 1421(m), 1402(m), 1340(m), 1233(m), 1180(m), 1096(vs), 1007(vs), 945(m), 831(vs), 704(vs), 627(m), 573(m).

**Elementaranalyse:** ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_5\text{O}_3\text{Tc}$ : Tc 13.3 %, gef.: Tc 13.7 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_6$ -DMSO, ppm): 3.12 (br, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 1.51 (br, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 1.26 (br, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (br, 24H,  $\text{CH}_3$ ).



### 3 Experimenteller Teil

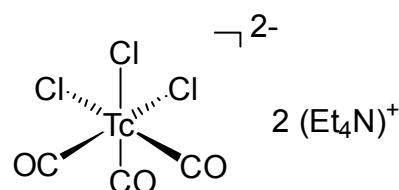
$^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO, ppm): 56.8 ( $\text{CH}_2$ ), 23.5 ( $\text{CH}_2$ ), 17.4 ( $\text{CH}_2$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{99}\text{Tc}$ -NMR ( $d_6$ -DMSO, ppm): -2210 (q,  $J = 176.6$  Hz).

#### 3.4.6 $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$

$(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  (36 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml EtOH gelöst und mit  $(\text{NEt}_4)\text{Cl}$  (33 mg, 0.2 mmol) in 1 ml EtOH versetzt. Die farblose Lösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend verdunstete das Lösungsmittel langsam auf 1 ml. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit kaltem *i*-Propanol gewaschen wurde (38 mg, 0.07 mmol, 65 %).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2968(m), 2922(m), 2880(m), 2478(m), 2376(m), 2029(vs), 1919(vs), 1892(vs), 1465(vs), 1404(m), 1184(m), 1086(m), 1038(m), 951(m), 883(w), 799(vs), 667(m), 629(m), 579(w), 471(m).



**Elementaranalyse:** ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{Tc}$ : Tc 18.0 %, gef.: Tc 18.3 %.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm): 2.40 (br, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 1.01 (br, 24H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm): 55.8 ( $\text{CH}_2$ ), 11.0 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{99}\text{Tc}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm): -947,  $\nu_{1/2} = 150$  Hz.

#### 3.4.7 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^1)]$

a)  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  (36 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und mit  $\text{HL}^1$  (38 mg, 0.1 mmol) in 3 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h am Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel vollständig am Vakuum entfernt, sodass ein brauner Rückstand verblieb. Dieser wurde mit 3 ml MeOH versetzt. Während des langsamen Verdampfens des Lösungsmittels auf 1.5 ml fiel ein dunkelbrauner Feststoff aus, der abfiltriert und anschließend mit Diethylether gewaschen wurde. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten (41 mg, 0.08 mmol, 75 %).

b)  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml MeOH gelöst und mit  $\text{HL}^1$  (38 mg, 0.1 mmol) in 3 ml MeOH versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h am Rückfluss erhitzt. Dabei fiel ein dunkelbrauner Feststoff aus. Dieser wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert und mit Diethylether und MeOH gewaschen, sodass ein gelber Feststoff erhalten wurde (60 mg, 0.05 mmol, 54 %).



**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3233(m), 3111(m), 2515(w), 1940(vs), 1855(vs), 1620(w), 1440(vs), 1431(vs), 1414(vs), 1194(vs), 1096(w), 1026(w), 881(w), 795(vs), 748(vs), 644(vs), 546(vs).

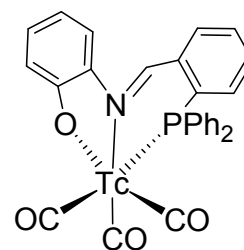
**Elementaranalyse:** ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{PTc}$ : Tc 17.6 %, gef.: Tc 17.2 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 7.97 (s, 1H, CH), 7.68 - 6.65 (m, 18H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 153.9 (CH), 135.0, 134.6, 134.5, 133.8, 132.9, 132.7, 132.6, 132.5, 132.4, 132.3, 132.0, 131.9, 131.8, 131.6, 131.4, 131.3, 129.2, 129.0, 128.9, 128.9, 128.7, 128.6, 128.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ).

$^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 29.9.

$^{99}\text{Tc-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): -1229,  $\nu_{1/2} = 2724$  Hz.



### 3.4.8 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^2)]$

a)  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  (36 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und mit  $\text{HL}^2$  (40 mg, 0.1 mmol) in 2 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel vollständig am Vakuum entfernt. Der braune Rückstand wurde in 3 ml MeOH aufgenommen. Während des langsamen Verdampfens des Lösungsmittels auf 1.5 ml fiel ein dunkelbrauner Feststoff aus, der mit Diethylether unter Bildung eines gelben Feststoffes gewaschen wurde (24 mg, 0.04 mmol, 42 %).

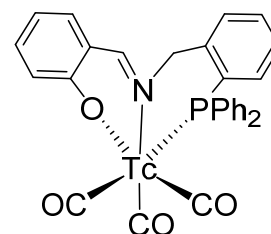
b)  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml MeOH gelöst und mit  $\text{HL}^2$  (40 mg, 0.1 mmol) in 3 ml MeOH versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h am Rückfluss erhitzt, wobei ein dunkelbrauner Feststoff ausfiel. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der dunkle Feststoff abfiltriert und mit Diethylether gewaschen, sodass ein gelber Feststoff erhalten wurde. Während des langsamen Eindampfens der Reaktionslösung auf 1.5 ml fiel weiterer gelber Feststoff aus, der abfiltriert und mit Diethylether gewaschen wurde (29 mg, 0.05 mmol, 52 %).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3057(m), 2974(m), 2924(m), 2885(m), 1927(vs), 1833(vs), 1609(m), 1441(m), 1404(m), 1381(m), 1337(w), 1310(w), 1281(w), 1183(w), 1152(w), 1125(w), 1090(vs), 1049(vs), 881(m), 803(w), 750(m), 694(w), 619(w), 548(w), 521(w).

**Elementaranalyse:** ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{PTc}$ : Tc 17.1 %, gef.: Tc 16.8 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 7.85 (s, 1H, CH), 7.53 - 6.26 (m, 18H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 5.04 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 152.3 (CH), 133.2, 133.0, 132.0, 131.0, 129.5, 129.1, 128.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 54.0 ( $\text{CH}_2$ ).



### 3 Experimenteller Teil

$^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 36.1.

$^{99}\text{Tc}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): -1383,  $\nu_{1/2} = 1345$  Hz.

#### 3.4.9 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^3)](\text{PF}_6)$

a)  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  (36 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und mit  $\text{L}^3$  (56 mg, 0.1 mmol) und  $(\text{NBu}_4)\text{PF}_6$  (39 mg, 0.1 mmol) in 3 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h am Rückfluss erhitzt. Nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel vollständig am Vakuum entfernt. Der braune Rückstand wurde in 3 ml MeOH aufgenommen. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels auf 2 ml entstand ein roter Feststoff, der abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurde (56 mg, 0.06 mmol, 64 %).

b)  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 3 ml MeOH gelöst und mit  $\text{L}^3$  (56 mg, 0.1 mmol) in 3 ml MeOH versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h am Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Volumen der Reaktionslösung wurde auf 3 ml reduziert. Nach Zugabe von  $(\text{NBu}_4)[\text{PF}_6]$  (39 mg, 0.1 mmol) in 1 ml MeOH wurden nach einer Woche durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels auf 1 ml rote Kristalle erhalten. Sie wurden abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen (57 mg, 0.07 mmol, 65 %). Sie waren für die Einkristallstrukturanalyse geeignet.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3051(w), 3028(m), 2927(m), 2039(w), 1939(vs), 1857(vs), 1620(m), 1588(m), 1476(m), 1435(m), 1302(w), 1267(w), 1186(w), 1094(m), 1026(w), 999(w), 874(w), 824(w), 752(m), 698(vs), 619(m), 606(m), 517(vs).

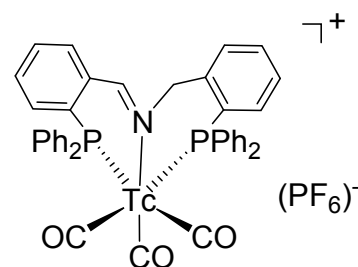
Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{41}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{NO}_3\text{P}_3\text{Tc}$ : Tc 11.1 %, gef.: Tc 11.2 %.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.39 (s, 1H, CH), 7.28 - 6.36 (m, 28H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 4.39 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 162.0 (CH), 137.5, 137.3, 135.9, 135.6, 135.0, 134.6, 134.2, 134.0, 133.8, 133.6, 133.2, 133.1, 132.8, 132.7, 132.5, 132.4, 132.1, 132.0, 131.8, 131.7, 131.5, 131.3, 131.0, 130.9, 130.7, 130.1, 130.0, 129.9, 129.4, 129.1, 128.9, 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 128.4, ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 52.9 ( $\text{CH}_2$ ).

$^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 37.2, 31.5, -143.7 (sept,  $\text{PF}_6$ ).

$^{99}\text{Tc}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): -1534 (t,  $J = 483.2$  Hz).



### 3.4.10 [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>4</sup>)]Cl

a) (NBu<sub>4</sub>)[Tc<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>] (36 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und mit L<sup>4</sup> (48 mg, 0.1 mmol) in 3 ml THF versetzt. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1:1) aufgenommen. Die gelbe Lösung verdunstete langsam bei Raumtemperatur auf 2 ml. Dabei fielen gelbe Kristalle aus, die abfiltriert und mit MeOH gewaschen wurden. Sie waren für die Einkristallstrukturanalyse geeignet (48 mg, 0.07 mmol, 69 %).

b) (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Tc(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und mit L<sup>4</sup> (48 mg, 0.1 mmol) in 3 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließendem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wurde der erhaltene gelbe Rückstand in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1:1) aufgenommen. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels auf 2 ml fiel ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und mit MeOH gewaschen wurde (50 mg, 0.07 mmol, 72 %).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2961(m), 2263(w), 2041(vs), 1944(vs), 1914(vs), 1595(vs), 1506(m), 1468(m), 1379(m), 1306(w), 1233(vs), 1190(m), 1175(m), 1107(w), 1080(m), 1038(m), 988(m), 916(w), 883(w), 826(w), 762(m), 692(m), 654(w), 583(m), 546(w), 513(w), 457(w).

**Elementaranalyse:** ber. für C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>9</sub>O<sub>4</sub>PTc:

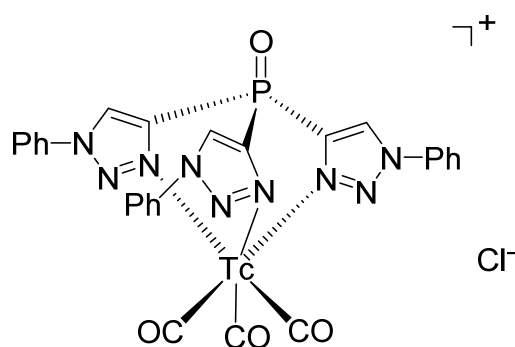
Tc 14.2 %, gef.: Tc 14.4 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8.89 (s, 3H, CH), 7.77 - 7.25 (m, 15H, CH<sub>arom</sub>).

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 136.4, 130.6, 130.1, 130.0, 129.7, 121.3 (C<sub>arom</sub>).

<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): -5.4.

<sup>99</sup>Tc-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): -1050, ν<sub>1/2</sub> = 1680 Hz.



### 3.4.11 [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>5</sup>)]Cl

a) (NBu<sub>4</sub>)[Tc<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>] (36 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und mit L<sup>5</sup> (52 mg, 0.1 mmol) in 3 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe Reaktionslösung auf 2 ml reduziert und mit 2 ml *n*-Hexan versetzt. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels auf 1 ml entstand ein gelber Feststoff, der abfiltriert und aus 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1:1) umkristallisiert wurde. Es wurden gelbe

### 3 Experimenteller Teil

Einkristalle erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (47 mg, 0.06 mmol, 64 %).

b)  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und mit  $\text{L}^5$  (52 mg, 0.1 mmol) in 3 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe Reaktionslösung auf ein Volumen von 2 ml konzentriert und mit 2 ml *n*-Hexan versetzt. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels auf 1 ml fiel ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurde (45 mg, 0.06 mmol, 61 %).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3387(m), 2927(vs), 2928(m), 2880(m), 2050(m), 1954(m), 1925(m), 1456(m), 1381(m), 1310(m), 1240(vs), 1184(m), 1126(m), 1090(vs), 1049(vs), 986(m), 881(m), 806(w), 719(m), 660(m), 554(w), 525(w).

**Elementaranalyse:** ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{ClN}_9\text{O}_4\text{ClTc}$ :

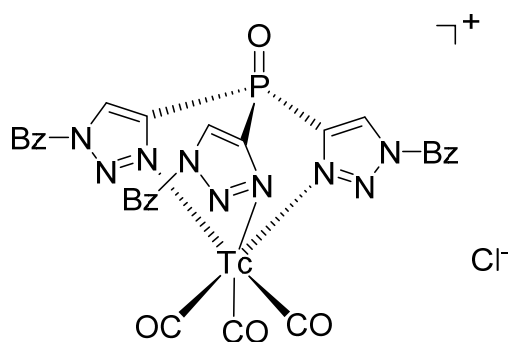
Tc 13.4 %, gef.: Tc 13.8 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.20 (s, 3H, CH), 7.77 - 7.29 (m, 15H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 5.56 (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 133.6, 129.5, 129.3, 129.2, 128.8, 128.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 55.2 ( $\text{CH}_2$ ).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): -9.5.

$^{99}\text{Tc-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): -1023,  $\nu_{1/2} = 520$  Hz.



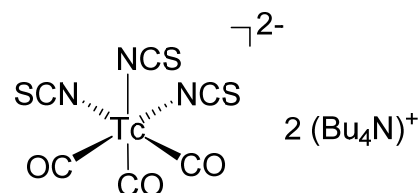
#### 3.4.12 $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$

a)  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  (36 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und mit  $\text{Me}_3\text{SiNCS}$  (79 mg, 0.6 mmol) in 3 ml THF versetzt. Die purpurfarbene Lösung wurde für 1 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  (42 mg, 0.15 mmol) in 1 ml THF zur Reaktionslösung gegeben. Durch langsames Abdampfen auf 1 ml fiel ein roter Feststoff aus, der abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurde (63 mg, 0.08 mmol, 75 %).

b)  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  (36 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (46 mg, 0.6 mmol) in 3 ml THF versetzt. Die purpurfarbene Lösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entstandene  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  abfiltriert und  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  (42 mg, 0.15 mmol) in 1 ml THF zur Reaktionslösung hinzugegeben. Beim Verdunsten der Lösung auf 1 ml konnten rote Kristalle erhalten werden, die abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurden. Diese waren für die Einkristallstrukturanalyse geeignet (61 mg, 0.07 mmol, 72 %).

c)  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  (58 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und mit  $\text{Me}_3\text{SiNCS}$  (40 mg, 0.3 mmol) in 2 ml THF versetzt. Die purpurfarbene Lösung wurde für 1 h am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  (56 mg, 0.2 mmol) in 2 ml THF hinzugegeben. Aus der Reaktionslösung fiel durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels auf 0.5 ml ein roter Feststoff aus, der abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurde (54 mg, 0.06 mmol, 65 %).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3049(m), 2928(m), 2891(m), 2100(vs), 2058(vs), 2025(vs), 1913(vs), 1707(m), 1631(vs), 1483(m), 1404(vs), 1310(m), 1263(m), 1094(vs), 800(m), 712(m), 675(m), 642(m), 469(m).



**Elementaranalyse:** ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_3\text{Tc}$ : Tc 11.8 %, gef.: Tc 11.2 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 3.35 (br, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77 (br, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 1.53 (br, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 1.08 (br, 24H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 111.7 (NCS), 59.1 ( $\text{CH}_2$ ), 24.2 ( $\text{CH}_2$ ), 19.9 ( $\text{CH}_2$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ).

**$^{99}\text{Tc-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): -1246,  $\nu_{1/2} = 300$  Hz.

### 3.4.13 $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]$

a)  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  (36 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  (63  $\mu\text{l}$ , 0.5 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 3 h am Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde vollständig am Vakuum entfernt und der dunkelbraune Rückstand in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Anschließend wurde 2 ml *n*-Hexan hinzugegeben. Während des langsamen Verdampfens des Lösungsmittels auf 1.5 ml fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und aus 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (1:1) umkristallisiert wurde. Es entstanden farblose Kristalle, die abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurden (15 mg, 0.011 mmol, 43 %). Sie waren für die Einkristallstrukturanalyse geeignet.

b)  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  (112 mg, 0.2 mmol) wurde in 3 ml THF gelöst und mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  (0.25 ml, 2.0 mmol) und  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  (28 mg, 0.1 mmol) in 3 ml THF versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 3 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel vollständig am Vakuum entfernt und der Rückstand in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit 3 ml *n*-Hexan versetzt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung auf 1 ml fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurde (37 mg, 0.027 mmol, 54 %).

### 3 Experimenteller Teil

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2963(vs), 2938(vs), 2874(vs), 2158(m), 2019(vs), 1929(vs), 1468(vs), 1383(m), 1261(w), 1171(w), 1153(m), 1105(w), 1055(m), 1028(m), 928(w), 887(m), 800(m), 741(w), 629(w), 606(w), 536(vs), 478(w).

**Elementaranalyse:** ber. für  $\text{C}_{50}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Tc}_4$ :

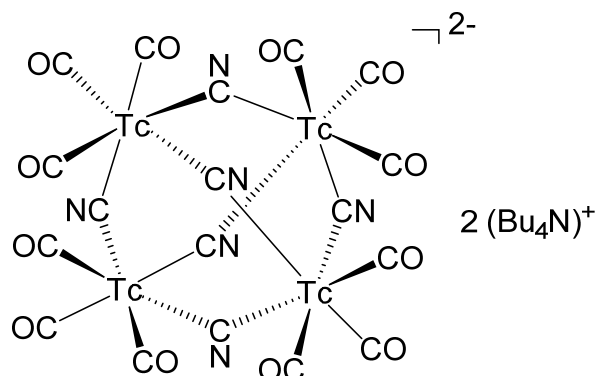
Tc 28.8 %, gef.: Tc 27.9 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm): 3.59 (br, 16H,  $\text{CH}_2$ ),

1.75 (br, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 1.43 (br, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 1.00 (br, 24H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm): 162.4 (CN), 58.7 ( $\text{CH}_2$ ), 22.2 ( $\text{CH}_2$ ), 19.7 ( $\text{CH}_2$ ), 13.1 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{99}\text{Tc-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm): -2128,  $\nu_{1/2} = 64$  Hz.



#### 3.4.14 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$

$(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  (36 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml THF gelöst und mit Triphenylphosphan (79 mg, 0.3 mmol) in 3 ml THF versetzt. Die farblose Lösung wurde für 1 h am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch langsames Abdampfen des erhaltenen Lösungsmittels auf 1 ml fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit Diethylether gewaschen wurde (59 mg, 0.06 mmol, 59 %).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3049(w), 1933(vs), 1848(vs), 1481(m), 1435(m), 1312(w), 1271(w), 1219(w), 1184(w), 1159(w), 1117(w), 1089(m), 1069(m), 1024(w), 995(w), 844(w), 746(m), 696(vs), 611(m), 515(vs).

**Elementaranalyse:** ber. für  $\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{ClO}_3\text{P}_3\text{Tc}$ : Tc 9.8 %,

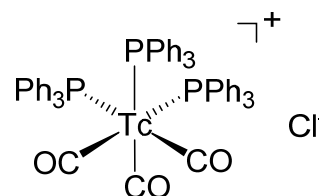
gef.: Tc 9.6 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_6\text{-DMSO}$ , ppm): 7.17 - 6.96 (m, 45H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $d_6\text{-DMSO}$ , ppm): 132.6, 131.8, 129.2, 124.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $d_6\text{-DMSO}$ , ppm): 26.9.

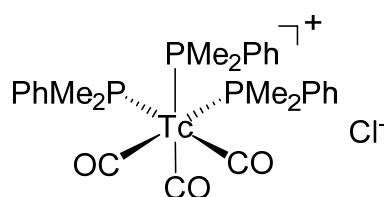
$^{99}\text{Tc-NMR}$  ( $d_6\text{-DMSO}$ , ppm): -981,  $\nu_{1/2} = 522$  Hz.



### 3.4.15 [Tc(CO)<sub>3</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]Cl

(NBu<sub>4</sub>)[Tc<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>] (36 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml EtOH gelöst und mit 0.1 ml Dimethylphenylphosphan (97 mg, 0.7 mmol) versetzt. Die farblose Lösung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig am Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan (1:1) aufgenommen. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels auf 1 ml fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurde (42 mg, 0.066 mmol, 66 %).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3402 (m), 2967(m), 2876(m), 2035(st), 1954(st), 1908(st), 1655(w), 1593(w), 1481(m), 1437(st), 1385(w), 1346(w), 1296(st), 1179(st), 1117(st), 1072(m), 1051(m), 995(w), 937(st), 868(st), 802(m), 748(st), 696(st), 615(w), 490(st), 436(st).



**Elementaranalyse:** ber. für C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>ClO<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Tc: Tc 15.6 %, gef.: Tc 14.7 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.52 - 7.30 (m, 15H, CH<sub>arom</sub>), 1.32 (br, 18H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 130.6, 130.4, 128.3, 128.0 (C<sub>arom</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>).

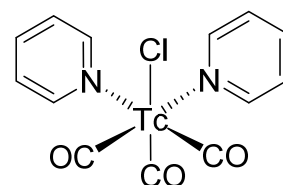
<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 40.0.

<sup>99</sup>Tc-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): -1593, ν<sub>1/2</sub> = 1733 Hz.

### 3.4.16 [Tc(CO)<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub>]Cl

(NBu<sub>4</sub>)[Tc<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>] (36 mg, 0.05 mmol) wurde mit 2 ml Pyridin versetzt und für 1 h am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Volumen auf 1 ml reduziert und 2 ml *n*-Hexan hinzugegeben. Aus der farblosen Lösung fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wurde. Aus 3 ml eines CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH-Gemisches (1:2) konnten farblose Kristalle erhalten werden (32 mg, 0.09 mmol, 85 %).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3439(m), 3209(m), 2965(m), 2876(w), 2027(vs), 1927(vs), 1896(vs), 1601(w), 1481(m), 1441(m), 1379(m), 1346(w), 1304(w), 1231(w), 1207(m), 1148(s), 1063(m), 1015(m), 920(m), 883(w), 802(w), 758(m), 700(m), 654(m), 629(m), 519(w), 459(w).



**Elementaranalyse:** ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Tc: Tc 26.3 %, gef.: Tc 25.6 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8.60 (d, 4H, CH), 7.66 (m, 2H, CH), 7.27 (m, 4H, CH).

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 149.7, 135.8, 123.6 (C<sub>arom</sub>).

<sup>99</sup>Tc-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): -969, ν<sub>1/2</sub> = 176 Hz.

3 Experimenteller Teil



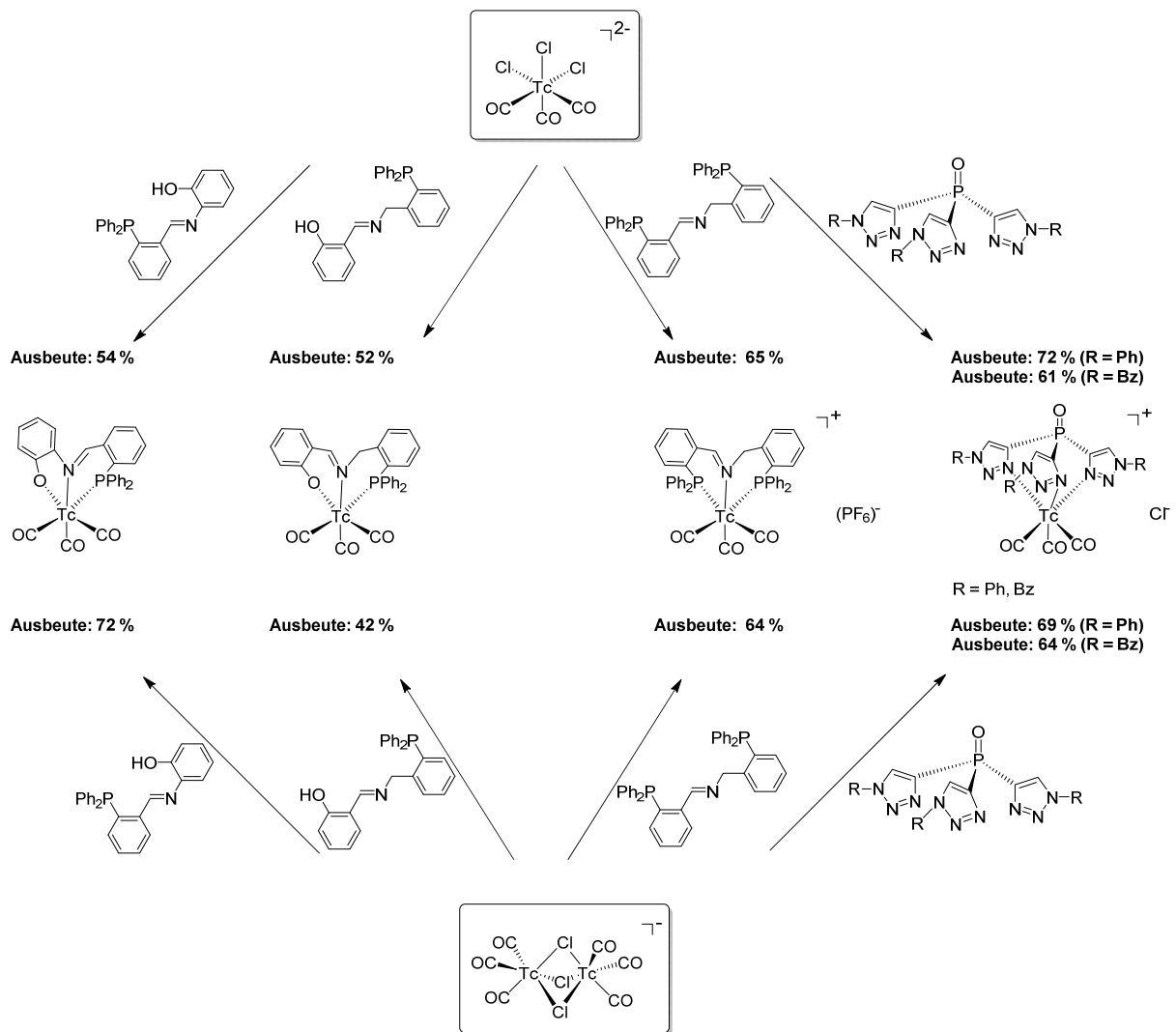
## 4 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt eine optimierte Synthese der Zweikernverbindung  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und befasst sich mit deren Potential als leicht zugängliche Startverbindung zur Darstellung von Technetiumtricarbonylkomplexen. Dazu wurden ausgehend von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  bekannte Komplexe mit einem  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$ -Motiv dargestellt. Hierfür wurden repräsentativ vier Verbindungen mit ein- und dreizähligen Ligandensystemen ( $\text{Bpz}_3^-$ , 9-ane- $\text{S}_3$ ,  $\text{CN-Bu}^t$ ,  $\text{CN}^-$ ) ausgewählt. In allen vier Fällen kam es bei der Reaktion mit  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  zur Aufspaltung der dimeren Struktur und zur Bildung der gleichen monomeren Verbindungen, die auch ausgehend von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  entstehen.<sup>[35,69–71]</sup> Untersuchungen mit Donorlösungsmitteln zeigen, dass die Substitution der Chloridoliganden sehr stark vom jeweiligen Lösungsmittel abhängt. In  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF bilden sich jeweils einheitliche Verbindungen, die identisch zum Produkt ausgehend von der monomeren Verbindung  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^{2-}$  in dem entsprechenden Lösungsmittel sind. Löst man  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  in Ethanol und gibt einen Überschuss an  $(\text{NEt}_4)\text{Cl}$  zu, fällt  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  selektiv aus. Vergleicht man den Zeitaufwand und die Ausbeute der in dieser Arbeit entwickelten Synthese von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und der anschließenden Umsetzung mit  $(\text{NEt}_4)\text{Cl}$  zur monomeren Spezies mit der publizierten Darstellung,<sup>[46]</sup> so ist der neu erarbeitete Weg eindeutig vorzuziehen.

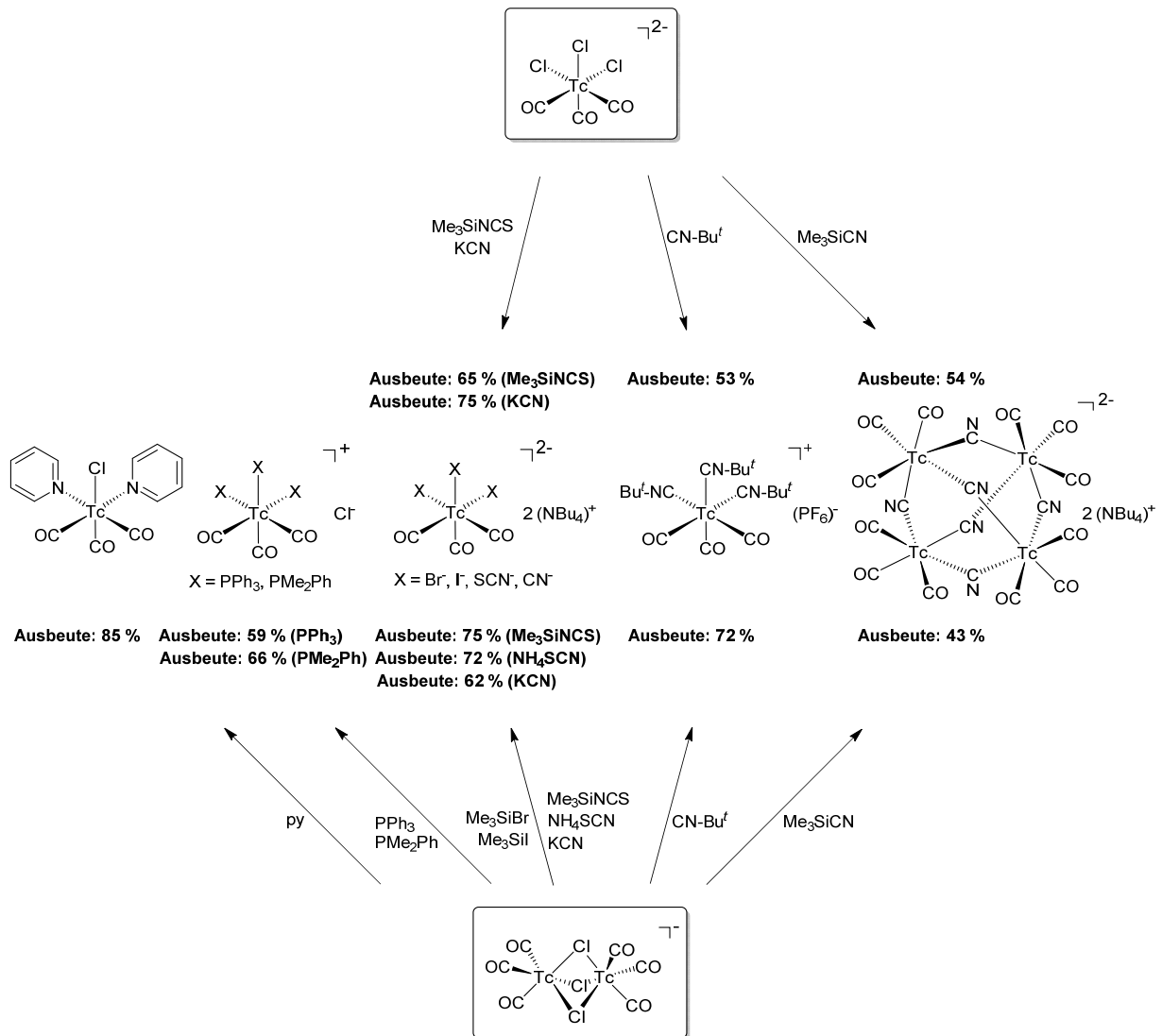
Des Weiteren wurden ausgehend von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  Ligandenaustauschreaktionen mit dreizähligen Liganden durchgeführt. Dazu wurden Schiffsche Basen mit *P,N,O*-, *O,N,P*- und *P,N,P*-Donorsystemen und Tris(triazol)phosphanoxide ausgewählt. Schema 4.1 zeigt eine Übersicht der in der Arbeit durchgeführten Reaktionen mit den neuen dreizähligen Liganden. In allen Fällen entstehen die gleichen Produkte, die auch ausgehend von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  erhalten werden. Die chelatisierenden Liganden koordinieren dreizählig an das Technetiumatom. Die Modifikationen in der Donoratomkonstellation haben keinerlei Einfluss auf die Bindungsmodi der Liganden. Die durchgeführten Reaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$ , in einigen Fällen auch von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ , mit einzähligen Liganden sind in Schema 4.2 zusammengestellt. Bei den Austauschreaktionen mit  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiI}$  oder  $\text{Me}_3\text{SiNCS}$  konnte mit Hilfe der  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass es unabhängig vom Tc(I)-Startmaterial zur Bildung einheitlicher Produkte kommt. Es entstehen die monomeren  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{X}_3]^{2-}$ -Komplexe ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$ ).  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$  kann ebenfalls durch eine Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit

## 4 Zusammenfassung

überschüssigem  $\text{NH}_4\text{SCN}$  und  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  hergestellt werden. Die Reaktionen der beiden Technetiumstartverbindungen,  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ , mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  führen erstaunlicherweise nicht wie bei den Umsetzungen mit  $\text{KCN}$  zu  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$ , sondern zu einer tetrameren Clusterverbindung:  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]$ . Die Umsetzungen von  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  mit Triphenylphosphan und Dimethylphenylphosphan führen zu den kationischen Verbindungen  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$  und  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{Cl}$ . Mit Pyridin lässt sich der Neutralkomplex  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{py})_2\text{Cl}]$  isolieren.



**Schema 4.1:** Übersicht der Darstellung neuer  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$ -Verbindungen mit dreizähligen Liganden.



**Schema 4.2:** Übersicht zur Darstellung der  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$ -Verbindungen mit einzähnigen Liganden.

All diese Beispiele zeigen, dass die dimere Technetium(I)-Carbonylspezies  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  eine leicht zugängliche Ausgangsverbindung für Komplexe mit einem  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$ -Core ist und eine gute Basis für die Ausweitung der Strukturchemie von Technetium(I)-Carbonylverbindungen darstellt.

## 4 Zusammenfassung

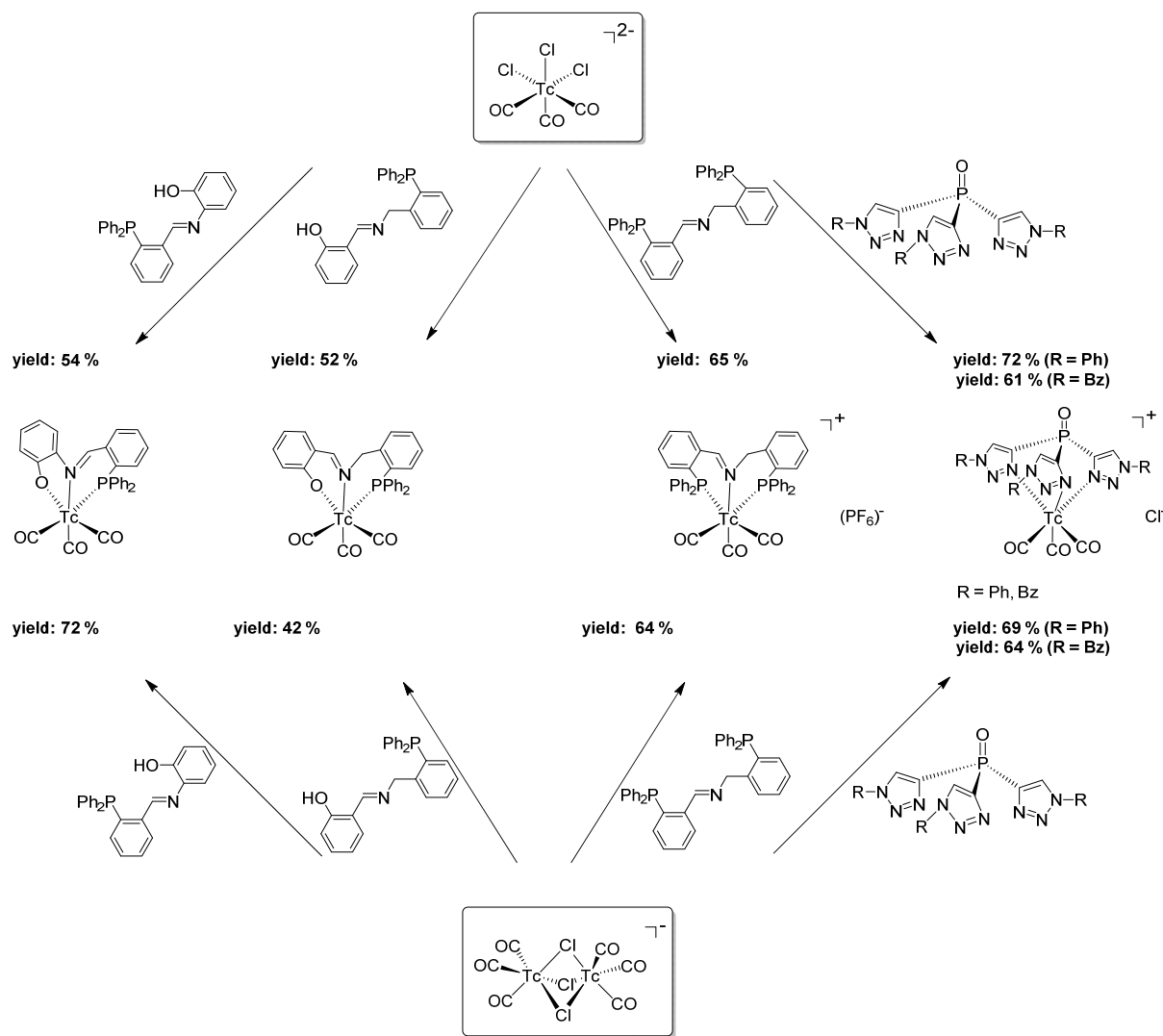
## 5 Summary

This thesis describes an optimized synthesis of the binuclear compound  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  and expounds its potential as a readily accessible starting material for the synthesis of technetium(I) tricarbonyl complexes. For this purpose, established complexes with a  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$  core were synthesized from  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$ . Four compounds with mono- and tridentate ligand systems ( $\text{Bpz}_3^-$ , 9-ane-S<sub>3</sub>, CN-Bu', CN<sup>-</sup>) were representatively chosen. In all four cases, the reactions starting from  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  lead to the cleavage of the dimeric structure and to the formation of the same monomeric compounds, which are obtained starting from  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ .<sup>[35,69–71]</sup> A study with donor solvents shows that the substitution of the chlorido ligands strongly depends on the particular solvent. In H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and THF, one single compound is formed, which is the same one, which is obtained using the monomeric starting material  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^{2-}$  in the respective solvent. Dissolution of  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  in ethanol with subsequent addition of an excess of  $(\text{NEt}_4)\text{Cl}$  leads to the selective precipitation of  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ . This new approach to the monomeric Tc(I) carbonyl compound is clearly favored over the established synthesis of  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ <sup>[46]</sup> with respect to yield, purity of the product and the time required for the synthesis.

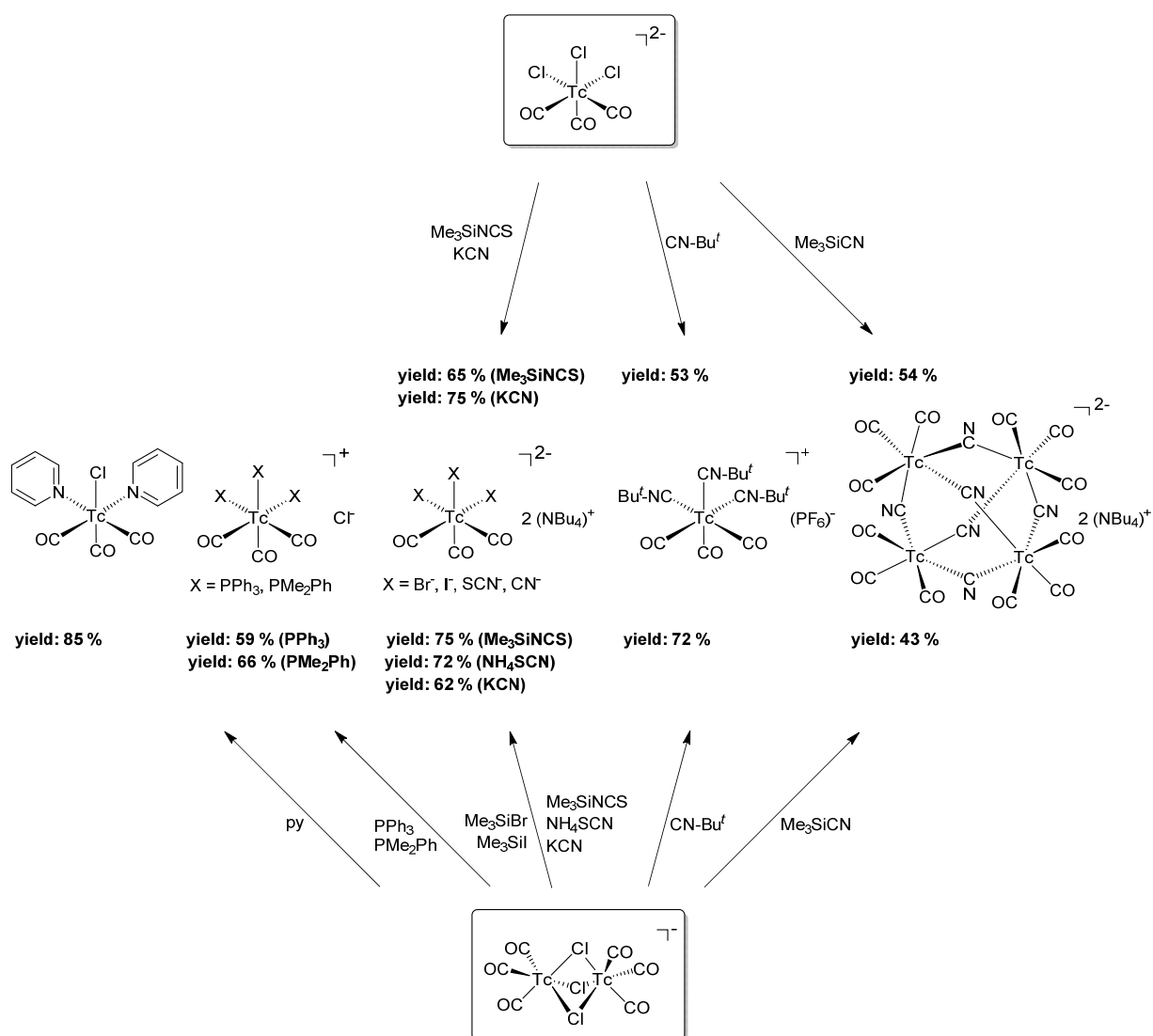
Furthermore, ligand exchange reactions of  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  with tridentate ligands were performed using Schiff bases with *P,N,O*-, *O,N,P*- and *P,N,P* donor systems and tris(triazol)phosphine oxides. Scheme 5.1 shows an overview of the reactions done with these tridentate ligands. Reactions starting from  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  result in the same products. The chelating ligands always coordinate tridentate to the technetium atom. Modifications in the donor atom constellation have no influence to the coordination modes of the ligands. Reactions of  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$ , and in some cases also with  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ , with monodentate ligands are summarized in Scheme 5.2. For the ligand exchange reactions with Me<sub>3</sub>SiBr, Me<sub>3</sub>SiI or Me<sub>3</sub>SiNCS, the formation of one unique product independently of the Tc(I) starting material was verified by <sup>99</sup>Tc-NMR spectroscopy. The monomeric  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{X}_3]^{2-}$  complexes (X = Br, I, NCS) are formed. The reaction of  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  with an excess of NH<sub>4</sub>SCN and  $(\text{NBu}_4)\text{Cl}$  results in the formation of  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$ . Reactions of  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  or  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$  with Me<sub>3</sub>SiCN surprisingly do not yield  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$  like corresponding reactions with KCN. The tetrameric cluster compound  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]$  is formed instead. Reactions of  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  with triphenylphosphine or dimethylphenylphosphine result in cationic

## 5 Summary

species of the composition  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]\text{Cl}$  and  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{Cl}$ , respectively. A neutral complex of the composition  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{py})_2]\text{Cl}$  was isolated from a corresponding reaction with pyridine.



**Scheme 5.1:** Overview of the syntheses of new  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$  compounds with tridentate ligands.



**Scheme 5.2:** Overview of the syntheses of  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$  compounds with monodentate ligands.

All these examples show that the dimeric technetium(I) carbonyl species  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_6]$  is a readily accessible starting material for the synthesis of complexes with a  $\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}^+$  core. It is a good basis for the extension of the chemistry of technetium(I) carbonyl compounds.

5 Summary



## 6 Literaturverzeichnis

- [1] R. Alberto, R. Schibli, R. Waibel, U. Abram, A. P. Schubiger, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 901.
- [2] U. Abram, R. Alberto, *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 1486.
- [3] R. Alberto, *COSMOS* **2012**, 8, 83.
- [4] S. Liu, D. S. Edwards, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2235.
- [5] R. Sciuto, A. Tofani, A. Festa, D. Giannarelli, R. Pasqualoni, C. L. Maini, *J. Nucl. Med.* **2000**, 41, 647.
- [6] B. A. Rhodes, C. R. Lambert, M. J. Marek, F. F. Knapp, E. B. Harvey, *Appl. Radiat. Isot.* **1996**, 47, 7.
- [7] G. D'Angelo, R. Sciuto, M. Salvatori, I. Sperduti, G. Mantini, C. L. Maini, G. Mariani, *Q. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* **2012**, 538.
- [8] J. M. van Dodewaard-de Jong, J. M. H. de Klerk, H. J. Bloemendal, D. E. Oprea-Lager, O. S. Hoekstra, H. P. van den Berg, M. Los, A. Beeker, M. A. Jonker, J. M. O'Sullivan, H. M. W. Verheul, A. J. M. van den Eertwegh, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* **2017**, 44, 1319.
- [9] P. J. Blower, A. S. K. Lam, M. J. O'Doherty, A. G. Kettle, A. J. Coakley, F. F. Knapp Jr., *Eur. J. Nucl. Med.* **1998**, 25, 615.
- [10] S. J. Oh, D. H. Moon, H.-J. Ha, S.-W. Park, M.-K. Hong, S.-J. Park, T. H. Choi, S.-M. Lim, C. W. Choi, F. F. Knapp Jr., H. K. Lee, *Appl. Radiat. Isot.* **2001**, 54, 419.
- [11] F. B. van Gog, G. W. M. Visser, J. W. G. Stroomer, J. C. Roos, G. B. Snow, G. A. M. S. van Dogen, *Cancer* **1997**, 80, 2360.
- [12] C. L. Ferreira, S. R. Bayly, D. E. Green, T. Storr, C. A. Barta, J. Steele, M. J. Adam, C. Orvig, *Bioconjug. Chem.* **2006**, 17, 1321.
- [13] L. Kromer, B. Spingler, R. Alberto, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1372.
- [14] F. Zobi, O. Blacque, G. Steyl, B. Spingler, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4963.
- [15] N. Lazarova, J. Babich, J. Valliant, P. Schaffer, S. James, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6763.
- [16] J. Wald, K. Ortner, L. Candreira, R. Alberto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3062.
- [17] F. Minutolo, J. A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4514.
- [18] L. Maria, S. Cunha, M. Videira, L. Gano, A. Paulo, I. C. Santos, I. Santos, *Dalton Trans.* **2007**, 38, 3010.
- [19] P. Häfliger, S. Mundwiler, G. Andócs, L. Balogh, K. Bodo, K. Ortner, B. Spingler, R. Alberto, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **2005**, 35, 27.
- [20] R. Alberto, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 252, 1.
- [21] U. Abram, S. Abram, R. Alberto, R. Schibli, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 248, 193.

## 6 Literaturverzeichnis

- [22] H. Braband, U. Abram, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2066.
- [23] H. H. Nguyen, V. M. Deflon, U. Abram, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 21, 3179.
- [24] H. H. Nguyen, J. D. Castillo Gómez, U. Abram, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 26, 72.
- [25] H. H. Nguyen, U. Abram, *Polyhedron* **2009**, 28, 3945.
- [26] H. H. Nguyen, U. Abram, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 1478.
- [27] H.-J. Pietzsch, A. Gupta, M. Reisgys, A. Drews, S. Seifert, R. Syhre, H. Spies, R. Alberto, U. Abram, P. A. Schubiger, B. Johannsen, *Bioconjug. Chem.* **2000**, 11, 414.
- [28] N. Lazarova, S. James, J. Babich, J. Zubieta, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 1023.
- [29] S. Fernández, J. Giglio, A. M. Rey, H. Cerecetto, *Bioorganic Med. Chem.* **2012**, 20, 4040.
- [30] R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, A. P. Schubiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 210, 7987.
- [31] M. Riondato, D. Camporese, D. Martín, J. Suades, A. Alvarez-Larena, U. Mazzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 20, 4048.
- [32] G. E. D. Mullen, P. J. Blower, D. J. Price, A. K. Powell, M. J. Howard, M. J. Went, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4093.
- [33] R. Alberto, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* **2003**, 30, 1299.
- [34] D. R. van Staveren, S. Mundwiler, U. Hoffmanns, J. K. Pak, B. Spingler, N. Metzler-Nolte, R. Alberto, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 2593.
- [35] R. Schibli, R. Alberto, U. Abram, S. Abram, A. Egli, T. A. Kaden, P. A. Schubiger, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3509.
- [36] S. Masi, S. Top, L. Boubekeur, G. Jaouen, S. Mundwiler, B. Spingler, R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2013.
- [37] J. Bernard, K. Ortner, B. Spingler, H.-J. Pietzsch, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1014.
- [38] J. C. Hileman, D. K. Huggins, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2953.
- [39] C. Herget, W. Hieber, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 579.
- [40] H. H. Knight Castro, A. Meetsma, J. H. Teuben, W. Vaalburg, K. Panek, G. Ensing, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, 63.
- [41] W. Hieber, F. Lux, C. Herget, *Z. Naturforsch.* **1965**, 20b, 1159.
- [42] A. E. Miroslavov, A. A. Lumpov, G. V. Sidorenko, E. M. Levitskaya, N. I. Gorshkov, D. N. Suglobov, R. Alberto, H. Braband, V. V. Gurzhiy, S. V. Krivovichev, I. G. Tananaev, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 4.
- [43] N. Aebischer, R. Schibli, R. Alberto, A. E. Merbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 254.
- [44] V. V. Gurzhiy, A. E. Miroslavov, G. V. Sidorenko, A. A. Lumpov, S. V. Krivovichev, D. N. Suglobov, *Acta Cryst.* **2008**, E64, m1145.
- [45] R. Schibli, A. Egli, P. A. Schubiger, W. A. Herrmann, G. Artus, U. Abram, T. A. Kaden, R. Alberto, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 119.

- [46] S. Mundwiler, H. Braband, R. Alberto, D. McGregor, R. C. Howell, L. C. Francesconi, *Inorg. Synth.* **2014**, *36*, 149.
- [47] R. Alberto, R. Schibli, D. Angst, P. A. Schubiger, U. Abram, S. Abram, T. A. Kaden, *Transition Met. Chem.* **1997**, *22*, 597.
- [48] F. W. B. Einstein, P. G. Glavina, R. K. Pomeroy, P. Rushman, A. C. Willis, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 255.
- [49] R. Alberto, A. Egli, U. Abram, K. Hegetschweiler, V. Gramlich, P. A. Schubiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, *32*, 2815.
- [50] L. F. Dahl, C. Martell, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1761.
- [51] F. A. Cotton, L. R. Falvello, J. H. Meadows, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 514.
- [52] L. F. Dahl, C.-H. Wei, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 611.
- [53] E. W. Abel, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1501.
- [54] H. D. Kaesz, D. K. Huggins, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 1250.
- [55] L. F. Dahl, L. B. Handy, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7327.
- [56] A. Barbati, F. Calderazzo, R. Poli, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1986**, 2569.
- [57] E. E. Sutton, M. L. Niven, J. R. Moss, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *70*, 207.
- [58] J. Hong, L.-F. Tang, Z. Yang, Y.-P. Zhai, M. Nan, *Trans. Met. Chem.* **2005**, *30*, 439.
- [59] F. Calderazzo, G. Pampaloni, L. Rocchi, F. Gingl, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1005.
- [60] F. Calderazzo, G. Pampaloni, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1982**, 1304.
- [61] F. Calderazzo, F. Marchetti, M. Moreno, F. Tumminia, G. Pampaloni, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *631*, 110.
- [62] F. Calderazzo, G. Pampaloni, G. Pelizzi, F. Vitali, *Organometallics* **1988**, *7*, 1083.
- [63] L. M. Peschel, J. A. Schachner, C. H. Sala, F. Belaj, N. C. Mösch-Zanetti, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 1559.
- [64] E. V. Johnstone, F. Poineau, P. M. Forster, L. Ma, T. Hartmann, A. Cornelius, D. Antonio, A. P. Sattelberger, K. R. Czerwinski, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8462.
- [65] S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London **1999**.
- [66] C. Pettinari, *Scorpionates II: Chelating Borate Ligands*, Imperial College Press, London **2008**.
- [67] C. G. J. Tazelaar, V. Lyaskovskyy, I. M. van Doorn, X. Schaapkens, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *10*, 1836.
- [68] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.
- [69] J. E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Maier, N. Marques, D. Meyer, J. Müller, A. P. de Matos, B. Nuber, J. Rebizant, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 119.

## 6 Literaturverzeichnis

- [70] R. Schibli, P. A. Schubiger, U. Abram, T. A. Kaden, R. Alberto, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1079.
- [71] P. Kurz, B. Spingler, T. Fox, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3789.
- [72] L. Kaden, B. Lorenz, S. Rummel, K. Schmidt, M. Wahren, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *142*, 1.
- [73] L. A. O'Connell, R. M. Pearlstein, A. Davison, J. R. Thornback, F. Kronauge, A. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *161*, 39.
- [74] R. S. Herrick, C. J. Ziegler, A. Çetin, B. R. Franklin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 1632.
- [75] U. Abram, S. Abram, R. Schibli, R. Alberto, J. R. Dilworth, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1303.
- [76] S. Mundwiler, M. Kündig, K. Ortner, R. Alberto, *Dalton Trans.* **2004**, 1320.
- [77] F. Zobi, B. Spingler, T. Fox, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2818.
- [78] V. A. Mikhalev, *Radiochem.* **2005**, *47*, 319.
- [79] E. Drent, P. Arnoldy, P. H. M. Budzelaar, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *455*, 247.
- [80] A. Barandov, U. Abram, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1155.
- [81] D. E. Fenton, P. A. Vigato, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 69.
- [82] L. Canali, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85.
- [83] A. Barandov, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **2009**.
- [84] A. Vértes, S. Nagy, Z. Klencsár, R. G. Lovas, F. Rösch (Ed.), *Handbook of Nuclear Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande **2003**.
- [85] J. A. McCleverty T. J. Meyer (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, Amsterdam, Niederlande **2003**.
- [86] S. S. Jurisson, K. Dancey, M. McPartlin, P. A. Tasker, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4743.
- [87] E. Oehlke, H. H. Nguyen, N. Kahlcke, V. M. Deflon, U. Abram, *Polyhedron* **2012**, *40*, 153.
- [88] A. Harano, T. Sekine, H. Kudo, T. Takayama, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **2005**, *6*, 149.
- [89] R. Alberto, R. Schibli, A. P. Schubiger, U. Abram, H.-J. Pietzsch, B. Johannsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6076.
- [90] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [91] J. G. Knight, T. H. Scanlan, M. R. J. Elsegood, W. Cleg, S. Doherty, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*, 231.
- [92] S. Breslau, *Masterarbeit*, Freie Universität Berlin, **2013**.
- [93] S. G. A. van Assema, C. G. J. Tazelaar, G. B. de Jong, J. H. van Maarseveen, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Organometallics* **2008**, *27*, 3210.
- [94] R. Garcia, A. Paulo, Â. Domingos, I. Santos, K. Ortner, R. Alberto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11240.

- [95] L. Maria, A. Paulo, I. C. Santos, I. Santos, P. Kurz, B. Spingler, R. Alberto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14590.
- [96] D. J. Kramer, A. Davison, A. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *312*, 215.
- [97] B. E. Frauhiger, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **2012**, *31*, 225.
- [98] S. Reinartz, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **2002**, *21*, 247.
- [99] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 633.
- [100] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.
- [101] G. Pereiras-Gabián, E. M. Vázquez-López, H. Braband, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 834.
- [102] P. Barbazán, A. Hagenbach, E. Oehlke, U. Abram, R. Carballo, S. Rodríguez-Hermida, E. M. Vázquez-López, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4622.
- [103] S. A. Saucedo Anaya, A. Hagenbach, U. Abram, *Polyhedron* **2008**, *27*, 3587.
- [104] N. I. Gorshkov, A. A. Lumpov, A. E. Miroslavov, V. A. Mikhalev, D. N. Suglobov, *Czech J. Phys.* **2003**, *53*, A745.
- [105] R. Hübener, R. Wollert, R. Kirmse, W. Hiller, U. Abram, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 9.
- [106] J. Baldas, J. F. Boas, J. Bonnyman, G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 827.
- [107] H. S. Trop, A. Davison, A. G. Jones, M. A. Davis, D. J. Szalda, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1105.
- [108] J. Baldas, J. Bonnyman, G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 833.
- [109] A. Roodt, J. G. Leipoldt, E. A. Deutsch, J. C. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1080.
- [110] K. Libson, B. L. Barnett, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1695.
- [111] G. Bandoli, U. Mazzi, A. Ichimura, K. Libson, W. R. Heineman, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2898.
- [112] J. Baldas, J. Bonnyman, G. A. Williams, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 27.
- [113] J. Ackermann, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **2016**.
- [114] U. Abram, S. Abram, J. R. Dilworth, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1996**, *52*, 605.
- [115] F. D. Rochon, R. Melanson, P.-C. Kong, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 43.
- [116] R. Hübener, R. Alberto, R. Schibli, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 813.
- [117] E. S. Stepanova, V. V. Gurzhiy, M. Y. Tyupina, A. E. Miroslavov, G. V. Sidorenko, A. A. Lumpov, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8428.
- [118] A. E. Miroslavov, N. I. Gorshkov, M. S. Grigor'ev, A. A. Lumpov, G. V. Sidorenko, D. N. Suglobov, *Radiokhimiya (Russ) (Radiochem.)* **2007**, *39*, 40.

## 6 Literaturverzeichnis

- [119] M. S. Grigoriev, S. V. Kryutchkov, *Radiochim. Acta* **1993**, *63*, 187.
- [120] R. Schibli, A. Egli, U. Abram, S. Abram, T. A. Kaden, P. A. Schubiger, R. Alberto, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1133.
- [121] W. A. Herrmann, R. Alberto, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1107.
- [122] R. Alberto, W. A. Herrmann, P. Kiprof, F. Baumgärtner, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 895.
- [123] P. Kurz, B. Probst, B. Spingler, R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *15*, 2966.
- [124] A. Davison, H. S. Trop, B. V. DePamphilis, A. G. Jones, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 160.
- [125] CHECKHKL, *Programm zum Auffinden von systematischen Auslöschungen von Reflexgruppen*, M. Kretschmar, Universität Tübingen **1998**.
- [126] G. M. Sheldrick, *Universität Göttingen* **1997**.
- [127] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343.
- [128] G. M. Sheldrick, *Universität Göttingen* **2014**.
- [129] A. L. Spek, *Platon*, Universität Utrecht Niederlande **2009**.

## 7 Kristallographischer Anhang

### [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>3</sup>)](PF<sub>6</sub>) · 0.5 (NEt<sub>4</sub>)[PF<sub>6</sub>]

Tabelle 7.1: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>3</sup>)](PF<sub>6</sub>) · 0.5 (NEt<sub>4</sub>)[PF<sub>6</sub>]

Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>41</sub> F <sub>9</sub> N <sub>1.5</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3.5</sub> Tc	
Molmasse (g/mol)	1028.19	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C 2/c	
Elementarzelle	a = 34.504(2) Å	α = 90°
	b = 14.700(7) Å	β = 99.03(5)°
	c = 17.730(1) Å	γ = 90°
Volumen	8881.9(1)	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.538 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.530 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4176	
Kristallgröße	0.17 x 0.12 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	2.443 to 24.999°	
Indizes	-40 ≤ h ≤ 40, -17 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 20	
Zahl der gemessenen Reflexe	32974	
Zahl der unabhängigen Reflexe	7824 [R(int) = 0.0862]	
Vollständigkeit bis Theta	99.3 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Reflexe/ Restraints/ Parameter	7770 / 117 / 637	
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.060	
R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0646, wR <sub>2</sub> = 0.1474	
R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	R <sub>1</sub> = 0.1057, wR <sub>2</sub> = 0.1750	
Restelektronendichte	1.139 und -0.745 e · Å <sup>-3</sup>	
Diffraktometer	Xcalibur, Oxford Diffraction	

## 7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.2: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^3)](\text{PF}_6) \cdot 0.5 (\text{NEt}_4)[\text{PF}_6]$

	x	y	z	E(eq)
Tc(1)	8935(1)	9835(1)	220(1)	29(1)
C(20)	9452(2)	10466(4)	395(4)	38(2)
O(20)	9745(1)	10812(3)	460(3)	69(2)
C(30)	9206(2)	8775(4)	-128(4)	42(2)
O(30)	9375(1)	8194(3)	-331(3)	64(2)
C(10)	8819(2)	10206(4)	-832(4)	33(1)
O(10)	8736(1)	10371(3)	-1462(3)	47(1)
N(1)	9022(1)	9310(3)	1382(3)	34(1)
C(2)	8909(2)	8337(3)	1454(4)	36(2)
C(1)	9160(2)	9708(4)	2012(4)	33(1)
P(1)	8320(1)	8967(1)	43(1)	28(1)
C(31)	7886(1)	9469(4)	-516(3)	29(1)
C(32)	7877(2)	10386(4)	-710(3)	34(1)
C(33)	7547(2)	10769(4)	-1151(4)	40(2)
C(34)	7223(2)	10233(4)	-1410(4)	41(2)
C(35)	7234(2)	9322(4)	-1243(3)	36(2)
C(36)	7560(2)	8935(4)	-804(3)	34(1)
C(21)	8346(1)	7892(3)	-462(3)	27(1)
C(26)	8284(2)	7054(4)	-158(4)	41(2)
C(25)	8299(2)	6264(4)	-587(4)	52(2)
C(24)	8385(2)	6312(4)	-1310(4)	41(2)
C(23)	8451(2)	7145(4)	-1621(4)	42(2)
C(22)	8434(2)	7921(4)	-1203(4)	39(2)
C(11)	8180(2)	8619(3)	946(3)	28(1)
C(12)	7797(2)	8615(4)	1084(4)	38(2)
C(13)	7698(2)	8298(4)	1765(4)	44(2)
C(14)	7987(2)	7979(4)	2326(4)	45(2)
C(15)	8372(2)	7997(4)	2208(4)	40(2)
C(16)	8479(2)	8311(3)	1537(3)	31(1)
P(2)	8691(1)	11176(1)	845(1)	28(1)
C(51)	8659(2)	12241(3)	318(3)	29(1)
C(56)	8831(2)	12320(4)	-331(3)	36(1)

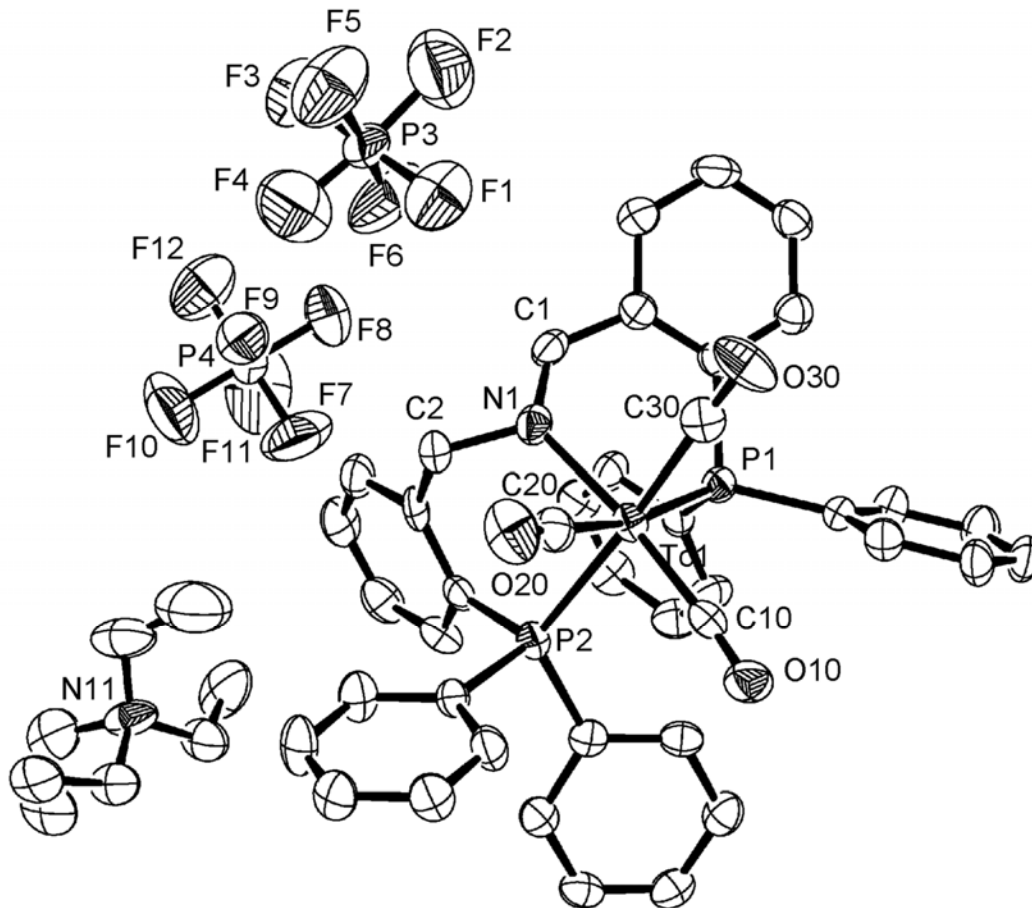


## 7 Kristallographischer Anhang

C(55)	8809(2)	13120(4)	-750(4)	42(2)
C(54)	8612(2)	13859(4)	-513(4)	43(2)
C(53)	8445(2)	13812(4)	148(4)	44(2)
C(52)	8464(2)	13008(4)	556(4)	40(2)
C(61)	8234(2)	11118(3)	1257(3)	29(1)
C(62)	7879(2)	11439(4)	861(4)	41(2)
C(63)	7534(2)	11339(4)	1160(4)	43(2)
C(64)	7536(2)	10930(4)	1849(4)	43(2)
C(65)	7880(2)	10613(4)	2245(4)	41(2)
C(66)	8228(2)	10698(4)	1958(3)	35(1)
C(41)	9065(2)	11388(4)	1685(3)	31(1)
C(46)	9168(2)	12283(4)	1907(3)	36(1)
C(45)	9442(2)	12463(4)	2558(4)	40(2)
C(44)	9619(2)	11760(4)	2993(4)	45(2)
C(43)	9518(2)	10864(4)	2782(4)	41(2)
C(42)	9245(2)	10667(4)	2130(4)	35(2)
P(3)	6044(1)	9674(1)	7774(1)	58(1)
F(1)	5664(2)	9995(4)	8029(5)	161(3)
F(2)	6237(1)	10643(3)	7908(3)	96(2)
F(3)	6435(1)	9360(3)	7453(3)	81(1)
F(4)	5881(2)	8694(4)	7599(5)	151(3)
F(5)	5879(2)	9967(4)	6927(4)	133(2)
F(6)	6251(2)	9364(4)	8578(3)	124(2)
P(4)	9841(1)	8211(3)	3600(3)	52(1)
F(10)	9818(3)	7813(6)	4431(6)	92(3)
F(8)	9872(2)	8620(6)	2801(6)	91(3)
F(9)	9472(3)	8534(8)	3599(6)	110(3)
F(7)	9683(4)	7381(9)	3300(7)	133(4)
F(11)	10248(3)	7718(8)	3621(7)	123(4)
F(12)	10058(4)	9084(8)	3979(8)	131(4)
N(11)	5000	0	5000	62(2)
C(71)	4996(4)	-393(9)	4230(8)	54(3)
C(72)	4750(4)	830(9)	4923(9)	61(4)
C(73)	4716(5)	-766(10)	5395(10)	76(4)
C(74)	5348(5)	44(12)	5491(11)	86(5)

## 7 Kristallographischer Anhang

C(75)	5199(8)	-1280(20)	4174(15)	64(6)
C(76)	4338(8)	-908(17)	5050(16)	81(7)
C(77)	4665(10)	1280(30)	5631(18)	93(11)
C(78)	5638(10)	760(30)	5272(19)	130(13)



**Abb. 7.1:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^3)](\text{PF}_6) \cdot 0.5 (\text{NEt}_4)[\text{PF}_6]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**[Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>4</sup>)]Cl · 2.5 H<sub>2</sub>O**Tabelle 7.3 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>4</sup>)]Cl · 2.5 H<sub>2</sub>O

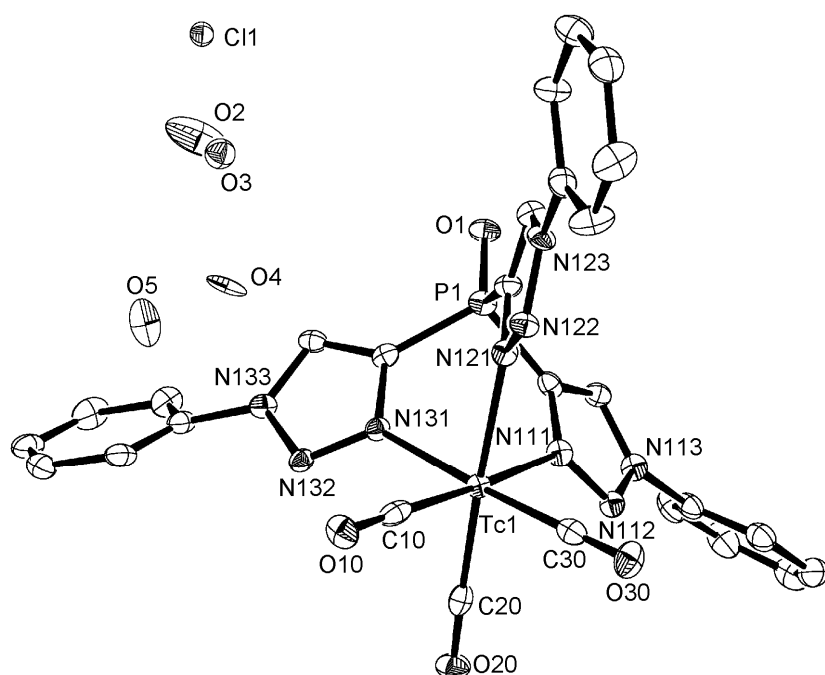
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>9</sub> O <sub>6.5</sub> PTc	
Molmasse (g/mol)	741.96	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	I4 <sub>1</sub> cd	
Elementarzelle	a = 32.557(2) Å	α = 90°
	b = 32.557(2) Å	β = 90°
	c = 11.694(1) Å	γ = 90°
Volumen	12395.2(2) Å <sup>3</sup>	
Z	16	
Berechnete Dichte	1.590 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.661 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	6000	
Kristallgröße	0.19 x 0.17 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	2.234 - 26.449°	
Indizes	-40 ≤ h ≤ 40, -40 ≤ k ≤ 40, -13 ≤ l ≤ 14	
Zahl der gemessenen Reflexe	127134	
Zahl der unabhängigen Reflexe	6240 [R(int) = 0.0803]	
Vollständigkeit bis Theta	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Reflexe/ Restraints/ Parameter	6240 / 7 / 419	
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.068	
R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0376, wR <sub>2</sub> = 0.0884	
R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	R <sub>1</sub> = 0.0454, wR <sub>2</sub> = 0.0930	
Restelektronendichte	1.150 und -0.581 e · Å <sup>-3</sup>	
Diffraktometer	CCD, Bruker	

## 7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.4: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]\text{Cl} \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$

	x	y	z	E(eq)
Tc(1)	811(1)	386(1)	3874(1)	13(1)
P(1)	1498(1)	1154(1)	2961(1)	16(1)
O(1)	1786(1)	1472(1)	2587(4)	20(1)
O(10)	408(1)	-248(1)	2304(4)	24(1)
O(20)	-27(1)	525(1)	4989(4)	23(1)
O(30)	990(2)	-303(1)	5564(4)	25(1)
N(111)	1152(2)	832(2)	4894(4)	16(1)
N(112)	1139(2)	861(2)	6016(4)	16(1)
N(113)	1413(2)	1155(2)	6285(5)	17(1)
N(121)	1394(2)	327(2)	2956(4)	16(1)
N(122)	1536(2)	-23(2)	2554(4)	17(1)
N(123)	1854(2)	79(2)	1875(4)	18(1)
N(131)	704(2)	907(2)	2721(4)	15(1)
N(132)	354(2)	987(2)	2202(4)	16(1)
N(133)	418(2)	1335(2)	1614(4)	17(1)
C(10)	553(2)	-8(2)	2876(5)	17(1)
C(20)	288(2)	474(2)	4601(5)	20(1)
C(30)	925(2)	-46(2)	4923(5)	18(1)
C(111)	1427(2)	1107(2)	4453(5)	17(1)
C(112)	1595(2)	1313(2)	5343(5)	17(1)
C(113)	1462(2)	1279(2)	7453(5)	20(1)
C(114)	1332(2)	1033(2)	8312(6)	29(2)
C(115)	1387(3)	1157(2)	9434(6)	31(2)
C(116)	1570(2)	1525(2)	9668(6)	25(2)
C(117)	1696(2)	1772(2)	8784(6)	26(1)
C(118)	1644(2)	1653(2)	7660(6)	22(1)
C(121)	1621(2)	645(2)	2539(5)	17(1)
C(122)	1917(2)	490(2)	1833(5)	18(1)
C(123)	2083(2)	-235(2)	1303(6)	21(1)
C(124)	2176(2)	-180(2)	162(6)	27(2)
C(125)	2406(2)	-477(3)	-384(6)	32(2)
C(126)	2533(2)	-824(2)	213(7)	35(2)

C(127)	2441(2)	-865(2)	1353(8)	32(2)
C(128)	2216(2)	-567(2)	1919(6)	25(1)
C(131)	988(2)	1201(2)	2447(5)	16(1)
C(132)	808(2)	1476(2)	1756(5)	17(1)
C(133)	105(2)	1505(2)	899(5)	19(1)
C(134)	221(2)	1675(2)	-136(6)	26(2)
C(135)	-76(3)	1856(2)	-810(5)	31(2)
C(136)	-484(2)	1860(2)	-448(6)	29(2)
C(137)	-590(2)	1691(2)	577(6)	27(2)
C(138)	-296(2)	1506(2)	1273(6)	22(1)
Cl(1)	2523(1)	849(1)	9684(2)	31(1)
O(2)	2663(2)	1759(2)	9998(11)	97(4)
O(4)	2717(3)	3055(3)	9921(10)	34(3)
O(5)	3484(5)	2679(3)	10316(12)	65(5)
O(3)	2226(3)	2448(3)	10387(10)	37(2)



**Abb. 7.2:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]\text{Cl} \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

## 7 Kristallographischer Anhang

**[Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>4</sup>)]Cl (SQUEEZE)**Tabelle 7.5 Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>4</sup>)]Cl (Squeeze)

Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>9</sub> O <sub>4</sub> PTc	
Molmasse (g/mol)	696.92	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	I4 <sub>1</sub> cd	
Elementarzelle	a = 32.557(2) Å	α = 90°
	b = 32.557(2) Å	β = 90°
	c = 11.694(1) Å	γ = 90°
Volumen	12395.2(2) Å <sup>3</sup>	
Z	16	
Berechnete Dichte	1.494 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.650 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	5600	
Kristallgröße	0.19 x 0.17 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	2.234 - 26.449°	
Indizes	-40 ≤ h ≤ 40, -40 ≤ k ≤ 40, -13 ≤ l ≤ 14	
Zahl der gemessenen Reflexe	127134	
Zahl der unabhängigen Reflexe	6240 [R(int) = 0.0771]	
Vollständigkeit bis Theta	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Reflexe/ Restraints/ Parameter	6240 / 1 / 388	
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.045	
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0328, wR <sub>2</sub> = 0.0683	
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	R <sub>1</sub> = 0.0362, wR <sub>2</sub> = 0.0693	
Restelektronendichte	0.375 und -0.451 e · Å <sup>-3</sup>	
Diffraktometer	CCD, Bruker	

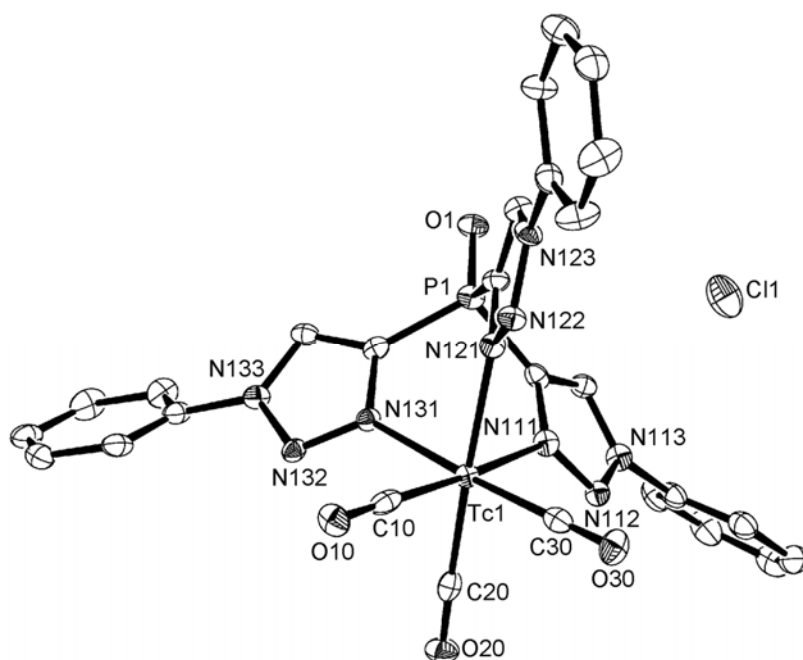
## 7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.6: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]\text{Cl}$  (Squeeze)

	x	y	z	E(eq)
Tc(1)	811(1)	386(1)	3874(1)	13(1)
P(1)	1498(1)	1154(1)	2961(1)	16(1)
O(1)	1785(1)	1471(1)	2587(3)	19(1)
O(10)	411(1)	-250(1)	2302(3)	24(1)
O(20)	-27(1)	525(1)	4989(3)	22(1)
O(30)	990(1)	-305(1)	5561(3)	23(1)
N(111)	1151(1)	831(1)	4895(3)	15(1)
N(112)	1139(1)	863(1)	6010(3)	15(1)
N(113)	1413(1)	1155(1)	6278(3)	16(1)
N(121)	1393(1)	327(1)	2952(3)	15(1)
N(122)	1537(1)	-22(1)	2556(3)	16(1)
N(123)	1854(1)	81(1)	1878(3)	17(1)
N(131)	703(1)	907(1)	2722(3)	14(1)
N(132)	355(1)	986(1)	2200(3)	15(1)
N(133)	419(1)	1334(1)	1614(3)	16(1)
C(10)	555(1)	-8(2)	2879(4)	16(1)
C(20)	290(2)	475(1)	4601(4)	19(1)
C(30)	924(1)	-46(2)	4923(4)	17(1)
C(111)	1426(2)	1106(2)	4457(4)	16(1)
C(112)	1598(1)	1314(1)	5343(4)	16(1)
C(113)	1462(1)	1279(2)	7447(4)	18(1)
C(114)	1330(2)	1029(2)	8315(5)	28(1)
C(115)	1385(2)	1157(2)	9430(4)	30(1)
C(116)	1573(2)	1527(2)	9666(4)	26(1)
C(117)	1698(2)	1774(2)	8792(5)	27(1)
C(118)	1646(2)	1652(2)	7657(4)	21(1)
C(121)	1621(1)	647(2)	2536(4)	16(1)
C(122)	1917(2)	490(1)	1831(4)	17(1)
C(123)	2085(1)	-236(1)	1300(4)	20(1)
C(124)	2178(2)	-180(2)	162(4)	25(1)
C(125)	2407(2)	-480(2)	-389(5)	32(1)
C(126)	2534(2)	-826(2)	222(5)	35(1)



C(127)	2441(2)	-867(2)	1339(6)	31(1)
C(128)	2216(2)	-567(2)	1920(5)	24(1)
C(131)	988(1)	1200(1)	2449(4)	16(1)
C(132)	805(1)	1476(1)	1756(4)	17(1)
C(133)	107(2)	1504(1)	906(4)	19(1)
C(134)	221(2)	1675(2)	-131(4)	26(1)
C(135)	-76(2)	1857(2)	-811(4)	29(1)
C(136)	-485(2)	1861(2)	-449(5)	28(1)
C(137)	-590(2)	1692(2)	575(5)	26(1)
C(138)	-295(2)	1505(1)	1276(5)	22(1)
Cl(1)	2522(1)	850(1)	9684(1)	31(1)



**Abb. 7.3:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^4)]\text{Cl}$  (Squeeze). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

## 7 Kristallographischer Anhang

**[Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>5</sup>)]Cl · 1.5 H<sub>2</sub>O**Tabelle 7.7: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(CO)<sub>3</sub>(L<sup>5</sup>)]Cl · 1.5 H<sub>2</sub>O

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>9</sub> O <sub>5.5</sub> PTc	
Molmasse (g/mol)	763.00	
Messtemperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Elementarzelle	a = 11.644(8) Å	α = 90°
	b = 20.063(2) Å	β = 96.41(3)°
	c = 28.668(2) Å	γ = 90°
Volumen	6655.0(8) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.523 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.616 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3088	
Kristallgröße	0.16 x 0.13 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	2.369 - 27.154°	
Indizes	-13 ≤ h ≤ 14, -24 ≤ k ≤ 25, -36 ≤ l ≤ 36	
Zahl der gemessenen Reflexe	46446	
Zahl der unabhängigen Reflexe	7345 [R(int) = 0.0459]	
Vollständigkeit bis Theta	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Reflexe/ Restraints/ Parameter	7345 / 20 / 451	
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.141	
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0520, wR <sub>2</sub> = 0.1116	
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	R <sub>1</sub> = 0.0659, wR <sub>2</sub> = 0.1185	
Restelektronendichte	1.090 und -0.907 e · Å <sup>-3</sup>	
Diffraktometer	CCD, Bruker	

## 7 Kristallographischer Anhang

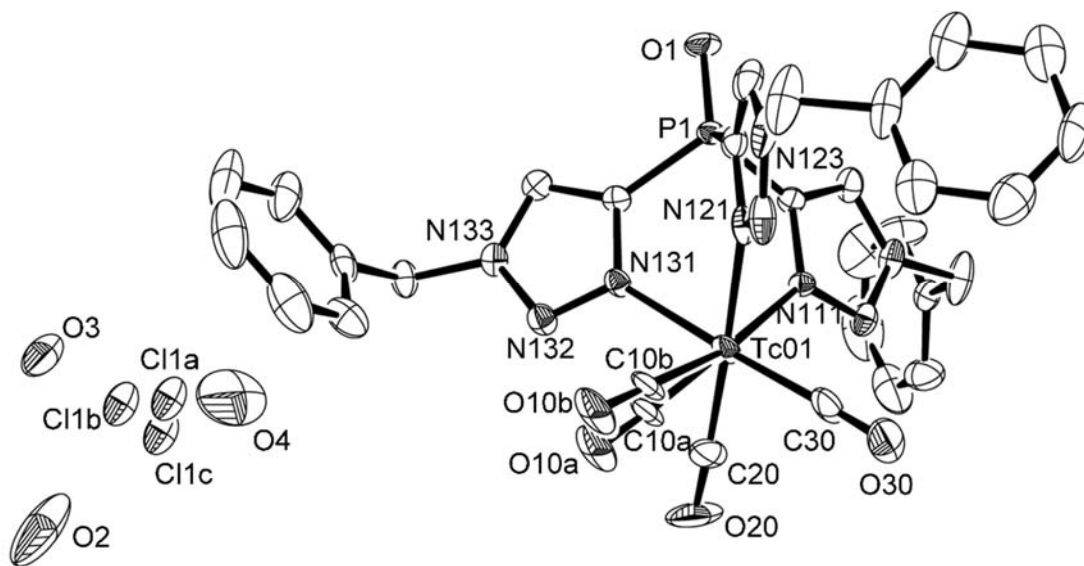
Tabelle 7.8: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^5)]\text{Cl} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$

	x	y	z	E(eq)
C(10A)	1621(9)	576(8)	5114(5)	26(2)
O(10A)	873(9)	761(5)	4863(3)	43(2)
C(10B)	1352(9)	465(9)	5215(5)	26(2)
O(10B)	475(9)	616(5)	5006(4)	43(2)
C(30)	3702(5)	785(2)	5118(1)	46(1)
C(20)	3033(4)	-506(2)	5193(1)	36(1)
O(30)	4143(5)	1082(2)	4852(1)	83(2)
O(20)	3091(4)	-974(2)	4972(1)	59(1)
C(125)	15(4)	2632(2)	5642(2)	38(1)
C(111)	4435(3)	196(2)	6534(1)	17(1)
C(112)	5523(3)	26(2)	6728(1)	24(1)
C(113)	7286(3)	-366(2)	6358(2)	39(1)
C(114)	8129(3)	203(2)	6409(1)	22(1)
C(115)	8390(4)	503(3)	6835(2)	46(1)
C(116)	9119(6)	1057(3)	6871(2)	75(2)
C(117)	9590(5)	1281(3)	6481(3)	68(2)
C(118)	9378(5)	961(3)	6069(3)	65(2)
C(119)	8643(4)	423(3)	6027(2)	43(1)
C(121)	2822(3)	1211(2)	6462(1)	17(1)
C(122)	2605(3)	1855(2)	6583(1)	21(1)
C(131)	2119(3)	-102(2)	6549(1)	22(1)
C(132)	1347(3)	-507(2)	6742(2)	34(1)
C(133)	-172(4)	-1317(2)	6360(2)	55(2)
C(134)	231(3)	-2018(2)	6284(2)	41(1)
C(135)	98(4)	-2277(2)	5837(2)	46(1)
C(136)	482(5)	-2913(3)	5753(2)	50(1)
C(137)	979(4)	-3294(2)	6108(2)	48(1)
C(138)	1113(5)	-3048(3)	6558(2)	56(1)
C(139)	740(4)	-2407(3)	6650(2)	51(1)
N(111)	4395(2)	120(1)	6055(1)	16(1)
N(112)	5411(3)	-84(2)	5949(1)	22(1)
N(113)	6081(2)	-140(2)	6359(1)	24(1)

## 7 Kristallographischer Anhang

N(121)	2683(2)	1177(1)	5980(1)	18(1)
N(122)	2391(3)	1768(2)	5804(1)	23(1)
N(123)	2346(2)	2176(1)	6172(1)	20(1)
N(131)	1966(2)	-203(1)	6073(1)	22(1)
N(132)	1146(3)	-649(2)	5966(1)	32(1)
N(133)	778(3)	-827(2)	6370(2)	37(1)
O(1)	3317(2)	555(2)	7306(1)	31(1)
P(1)	3197(1)	474(1)	6794(1)	18(1)
Tc(01)	2876(1)	301(1)	5552(1)	23(1)
C(124)	654(3)	2912(2)	6036(2)	28(1)
C(129)	105(4)	3224(2)	6374(2)	45(1)
C(126)	-1178(4)	2662(3)	5596(2)	56(2)
C(127)	-1725(5)	2974(3)	5934(3)	64(2)
C(128)	-1114(5)	3258(3)	6319(3)	67(2)
C(123)	1952(3)	2865(2)	6089(1)	24(1)
Cl(1A)	7955(3)	8408(1)	7256(1)	57(1)
Cl(1B)	7159(7)	8237(4)	7359(2)	57(1)
Cl(1C)	7567(9)	8687(4)	7255(3)	57(1)
O(2)	5000	9049(4)	7500	279(11)
O(4)	6167(10)	7377(5)	7478(4)	104(4)
O(3)	9420(20)	8878(9)	7373(5)	216(13)

---



**Abb. 7.4:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{L}^5)]\text{Cl} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Tc(CO)<sub>3</sub>(NCS)<sub>3</sub>]**Tabelle 7.9: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Tc(CO)<sub>3</sub>(NCS)<sub>3</sub>]

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>72</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub> Tc	
Molmasse (g/mol)	841.18	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Elementarzelle	a = 17.568(1) Å	α = 90°
	b = 27.327(2) Å	β = 106.21(2)°
	c = 20.255(2) Å	γ = 90°
Volumen	9338.0(1) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.197 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.479 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3600	
Kristallgröße	0.5 x 0.5 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	2.223 to 28.012°	
Indizes	-23 ≤ h ≤ 23, -36 ≤ k ≤ 36, -26 ≤ l ≤ 26	
Zahl der gemessenen Reflexe	240772	
Zahl der unabhängigen Reflexe	22410 [R(int) = 0.0613]	
Vollständigkeit bis Theta	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Reflexe/ Restraints/ Parameter	22410 / 34 / 944	
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.026	
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0594, wR <sub>2</sub> = 0.1331	
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	R <sub>1</sub> = 0.0888, wR <sub>2</sub> = 0.1559	
Restelektronendichte	1.677 und -1.382 e · Å <sup>-3</sup>	
Diffraktometer	CCD, Bruker	

## 7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.10: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCS})_3]$

	x	y	z	E(eq)
C(1)	2804(2)	2344(1)	7961(2)	31(1)
C(11)	7155(2)	403(1)	8274(2)	44(1)
C(15)	6524(2)	-52(1)	7191(2)	35(1)
C(16)	6208(2)	387(1)	6741(2)	39(1)
C(17)	5493(2)	240(2)	6155(2)	44(1)
C(18)	5132(3)	676(2)	5707(2)	59(1)
C(19)	7932(2)	238(1)	7477(2)	38(1)
C(2)	3991(2)	813(1)	7858(2)	33(1)
C(20)	8100(2)	-50(1)	6891(2)	38(1)
C(21)	8760(3)	192(2)	6654(3)	58(1)
C(22)	8916(3)	-58(2)	6056(3)	73(2)
C(23)	7528(2)	-462(1)	8100(2)	35(1)
C(24)	8258(2)	-468(2)	8708(2)	47(1)
C(25)	8372(2)	-986(2)	9010(2)	47(1)
C(26)	9128(3)	-1030(2)	9589(3)	63(1)
C(27)	2470(3)	9819(1)	6845(2)	45(1)
C(28)	2870(3)	9573(2)	6355(2)	54(1)
C(29)	2953(3)	9936(2)	5813(2)	56(1)
C(3)	1437(2)	955(1)	7353(2)	34(1)
C(30)	3322(3)	9716(2)	5284(3)	65(1)
C(31)	2898(2)	9206(1)	7794(2)	35(1)
C(32)	3554(2)	9522(1)	8231(2)	38(1)
C(33)	4158(3)	9214(2)	8734(3)	60(1)
C(34)	4851(3)	9520(2)	9148(3)	70(2)
C(35)	1630(3)	9096(1)	6940(2)	47(1)
C(36)	973(4)	9282(2)	6326(3)	79(2)
C(37)	449(4)	8849(3)	6015(3)	94(2)
C(38)	-60(6)	8968(4)	5294(5)	165(5)
C(39)	1804(2)	9802(1)	7750(2)	36(1)
C(40)	1629(2)	9571(1)	8371(2)	38(1)
C(4)	7571(2)	7119(1)	7345(3)	50(1)
C(41)	1082(2)	9908(1)	8634(2)	44(1)



## 7 Kristallographischer Anhang

C(42)	981(3)	9740(2)	9321(3)	60(1)
C(43)	4374(2)	7216(2)	8123(2)	42(1)
C(44)	4359(3)	7659(2)	8573(2)	55(1)
C(47)	5832(3)	7188(2)	8240(3)	74(2)
C(5)	6446(3)	8506(2)	7829(2)	46(1)
C(51)	4836(2)	6753(1)	7296(3)	47(1)
C(52)	5372(3)	6660(2)	6846(3)	57(1)
C(53)	5214(3)	6142(2)	6538(3)	57(1)
C(54)	5711(3)	6015(3)	6074(3)	87(2)
C(55)	4958(2)	7668(2)	7319(3)	52(1)
C(56)	4195(3)	7749(2)	6768(2)	48(1)
C(57)	4174(4)	8259(2)	6493(3)	71(1)
C(58)	3470(5)	8313(3)	5898(4)	106(3)
C(6)	8888(2)	8651(1)	7418(2)	36(1)
C(63)	4840(4)	7797(3)	3761(3)	100(2)
C(64)	4213(4)	7416(3)	3708(3)	100(2)
C(67)	5932(3)	7213(1)	3730(2)	45(1)
C(68)	6227(2)	7188(2)	4497(2)	43(1)
C(12A)	6577(2)	264(2)	8666(2)	51(1)
C(13A)	6524(6)	743(4)	9070(5)	60(3)
C(14A)	5900(5)	689(3)	9441(4)	57(2)
C(12B)	6577(2)	264(2)	8666(2)	51(1)
C(14B)	6085(7)	1017(4)	9058(6)	43(3)
C(13B)	6494(7)	540(5)	9324(7)	37(3)
C(59A)	5939(5)	8115(3)	3692(5)	59(1)
C(60A)	6681(5)	8124(3)	3455(5)	59(1)
C(61A)	7249(5)	8614(3)	3682(4)	59(1)
C(62A)	7685(5)	8762(3)	4381(4)	59(1)
C(59B)	6166(9)	8111(5)	3299(8)	59(1)
C(60B)	6731(8)	8259(5)	3951(7)	59(1)
C(61B)	7072(8)	8676(5)	3914(8)	59(1)
C(62B)	7802(8)	8754(5)	3807(7)	59(1)
C(45A)	3817(4)	7554(2)	9034(2)	66(1)
C(46A)	3608(4)	7986(2)	9416(3)	50(2)
C(45B)	3817(4)	7554(2)	9034(2)	66(1)

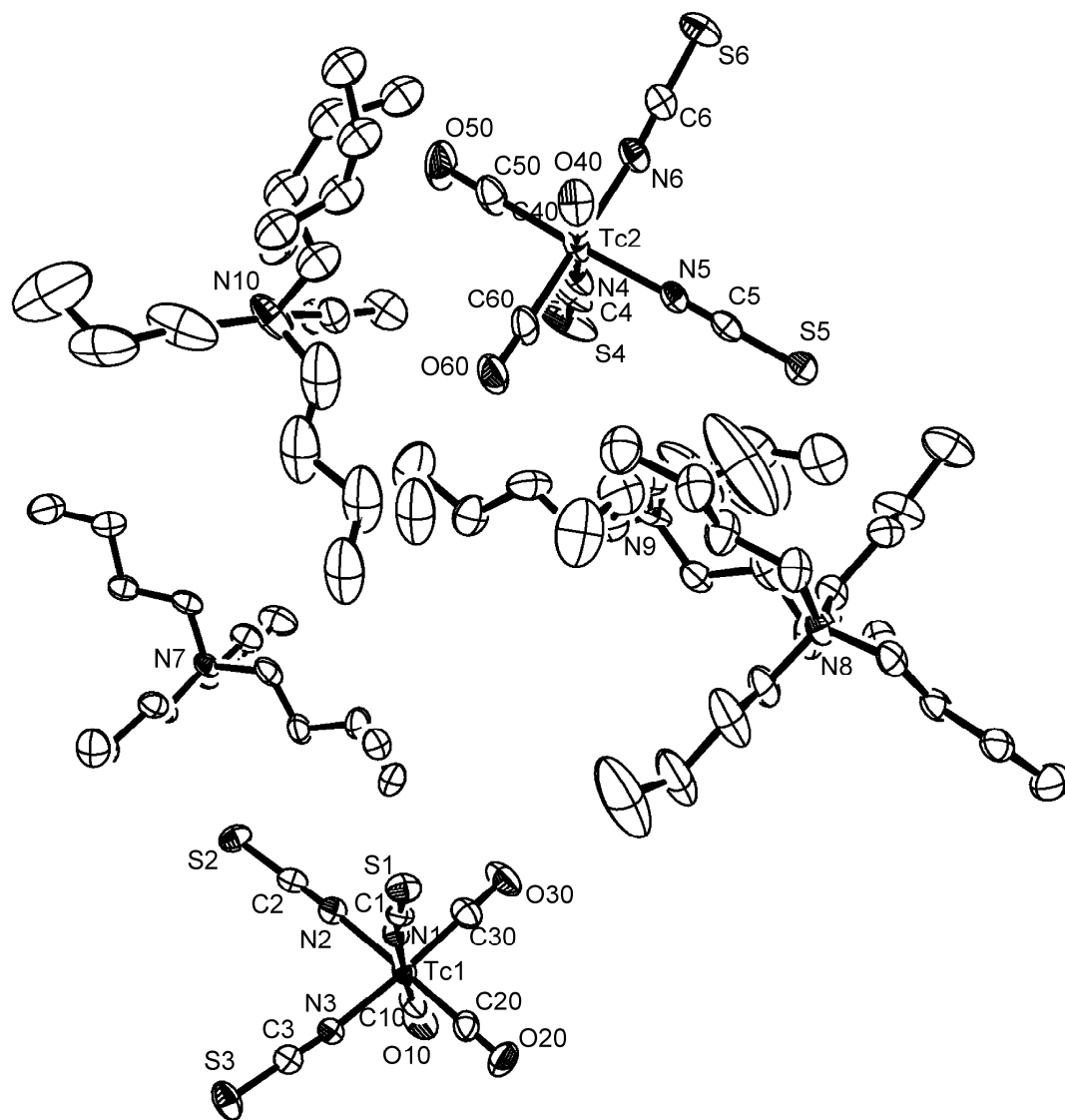
## 7 Kristallographischer Anhang

C(46B)	4251(13)	7266(6)	9515(8)	60(6)
C(69A)	6610(3)	6693(2)	4717(2)	50(1)
C(70A)	6979(4)	6707(2)	5488(3)	57(2)
C(69B)	6610(3)	6693(2)	4717(2)	50(1)
C(70B)	7448(9)	6626(6)	4455(8)	58(5)
S(3)	776(1)	799(1)	6634(1)	52(1)
S(5)	6084(1)	8656(1)	8466(1)	75(1)
C(65A)	3706(4)	7570(3)	4182(3)	100(2)
C(66A)	2998(5)	7308(4)	4063(4)	100(2)
C(65B)	3706(4)	7570(3)	4182(3)	100(2)
C(66B)	3767(18)	7563(13)	4748(14)	100(2)
C(48A)	5994(4)	6746(2)	8721(4)	101(2)
C(50A)	6665(17)	6421(8)	9736(13)	213(15)
C(49A)	6360(20)	6832(7)	9256(14)	250(20)
C(48B)	5994(4)	6746(2)	8721(4)	101(2)
C(49B)	6657(6)	6808(5)	9467(7)	73(4)
C(50B)	6449(8)	7188(5)	9933(7)	89(4)
C(71)	5157(3)	7571(2)	2669(2)	55(1)
C(72)	4726(4)	7976(2)	2221(4)	101(3)
C(73)	4364(4)	7791(4)	1498(4)	119(3)
C(74)	4959(5)	7635(5)	1149(4)	197(6)
C(10)	2859(2)	692(1)	9240(2)	40(1)
C(20)	2127(3)	1562(1)	9183(2)	41(1)
C(30)	3716(3)	1498(2)	9475(2)	44(1)
C(40)	6892(2)	8787(2)	6083(2)	39(1)
C(60)	6176(2)	7927(2)	6030(2)	45(1)
C(50)	7644(2)	7978(2)	5865(2)	50(1)
N(7)	7285(2)	32(1)	7760(2)	32(1)
N(8)	2204(2)	9480(1)	7331(2)	36(1)
N(9)	4998(2)	7209(1)	7740(2)	47(1)
N(10)	5483(2)	7675(1)	3432(2)	60(1)
N(1)	2832(2)	1952(1)	8180(2)	32(1)
N(2)	3606(2)	984(1)	8177(2)	34(1)
N(3)	1904(2)	1061(1)	7860(2)	29(1)
N(4)	7454(2)	7503(1)	7102(2)	46(1)

## 7 Kristallographischer Anhang

N(5)	6698(2)	8399(1)	7383(2)	37(1)
N(6)	8283(2)	8465(1)	7162(2)	38(1)
O(10)	2874(2)	347(1)	9566(2)	55(1)
O(20)	1691(2)	1738(1)	9440(2)	62(1)
O(30)	4238(2)	1625(1)	9921(2)	65(1)
O(40)	6711(2)	9146(1)	5782(2)	53(1)
O(50)	7931(2)	7857(2)	5450(2)	74(1)
O(60)	5578(2)	7777(1)	5699(2)	61(1)
S(1)	2762(1)	2894(1)	7625(1)	43(1)
S(2)	4524(1)	572(1)	7391(1)	43(1)
S(4)	7741(1)	6582(1)	7713(1)	80(1)
S(6)	9731(1)	8919(1)	7789(1)	50(1)
Tc(01)	2843(1)	1281(1)	8735(1)	29(1)
Tc(02)	7165(1)	8183(1)	6560(1)	35(1)

---



**Abb. 7.5:** Ellipsoiddarstellung von  $(NBu_4)_2[Tc(CO)_3(NCS)_3]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[{Tc(CO)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(CN)<sub>6</sub>] · 0.5 CH<sub>3</sub>OH · 1.5 H<sub>2</sub>O**Tabelle 7.11: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[{Tc(CO)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(CN)<sub>6</sub>] · 0.5 CH<sub>3</sub>OH · 1.5 H<sub>2</sub>O

Summenformel	C <sub>50.5</sub> H <sub>77</sub> N <sub>8</sub> O <sub>14</sub> Tc <sub>4</sub>	
Molmasse (g/mol)	1412.20	
Messtemperatur	200 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 13.215(1) Å	$\alpha = 80.93(1)^\circ$
	b = 13.217(1) Å	$\beta = 80.47(1)^\circ$
	c = 19.313(1) Å	$\gamma = 89.78(1)^\circ$
Volumen	3284.3(4) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.428 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.884 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1440	
Kristallgröße	0.240 x 0.160 x 0.140 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	2.249 - 26.445°	
Indizes	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -24 ≤ l ≤ 24	
Zahl der gemessenen Reflexe	73179	
Zahl der unabhängigen Reflexe	13484 [R(int) = 0.0255]	
Vollständigkeit bis Theta	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Reflexe/ Restraints/ Parameter	13484 / 0 / 662	
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.154	
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0255, wR <sub>2</sub> = 0.0553	
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	R <sub>1</sub> = 0.0306, wR <sub>2</sub> = 0.0580	
Restelektronendichte	1.013 und -0.905 e · Å <sup>-3</sup>	
Diffraktometer	CCD, Bruker	

## 7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.12: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6] \cdot 0.5 \text{ CH}_3\text{OH} \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$

	x	y	z	E(eq)
N(1)	5783(2)	2504(2)	7750(1)	15(1)
C(1)	5273(2)	2582(2)	7319(1)	15(1)
N(2)	5527(2)	3815(2)	8789(1)	15(1)
C(2)	4905(2)	4417(2)	8796(1)	15(1)
N(3)	7303(2)	4010(2)	7721(1)	15(1)
C(3)	7399(2)	4710(2)	7281(1)	15(1)
N(4)	5514(2)	4319(2)	6239(1)	15(1)
C(4)	6120(2)	4938(2)	6234(1)	15(1)
N(5)	5169(2)	6135(2)	7709(1)	14(1)
C(5)	5888(2)	6223(2)	7282(1)	14(1)
N(6)	3762(2)	4091(2)	7312(1)	15(1)
C(6)	3658(2)	4621(2)	7731(1)	15(1)
C(1A)	5783(2)	2504(2)	7750(1)	15(1)
N(1A)	5273(2)	2582(2)	7319(1)	15(1)
C(2A)	5527(2)	3815(2)	8789(1)	15(1)
N(2A)	4905(2)	4417(2)	8796(1)	15(1)
C(3A)	7303(2)	4010(2)	7721(1)	15(1)
N(3A)	7399(2)	4710(2)	7281(1)	15(1)
C(4A)	5514(2)	4319(2)	6239(1)	15(1)
N(4A)	6120(2)	4938(2)	6234(1)	15(1)
C(5A)	5169(2)	6135(2)	7709(1)	14(1)
N(5A)	5888(2)	6223(2)	7282(1)	14(1)
C(6A)	3762(2)	4091(2)	7312(1)	15(1)
N(6A)	3658(2)	4621(2)	7731(1)	15(1)
C(10)	3282(2)	2100(2)	6904(1)	18(1)
C(30)	5021(2)	2336(2)	5855(1)	17(1)
C(20)	3536(2)	3792(2)	5852(1)	16(1)
C(31)	7728(2)	1818(2)	8198(1)	19(1)
C(11)	5999(2)	1671(2)	9235(1)	17(1)
C(21)	7499(2)	3143(2)	9202(1)	16(1)
C(22)	4194(2)	6430(2)	9162(1)	16(1)
C(12)	2719(2)	4958(2)	9181(1)	17(1)

## 7 Kristallographischer Anhang

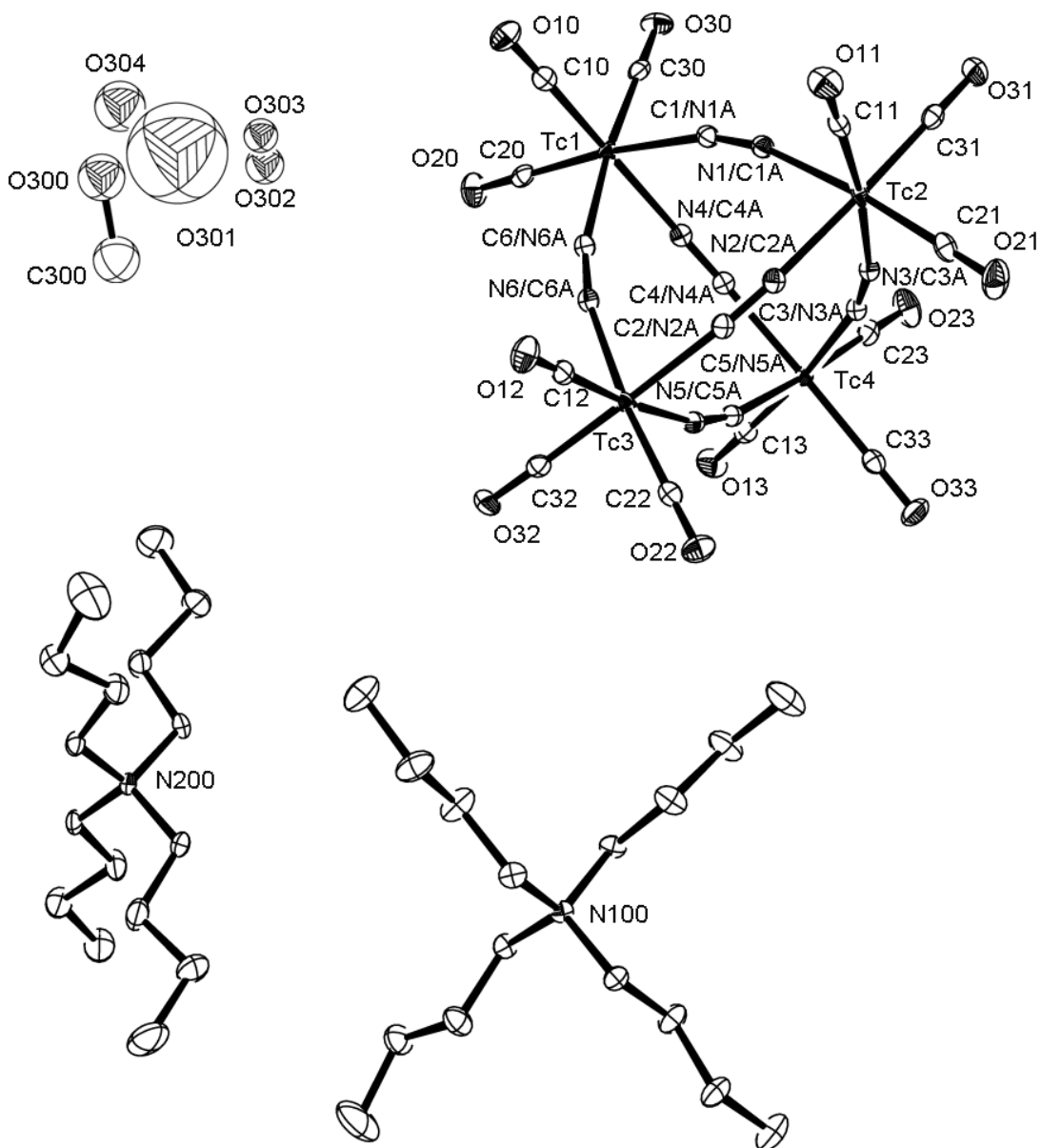
C(32)	3000(2)	6646(2)	8121(1)	16(1)
C(13)	6801(2)	7105(2)	5815(1)	17(1)
C(23)	8271(2)	5604(2)	5791(1)	16(1)
C(33)	8102(2)	6865(2)	6815(1)	18(1)
C(101)	5037(2)	1168(2)	2928(1)	15(1)
C(102)	5485(2)	428(2)	3475(1)	22(1)
C(103)	6144(2)	992(2)	3872(2)	28(1)
C(104)	6606(3)	253(2)	4418(2)	38(1)
C(105)	5210(2)	33(2)	1991(1)	15(1)
C(106)	6146(2)	619(2)	1550(1)	21(1)
C(107)	6743(2)	-50(2)	1055(2)	24(1)
C(108)	7691(2)	523(3)	610(2)	36(1)
C(109)	4032(2)	1527(2)	1967(1)	15(1)
C(110)	3582(2)	1230(2)	1351(1)	24(1)
C(111)	3057(2)	2157(2)	997(2)	25(1)
C(112)	2734(3)	1964(3)	308(2)	55(1)
C(113)	3627(2)	-71(2)	2864(1)	16(1)
C(114)	2841(2)	404(2)	3370(2)	26(1)
C(115)	2074(2)	-386(2)	3814(2)	30(1)
C(116)	1305(2)	96(2)	4337(2)	35(1)
C(201)	176(2)	4967(2)	2156(1)	18(1)
C(202)	-248(2)	4476(2)	1601(2)	31(1)
C(203)	509(2)	3770(3)	1260(2)	35(1)
C(204)	63(3)	3257(3)	719(2)	51(1)
C(205)	-1457(2)	4942(2)	3031(1)	16(1)
C(206)	-1184(2)	4194(2)	3650(1)	25(1)
C(207)	-2120(2)	3509(2)	3990(2)	25(1)
C(208)	-1949(3)	2822(3)	4669(2)	54(1)
C(209)	-1065(2)	6400(2)	2076(1)	16(1)
C(210)	-307(2)	7148(2)	1571(1)	23(1)
C(211)	-855(2)	7879(2)	1078(2)	26(1)
C(212)	-99(2)	8620(2)	560(2)	32(1)
C(213)	18(2)	6133(2)	3035(1)	16(1)
C(214)	-607(2)	6844(2)	3475(1)	22(1)
C(215)	11(2)	7217(2)	3992(2)	26(1)

## 7 Kristallographischer Anhang

C(216)	-619(3)	7918(3)	4443(2)	38(1)
N(100)	4478(2)	662(1)	2437(1)	13(1)
N(200)	-580(1)	5612(2)	2575(1)	14(1)
O(10)	2650(1)	1492(2)	7121(1)	29(1)
O(30)	5438(2)	1868(1)	5450(1)	27(1)
O(20)	3042(1)	4174(2)	5455(1)	25(1)
O(31)	8323(2)	1254(2)	8004(1)	34(1)
O(11)	5579(2)	1035(1)	9649(1)	28(1)
O(21)	7969(1)	3380(2)	9599(1)	26(1)
O(22)	4389(2)	6950(1)	9545(1)	24(1)
O(12)	2033(2)	4583(2)	9579(1)	28(1)
O(32)	2498(1)	7281(1)	7901(1)	27(1)
O(13)	6572(2)	7775(1)	5422(1)	27(1)
O(23)	8913(1)	5370(2)	5378(1)	27(1)
O(33)	8666(2)	7376(2)	7003(1)	32(1)
Tc(1)	4341(1)	3143(1)	6539(1)	12(1)
Tc(2)	6701(1)	2753(1)	8525(1)	11(1)
Tc(3)	3863(1)	5589(1)	8493(1)	11(1)
Tc(4)	7175(1)	5987(1)	6494(1)	11(1)
O(300)	9855(5)	33(5)	2278(3)	65(2)
C(300)	10543(7)	864(7)	1966(5)	64(2)
O(302)	9143(4)	1423(4)	3222(3)	44(1)
O(303)	9018(7)	1010(8)	3393(5)	37(2)
O(301)	8700(14)	340(14)	2535(9)	106(5)

---





**Abb. 7.6:** Ellipsoiddarstellung von  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6] \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

## 7 Kristallographischer Anhang

**(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[{Tc(CO)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(CN)<sub>6</sub>] (SQUEEZE)**Tabelle 7.13: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[{Tc(CO)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(CN)<sub>6</sub>] (SQUEEZE)

Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>72</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> Tc <sub>4</sub>	
Molmasse (g/mol)	1369.15	
Messtemperatur	200 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 13.215(1) Å	$\alpha = 80.93(1)^\circ$
	b = 13.217(1) Å	$\beta = 80.47(1)^\circ$
	c = 19.313(1) Å	$\gamma = 89.78(1)^\circ$
Volumen	3284.3(4) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.385 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.880 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1392	
Kristallgröße	0.240 x 0.160 x 0.140 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	2.234 - 26.445°	
Indizes	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -24 ≤ l ≤ 24	
Zahl der gemessenen Reflexe	73242	
Zahl der unabhängigen Reflexe	13495 [R(int) = 0.0254]	
Vollständigkeit bis Theta	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Reflexe/ Restraints/ Parameter	13495 / 0 / 637	
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.148	
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0221, wR <sub>2</sub> = 0.0473	
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	R <sub>1</sub> = 0.0269, wR <sub>2</sub> = 0.0495	
Restelektronendichte	0.420 und -0.634 e · Å <sup>-3</sup>	
Diffraktometer	CCD, Bruker	

## 7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.14: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Tc}(\text{CO})_3\}_4(\text{CN})_6]$  (SQUEEZE)

	x	y	z	E(eq)
N(1)	5783(1)	2504(1)	7750(1)	15(1)
C(1)	5272(1)	2583(1)	7319(1)	15(1)
N(2)	5528(1)	3815(1)	8789(1)	15(1)
C(2)	4905(1)	4418(1)	8796(1)	15(1)
N(3)	7303(1)	4010(1)	7721(1)	15(1)
C(3)	7399(1)	4709(1)	7281(1)	15(1)
N(4)	5514(1)	4319(1)	6239(1)	15(1)
C(4)	6120(1)	4937(1)	6234(1)	15(1)
N(5)	5169(1)	6134(1)	7709(1)	14(1)
C(5)	5888(1)	6223(1)	7282(1)	14(1)
N(6)	3762(1)	4091(1)	7312(1)	15(1)
C(6)	3659(1)	4621(1)	7731(1)	15(1)
C(1A)	5783(1)	2504(1)	7750(1)	15(1)
N(1A)	5272(1)	2583(1)	7319(1)	15(1)
C(2A)	5528(1)	3815(1)	8789(1)	15(1)
N(2A)	4905(1)	4418(1)	8796(1)	15(1)
C(3A)	7303(1)	4010(1)	7721(1)	15(1)
N(3A)	7399(1)	4709(1)	7281(1)	15(1)
C(4A)	5514(1)	4319(1)	6239(1)	15(1)
N(4A)	6120(1)	4937(1)	6234(1)	15(1)
C(5A)	5169(1)	6134(1)	7709(1)	14(1)
N(5A)	5888(1)	6223(1)	7282(1)	14(1)
C(6A)	3762(1)	4091(1)	7312(1)	15(1)
N(6A)	3659(1)	4621(1)	7731(1)	15(1)
C(10)	3282(2)	2101(2)	6905(1)	18(1)
C(30)	5022(2)	2337(2)	5855(1)	17(1)
C(20)	3536(2)	3793(2)	5852(1)	16(1)
C(31)	7727(2)	1818(2)	8198(1)	19(1)
C(11)	6000(2)	1672(2)	9234(1)	17(1)
C(21)	7498(2)	3144(2)	9202(1)	16(1)
C(22)	4194(2)	6430(2)	9162(1)	16(1)
C(12)	2719(2)	4958(2)	9181(1)	17(1)

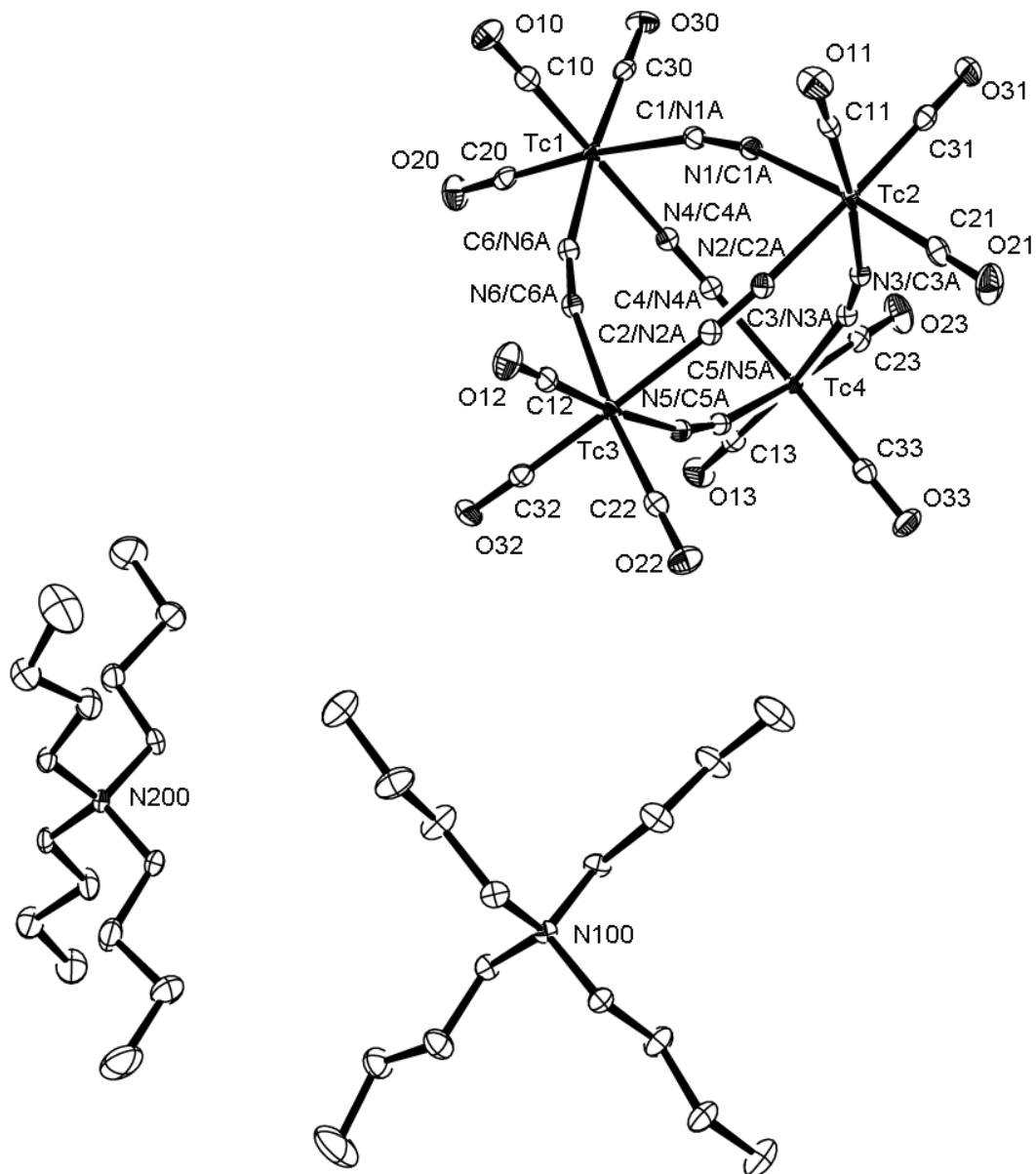
## 7 Kristallographischer Anhang

C(32)	3001(2)	6646(2)	8121(1)	16(1)
C(13)	6801(2)	7105(2)	5815(1)	17(1)
C(23)	8270(2)	5604(2)	5791(1)	16(1)
C(33)	8103(2)	6865(2)	6816(1)	18(1)
C(101)	5038(2)	1168(1)	2928(1)	15(1)
C(102)	5486(2)	428(2)	3475(1)	22(1)
C(103)	6143(2)	992(2)	3872(1)	27(1)
C(104)	6607(2)	253(2)	4417(1)	38(1)
C(105)	5209(2)	33(1)	1991(1)	15(1)
C(106)	6146(2)	620(2)	1549(1)	21(1)
C(107)	6743(2)	-49(2)	1054(1)	24(1)
C(108)	7693(2)	522(2)	610(1)	36(1)
C(109)	4033(2)	1526(1)	1967(1)	15(1)
C(110)	3582(2)	1229(2)	1352(1)	24(1)
C(111)	3056(2)	2157(2)	997(1)	25(1)
C(112)	2733(3)	1963(3)	309(2)	55(1)
C(113)	3628(2)	-70(1)	2863(1)	16(1)
C(114)	2842(2)	405(2)	3370(1)	26(1)
C(115)	2074(2)	-387(2)	3815(1)	30(1)
C(116)	1305(2)	94(2)	4338(1)	35(1)
C(201)	175(2)	4965(2)	2157(1)	18(1)
C(202)	-249(2)	4477(2)	1601(1)	31(1)
C(203)	508(2)	3770(2)	1261(1)	36(1)
C(204)	64(2)	3256(3)	721(2)	51(1)
C(205)	-1457(1)	4942(2)	3031(1)	16(1)
C(206)	-1183(2)	4194(2)	3649(1)	24(1)
C(207)	-2120(2)	3510(2)	3990(1)	25(1)
C(208)	-1946(2)	2819(2)	4667(2)	53(1)
C(209)	-1065(1)	6401(2)	2077(1)	16(1)
C(210)	-308(2)	7147(2)	1571(1)	23(1)
C(211)	-855(2)	7880(2)	1077(1)	26(1)
C(212)	-99(2)	8622(2)	560(1)	31(1)
C(213)	17(2)	6133(2)	3036(1)	16(1)
C(214)	-607(2)	6844(2)	3475(1)	22(1)
C(215)	9(2)	7217(2)	3992(1)	26(1)

## 7 Kristallographischer Anhang

C(216)	-619(2)	7918(2)	4442(2)	38(1)
N(100)	4478(1)	662(1)	2437(1)	13(1)
N(200)	-580(1)	5612(1)	2575(1)	14(1)
O(10)	2649(1)	1492(1)	7121(1)	29(1)
O(30)	5438(1)	1868(1)	5450(1)	27(1)
O(20)	3041(1)	4174(1)	5455(1)	25(1)
O(31)	8323(1)	1254(1)	8003(1)	34(1)
O(11)	5579(1)	1035(1)	9650(1)	28(1)
O(21)	7969(1)	3380(1)	9599(1)	26(1)
O(22)	4389(1)	6950(1)	9545(1)	24(1)
O(12)	2033(1)	4583(1)	9579(1)	28(1)
O(32)	2497(1)	7281(1)	7901(1)	28(1)
O(13)	6572(1)	7775(1)	5422(1)	27(1)
O(23)	8912(1)	5371(1)	5378(1)	27(1)
O(33)	8666(1)	7376(1)	7003(1)	32(1)
Tc(1)	4341(1)	3143(1)	6539(1)	12(1)
Tc(2)	6701(1)	2753(1)	8525(1)	11(1)
Tc(3)	3863(1)	5589(1)	8493(1)	11(1)
Tc(4)	7175(1)	5987(1)	6494(1)	11(1)

---



**Abb. 7.7:** Ellipsoiddarstellung von  $(NBu_4)_2[Te(CO)_3]_4(CN)_6$  (SQUEEZE). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

## 7 Kristallographischer Anhang