

# **Thionitrosylkomplexe des Rheniums und Technetiums**

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

Domenik Nowak  
aus Berlin

Berlin, 2022



Diese Arbeit wurde in der Zeit vom 19.04.2017 – 30.06.2022 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ulrich Abram am Institut für Chemie und Biochemie angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Ulrich Abram

Zweitgutachter: Prof. Dr. Christian Müller

Tag der Disputation: 09.11.2022



## Danksagung

Allen voran möchte ich Professor Ulrich Abram für die Chance danken, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Ich möchte mich zudem für die großartige Betreuung während dieser Zeit bedanken.

Bei Professor Christian Müller möchte ich mich nicht nur für die Anfertigung des Zweitgutachtens bedanken, sondern auch dafür, dass er mich als Zweitprüfer bei meiner Bachelorarbeit und Erstprüfer meiner Masterarbeit, durch mein Studium begleitet hat.

Ich möchte mich bei der gesamten AG Abram bedanken. Insbesondere bei Dr. Adelheid Hagenbach für die kristallographischen Messungen und für die Zeit, die sie aufgebracht hat, um mich bei der Auswertung der Daten und damit verbundenen Problemen zu unterstützen. Ebenso möchte ich mich bei Jaqueline Grewe bedanken, die mir mit Ihrem überdurchschnittlichen Engagement die Arbeit in vielen Bereichen erleichtert hat.

Bei Max und Guilhem möchte ich mich für die zahlreichen fachlichen Diskussionen sowie die motivierenden Gespräche bedanken. Und bei allem aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, die ich in den letzten Jahren kennenlernen durfte.

Ein besonderer Dank gilt auch Professor Ernesto Schulz-Lang, der es mir ermöglicht hat, ihn für einen Monat in seinem Labor in Santa Maria zu besuchen um dort meine Forschung durchzuführen.

Ich danke meinen Forschungspraktikanten Isabel Rühl, Till Sawallisch und Julia Bahnemann für ihr Interesse und ihren Beitrag zu meinen Forschungsergebnissen.

Zu guter Letzt möchte mich bei meiner Familie bedanken.

Bei meinen Eltern, die mich mein ganzes Leben begleitet und gefördert haben und mir dadurch das Studium erst ermöglicht haben.

Bei meiner Frau Julia, die mit ihrer Liebe, ihrem Verständnis und ihrer emotionalen Unterstützung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Bei meinem Sohn Jakob, der mein Leben seit seiner Geburt bereichert hat und bei allen anderen Familienmitgliedern und Freunden.

Danke, dass ihr an mich geglaubt habt.



Hierdurch versichere ich, dass ich meine Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.





# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1 Rhenium und Technetium.....	1
1.2 Nitrosyle und Thionitrosyle.....	2
1.3 Sterisch anspruchsvolle Isonitrilliganden.....	6
1.4 Zielsetzung.....	8
2. Ergebnisse und Diskussion.....	9
2.1 Triphenylphosphankomplexe.....	9
[Re <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (1a).....	9
[Tc <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (2a).....	12
2.2 Pyrazolkomplexe.....	15
[Re <sup>I</sup> (NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Pyrazol)] (3a).....	16
[Re <sup>I</sup> (NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (3,5-Dimethylpyrazol)] (3b) und [Re <sup>I</sup> (NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (5-Phenylpyrazol)] (3c).....	18
[Tc <sup>I</sup> (NS)Cl(3,5-dimethylpyrazol) <sub>4</sub> ][Cl(3,5-dimethylpyrazol) <sub>4</sub> ] (4).....	20
2.3 Benzoylthioharnstoffkomplexe.....	23
[Re <sup>I</sup> (NS)(PPh <sub>3</sub> )(Et <sub>2</sub> bth) <sub>2</sub> ] (5).....	23
2.4 Komplexe mit (L <sup>OMe</sup> ) <sup>-</sup> .....	25
[Re <sup>II</sup> (NS)Cl(PPh <sub>3</sub> )(L <sup>OMe</sup> )Cl] (6a).....	25
[Re <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>2</sub> (L <sup>OMe</sup> )] (6b).....	28
[Tc <sup>II</sup> (NS)Cl(PPh <sub>3</sub> )(L <sup>OMe</sup> )Cl] (7a).....	30
[Tc <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>2</sub> (L <sup>OMe</sup> )] (7b).....	31
2.5 Isonitrilkomplexe.....	33
2.5.1 Isonitril-Nitridokomplexe.....	34
[Re <sup>V</sup> NCl <sub>2</sub> (CNArMes <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] (8a).....	34
[Re <sup>V</sup> NCl <sub>2</sub> (CNAr <sup>Dipp2</sup> ) <sub>2</sub> ] (8b).....	35
[Re <sup>V</sup> NCl <sub>2</sub> (CNAr <sup>Tripp2</sup> ) <sub>2</sub> (HOMe)] (8c).....	36
[Tc <sup>V</sup> NCl <sub>2</sub> (CNAr <sup>Tripp2</sup> ) <sub>2</sub> ] (9).....	38
2.5.2 Isonitril-Thionitrosylkomplexe.....	38

$[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3]$ (10a) .....	38
$[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$ (10b) .....	39
$[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp}2})_2]$ (10c) .....	41
$[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_2]$ , $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$ und $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp}2})_2]$ (11a-c).....	42
3. Experimenteller Teil .....	45
3.1 Allgemeines .....	45
3.1.1 Synthese der Edukte.....	45
3.1.2 Untersuchungsmethoden.....	45
3.1.3 Strahlenschutz.....	46
3.2 Komplexe mit Phosphan-Liganden.....	46
$[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (1a) .....	46
$[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$ (1b) .....	47
$[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (2a) .....	47
$[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$ (2b).....	47
3.3 Pyrazolkomplexe .....	48
$[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Pyrazol})]$ (3a) .....	48
$[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Dimethylpyrazol})]$ (3b).....	49
$[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(5\text{-Phenylpyrazol})]$ (3c) .....	49
$[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}(3,5\text{-dimethylpyrazol})_4][\text{Cl}(3,5\text{-dimethylpyrazol})_4]$ (4) .....	50
3.4 $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{bth})_2]$ (5).....	51
3.5 Komplexe mit $(\text{L}^{\text{OMe}})^-$ .....	52
$[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$ (6a).....	52
$\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{PF}_6$ (6a*) .....	52
$[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$ (6b) .....	53
$[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$ (7a) .....	54
$[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$ (7b).....	54
3.6 Isonitrilkomplexe .....	55
3.6.1 Nitridokomplexe.....	55

[Re <sup>V</sup> NCl <sub>2</sub> (CNAr <sup>Mes2</sup> ) <sub>3</sub> ] (8a) .....	55
[Re <sup>V</sup> NCl <sub>2</sub> (CNAr <sup>Dipp2</sup> ) <sub>2</sub> ] (8b) .....	55
[Re <sup>V</sup> NCl <sub>2</sub> (CNAr <sup>Tripp2</sup> ) <sub>2</sub> ] (8c).....	56
[Tc <sup>V</sup> NCl <sub>2</sub> (CNAr <sup>Tripp2</sup> ) <sub>2</sub> ] (9) .....	57
3.6.2 Thionitrosylkomplexe .....	57
[Re <sup>I</sup> (NS)Cl <sub>2</sub> (CNAr <sup>Mes2</sup> ) <sub>3</sub> ] (10a) .....	57
[Re <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Dipp2</sup> ) <sub>2</sub> ] (10b) .....	58
[Re <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Tripp2</sup> ) <sub>2</sub> ] (10c) .....	59
[Tc <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Mes2</sup> ) <sub>2</sub> ] (11a) .....	59
[Tc <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Dipp2</sup> ) <sub>2</sub> ] (11b).....	60
[Tc <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Tripp2</sup> ) <sub>2</sub> ] (11c).....	60
4. Zusammenfassung .....	63
4. Summary .....	67
5. Literaturverzeichnis .....	71
6. Kristallografischer Anhang.....	85
7. Spektrenanhang .....	123
7.1 Spektren von [Re <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	123
7.2 Spektren von [Re <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )(OPPh <sub>3</sub> )] .....	125
7.3 Spektren von [Tc <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	127
7.4 Spektren von [Tc <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )(OPPh <sub>3</sub> )].....	129
7.10 Spektren von [Re <sup>I</sup> (NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Pyrazol)] .....	131
7.11 Spektren von [Re <sup>I</sup> (NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (3,5-Dimethylpyrazol)] .....	133
7.12 Spektren von [Re <sup>I</sup> (NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (5-Phenylpyrazol)].....	135
7.13 Spektren von [Tc <sup>I</sup> (NS)Cl(3,5-dimethylpyrazol) <sub>4</sub> ][Cl(3,5-dimethylpyrazol) <sub>4</sub> ] .....	137
7.14 Spektren von [Re <sup>I</sup> (NS)(PPh <sub>3</sub> )(Et <sub>2</sub> bth) <sub>2</sub> ] .....	139
7.5 Spektren von [Re <sup>II</sup> (NS)Cl(PPh <sub>3</sub> )(L <sup>OMe</sup> )]Cl.....	141
7.6 Spektren von Re <sup>II</sup> (NS)Cl(PPh <sub>3</sub> )(L <sup>OMe</sup> )]PF <sub>6</sub> .....	143
7.7 Spektren von [Re <sup>II</sup> (NS)Cl <sub>2</sub> (L <sup>OMe</sup> )] .....	145

7.8 Spektren von $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$ .....	147
7.9 Spektren von $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$ .....	149
7.17 Spektren von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}_2})_3]$ .....	151
7.18 Spektren von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Dipp}_2})_2]$ .....	153
7.19 Spektren von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp}_2})_2]$ .....	155
7.20 Spektren von $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp}_2})_2]$ .....	157
7.21 Spektren von $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}_2})_3]$ .....	159
7.22 Spektren von $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}_2})_2]$ .....	161
7.23 Spektren von $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp}_2})_2]$ .....	163
7.24 Spektren von $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Mes}_2})_2]$ .....	165
7.25 Spektren von $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}_2})_2]$ .....	167
7.26 Spektren von $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp}_2})_2]$ .....	169

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Äq.	Äquivalent
Ar <sup>Dipp2</sup>	2,6-(2,6-( <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
Ar <sup>Tripp2</sup>	2,6-(2,4,6-( <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
Ar <sup>Mes2</sup>	2,6-(2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub> -(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
arom.	aromatisch
ber.	berechnet
br.	broad (breit)
d	Dublett
EA	Elementaranalyse
en	Ethylendiamin
EPR	Electron Paramagnetic Resonanz (Elektronenspinresonanz)
ESI	Elektrosprayionisierung
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
gef.	gefunden
IR	Infrarot
ketox	2-Hydroxyacetophenonoxim
LM	Lösungsmittel
m	medium (IR), Multiplett (NMR)
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
PET	Positronen-Emissions-Tomographie

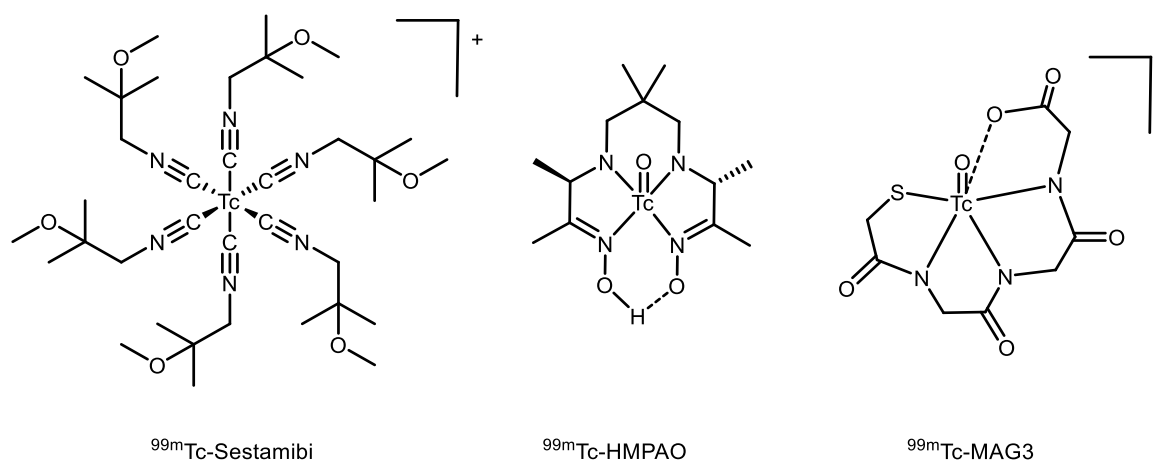
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pz	Pyrazol
RT	Raumtemperatur
s	strong (stark, IR), Singulett (NMR)
salen	N,N'-Bis-(salicyliden)-ethylendiamin
SPEKT	Single Photon Emission Computed Tomography (Einzelphotonen-Emissionscomputertomographie)
t	Triplett
Tab	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
Trp	Tris(pyrazolyl)borat
vs	very strong (sehr stark)
w	weak (schwach)

# 1. Einleitung

## 1.1 Rhenium und Technetium

Technetium ist das Element Nr. 43 im heutigen Periodensystem und war das erste künstlich hergestellte Element.<sup>[1]</sup> Technetium besitzt eine Elektronenkonfiguration von  $4d^55s^2$  und bildet eine Vielzahl von Koordinations- und Organometallverbindungen.<sup>[2-4]</sup> Insgesamt sind 51 Isotope des Technetiums bekannt, von denen keines stabil ist. Die beiden wichtigsten Isotope sind das  $^{99}\text{Tc}$  mit einer Halbwertszeit von 211000 Jahren und das  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  mit einer Halbwertszeit von sechs Stunden. Letzteres besitzt mit einer Gammaenergie von 141 keV ideale Eigenschaften für die Detektion mittels  $\gamma$ -Kameras, die sowohl in der Szintigrafie als auch in der *Single Photon Emission Computed Tomography* (SPECT) eingesetzt werden.<sup>[5]</sup> Des Weiteren ist die Halbwertszeit mit sechs Stunden optimal für den Einsatz in der Nuklearmedizin. Sie ist lang genug, um die Herstellung, den Transport und die Verabreichung von Technetium-Präparaten zu gewährleisten und gleichzeitig kurz genug um eine unnötige Strahlenbelastung zu verhindern.<sup>[6]</sup> Aufgrund dieser Eigenschaften, gepaart mit der guten Verfügbarkeit durch  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Generatoren und den relativ niedrigen Kosten, hat sich  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  zu einem der wichtigsten Radionuklide in der Nuklearmedizin entwickelt.<sup>[7]</sup> Obwohl vorhergesagt wurde, dass die *Positron Emission Tomography* (PET) als „besseres“ Imaging-Verfahren SPECT nach und nach ersetzen wird,<sup>[8]</sup> übersteigt die Zahl der weltweit durchgeführten Untersuchungen unter Verwendung von technetiumbasierten Radiopharmaka mit 25 Millionen Anwendungen nach wie vor die Zahl der durchgeführten PET-Scans.<sup>[5-7,9-12]</sup> PET und SPECT sind als Imaging-Verfahren aus Bereichen wie Onkologie, Kardiologie und Neurologie nicht mehr wegzudenken.<sup>[10]</sup> Das Herzstück dieser Methoden bilden die Radiopharmaka. Tracermoleküle werden so entwickelt, dass sie selektiv und spezifisch in bestimmten Gewebetypen akkumuliert werden. Durch anschließende Messungen können dann dreidimensionale Bilder der entsprechenden Areale erstellt werden. Die Qualität der Bilder hängt dabei besonders von den Strahlungseigenschaften des Radionuklids und der Akkumulation im Zielgewebe ab. Für die Entwicklung geeigneter Technetium-Präparate ist es nötig, die Chemie und das Koordinationsverhalten von Technetiumkomplexen besser zu verstehen. Da  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  aufgrund seiner Strahlungseigenschaften für diese Arbeiten wenig geeignet ist, wird stattdessen das langlebige  $^{99}\text{Tc}$  für die Entwicklung von neuen Komplexen verwendet.<sup>[7]</sup> Zusätzlich werden Rheniumkomplexe als Modellsysteme eingesetzt. Aufgrund der Lanthanoidkontraktion haben Rhenium und Technetium ähnliche Atomradien und bilden oft strukturell ähnliche Komplexe. Häufig werden zunächst Rheniumkomplexe synthetisiert und mit konventionellen Analyseverfahren wie NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert, bevor der entsprechende  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  markierte Komplex hergestellt wird.

Im Laufe der Jahre wurden Technetium-Präparate in unterschiedlichen Oxidationsstufen entwickelt, wobei die Oxidationsstufen +I, +III und +V die wichtigsten sind.<sup>[5,10]</sup> Eine Auswahl von wichtigen technetiumbasierten Radiopharmaka ist in Abbildung 1 gezeigt.



**Abb.1:** Ausgewählte technetiumbasierte Radiopharmaka.

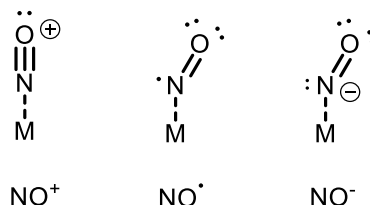
Der wohl bekannteste  $^{99m}\text{Tc}$ -Tracer ist der  $^{99m}\text{Tc}$ -Sestamibi-Komplex, der unter dem Namen Cardiolite<sup>TM</sup> für Untersuchungen der Coronararterien verwendet wird. Zusätzlich hat der Komplex jedoch auch in anderen Bereichen Anwendung gefunden. Die Aufnahme und Akkumulation von  $^{99m}\text{Tc}$ -Sestamibi konnte in von Brustkrebsbefallenem Gewebe beobachtet werden, wodurch es als potenzieller Marker für den Erfolg von Chemotherapien genutzt werden könnte.<sup>[13–15]</sup> Das Technetium liegt in diesem kationischen Komplex in der Oxidationsstufe „+I“ vor. Tc(I)-Komplexe gelten als inert und bevorzugen in der Regel eine oktaedrische Koordination.<sup>[16]</sup> Wie bei den meisten  $^{99m}\text{Tc}$ -Radiopharmaka erfolgt die Herstellung durch die Umsetzung von  $[\text{}^{99m}\text{TcO}_4]^-$  mit einem Reduktionsmittel und dem Liganden.<sup>[17]</sup> Ein weiterer Vertreter von Tc(I)-Komplexen in der Nuklearmedizin ist der  $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  Komplex. Dieser kann wie der  $^{99m}\text{Tc}$ -Sestamibi-Komplex ausgehend von Pertechnetat in wässrigen Lösungen synthetisiert werden.<sup>[18,19,20]</sup> Die Stabilität des Carbonyl-Komplexes gepaart mit dem einfachen Ligandenaustausch der Wasser-Liganden, machen diesen Komplex zum perfekten Synthon für die Entwicklung neuer Radiopharmaka.<sup>[6]</sup> Bei dieser Entwicklung spielen das Design und die Optimierung neuer Liganden-Systeme besonders für Tc(I) eine entscheidende Rolle.<sup>[6]</sup>

## 1.2 Nitrosyle und Thionitrosyle

Der Nitrosylligand ( $\text{NO}^+$ ) gehört neben anderen zweiatomigen Liganden wie CO und  $\text{CN}^-$  zu den klassischen Liganden der Koordinationschemie. Aufgrund seiner guten  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften ist der NO-Ligand in der Lage, Metallzentren in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren. 1934 entdeckten Sidgwick und Bailey, dass der NO-Ligand jeweils ein Elektron



aufnehmen oder abgeben kann und dadurch als  $\text{NO}^+$  (isoelektronisch zu  $\text{CO}$ ) oder  $\text{NO}^-$  (isoelektronisch zu  $\text{O}_2$ ) vorliegen kann.<sup>[21]</sup> Das Stickstoffatom ist dabei entweder  $\text{sp}$ - oder  $\text{sp}^2$ -hybridisiert und erlaubt theoretisch eine lineare oder gewinkelte Anordnung der M-N-O-Bindung, wie in Abbildung 2 gezeigt.<sup>[22]</sup>



**Abb.2:** Theoretische Bindungsmodi von NO.

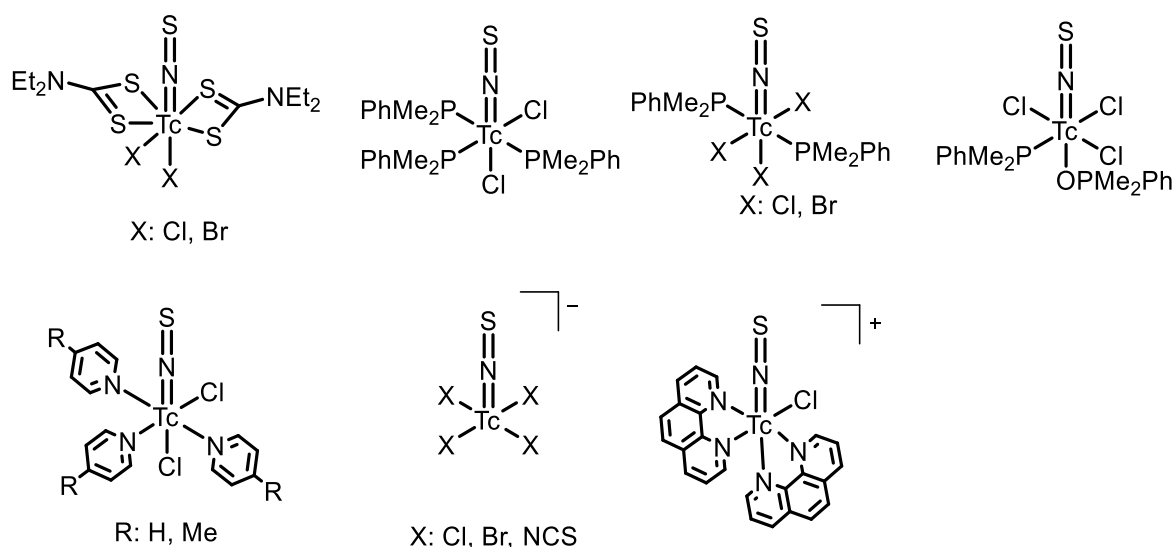
Bei einem Großteil der NO-Komplexe geht der Ligand eine lineare Koordination ein, koordiniert also formal als  $\text{NO}^+$ . Dabei liegt jedoch in den wenigsten Fällen ein M-N-O-Winkel von exakt  $180^\circ$  vor. Die meisten „linearen“ Nitrosyle weisen leicht gewinkelte Strukturen mit bis zu  $20^\circ$  Abweichung auf.<sup>[22]</sup> Beispiele für stark gewinkelte Nitrosylkomplexe mit Winkeln zwischen  $140^\circ$  und  $110^\circ$  sind in der Literatur sehr selten. Tabelle 1 zeigt eine Auswahl an Nitrosylkomplexen mit gewinkelter M-N-O-Bindung.<sup>[22]</sup>

**Tab.1:** Gewinkelte Mononitrosylkomplexe

Komplex	M-N-O-Winkel [°]
$[\text{Co}(\text{NO})(\text{ketox})_2]$	126.3
<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NO})(\text{en})_2(\text{ClO}_4)][\text{ClO}_4]$	138.0
$[\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2]$	129.2
$[\text{Rh}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	124.8
$[\text{Co}(\text{NO})(\text{salen})]$	127.0
$[\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$	135.1
$[\text{Co}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5][\text{Cl}]_2$	119.0
$[\text{Rh}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$	156.7
$[\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	123.4

Im Gegensatz zum Nitrosylliganden, der aufgrund seiner wichtigen Rolle in biologischen Systemen zu den am ausführlichsten untersuchten Liganden zählt und mit dem zahllose Komplexe synthetisiert wurden,<sup>[23]</sup> haben entsprechende Komplexe mit dem verwandten Thionitrosylliganden ( $\text{NS}^+$ ) deutlich weniger Aufmerksamkeit erhalten. Die vorrangige Erklärung dafür ist das Fehlen einer stabilen Thionitrosyl-Vorläuferverbindung, aus der die Komplexe leicht erhalten werden können. Während Stickstoffmonoxid sowohl als Monomer in Gasform als auch in Form von Nitrosylierungsreagenzen wie zum Beispiel Hydroxylaminhydrochlorid gut zugänglich ist, ist dies beim Stickstoffmonosulfid nicht der Fall. Im Gegensatz zu NO, welches bei Raumtemperatur als stabiles Gas vorliegt, polymerisiert das  $\text{NS}^+$ -Radikal unter Normalbedingungen und





**Abb.4:** Zusammenstellung bekannter Thionitrosylkomplexe des Technetiums.<sup>[49,55-61]</sup>

Synthetisch sind Thionitrosyl-Komplexe über verschiedene Wege zugänglich. Die ansonsten instabile NS-Einheit wird dabei durch die Anwesenheit des Metalls stabilisiert. Zunächst galt das Tetramer  $S_4N_4$  als geeignete Verbindung für die Synthese von Thionitrosylkomplexen und es wurden verschiedene Metall-Komplexe der vermeintlichen Form  $M(NS)_n$  publiziert. Zu diesen Verbindungen gehören die homoleptischen  $M(S_4N_4)$  Komplexe ( $M= Fe, Ni, Co, Pd, Pt$ ) sowie der polymere Carbonyl-Komplex  $Fe(CO)(N_4S_4)$ .<sup>[62-65]</sup> Es stellte sich jedoch später heraus, dass keiner der auf diesem Weg synthetisierten Komplexe den NS Liganden enthielt.<sup>[66,67]</sup> Stattdessen handelte es sich bei dem vermuteten NS-Liganden um den anionischen Chelatliganden  $(HN_2S_2)^-$ .<sup>[68]</sup> Die erfolgreiche Synthese von Thionitrosylkomplexen erfolgte später durch folgende Methoden: Durch den Schwefeltransfer auf Nitridokomplexe mittels Sulfidierungsmitteln wie Dischwefeldichlorid ( $S_2Cl_2$ ) oder elementarem Schwefel, wie erstmals von Chatt gezeigt,<sup>[35,55,57,58,61]</sup> durch die Reaktion von Trithiazylchlorid  $(NSCl)_3$  mit Metallchloridokomplexen,<sup>[69-72]</sup> durch Abstraktion eines Halogenids aus Thiazyl-komplexen<sup>[73]</sup> oder durch die Reaktion von  $NS^+$ -Salzen mit Metallkomplexen.<sup>[74]</sup>

Die zuvor gezeigten Rhenium- und Technetiumkomplexe (Abbildungen 3 und 4) wurden fast ausschließlich über den ersten Syntheseweg mittels  $S_2Cl_2$  synthetisiert. Die Reaktion verläuft dabei über einen nukleophilen Angriff des Nitrid-Stickstoffes auf den Schwefel. Im gleichen Schritt kommt es zu einer Vier-Elektronen-Reduktion des Metallatoms.<sup>[61]</sup>

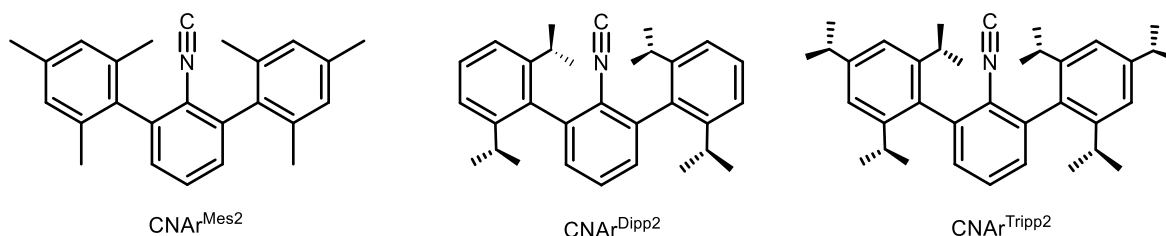
In Anbetracht der Ähnlichkeit zwischen NS und NO haben sich verschiedene Arbeitsgruppen unabhängig voneinander mit Komplexen dieser beiden Liganden und insbesondere deren koordinativen Eigenschaften auseinandergesetzt. Dabei stießen die Gruppen teilweise auf gegensätzliche Resultate. Besonders die relativen Verhältnisse von  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor

Eigenschaften sorgten dabei für Widersprüche.<sup>[75]</sup> Für den Vergleich wurden verschiedene Methoden wie Molekülorbital-Berechnungen<sup>[76,77]</sup>, IR-Spektroskopie,<sup>[78,79]</sup> <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie<sup>[80]</sup> sowie XPS-Analysen<sup>[81]</sup> verwendet. Greenhough et al. kamen mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen von [(Cp)Cr(CO)<sub>2</sub>(NX)] (X=S,O) zu dem Schluss, dass der NS-Ligand im Vergleich zum NO-Liganden effektiver Elektronendichte vom Metallzentrum entfernen kann und damit ein schlechterer  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor ist.<sup>[78,80,81]</sup> Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des gleichen Komplexes unterstützen jedoch die Annahme, dass die  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften von Thionitrosylen stärker als die der entsprechenden Nitrosyle sind.<sup>[82]</sup> Durch Vergleiche der Atomorbitale von NS und NO kamen Hubbard und Lichtenberger ebenfalls zu dem Schluss, dass die  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der Thionitrosylkomplexe denen der Nitrosylkomplexe überlegen sind.<sup>[76,77]</sup> Basierend auf XPS-Analysen von [(Cp)Cr(CO)<sub>2</sub>(NX)]-Komplexen (X=S,O) gaben Jolly et al. an, dass der NS-Ligand ein stärkerer  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor als NO sein muss.<sup>[81]</sup> Ein entscheidender Unterschied zwischen NO und NS ist die Polarität der Liganden. Während NO ein mit  $\mu = 0.16$  D relativ kleines Dipolmoment aufweist,<sup>[83]</sup> ist das von NS mit  $\mu = 1.83$  D deutlich größer.<sup>[84]</sup> Die negative Ladung ist dabei am Stickstoffatom lokalisiert, was den NS-Liganden zu einem potenziell besseren  $\sigma$ -Donor-Liganden im Vergleich zu NO machen sollte.<sup>[24]</sup> Theoretische Berechnungen der Atomladungen und Kernbindungsenergien bei M-NO und M-NS Komplexen durch Pandey et al. zeigen, dass NS zwar der bessere  $\sigma$ -Donor, jedoch kein besserer  $\pi$ -Akzeptor im Vergleich zu NO ist.<sup>[85]</sup> Diese Aussage konnte durch neuere DFT-Berechnungen an den Komplexen [(PNP)Ir(NE)]<sup>+</sup> (E = O, S, Se; PNP = N(CH<sub>2</sub>CH<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bestätigt werden.<sup>[24,86–88]</sup> Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der NS-Ligand in der Theorie ein besserer  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor sein sollte, die Praxis zeigt jedoch, dass dies nicht uneingeschränkt gilt. Die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Thionitrosylkomplexe und insbesondere die Kristallstrukturen können dabei helfen, die Donor- und Akzeptoreigenschaften dieser Komplexklasse weiter zu ergründen.

### 1.3 Sterisch anspruchsvolle Isonitrilliganden

In der Koordinationschemie existieren zwei Extremfälle von Donor- und Akzeptoreigenschaften. Auf der einen Seite gibt es Liganden, die als reine  $\sigma$ -Donoren fungieren. Hierzu gehören aliphatische Amine und Ether, die nicht wie beispielsweise Pyridin als  $\pi$ -Orbital-Akzeptor agieren können.<sup>[89]</sup> Auf der anderen Seite gibt es Liganden, die schwache bis sehr schwache  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften aufweisen, dafür jedoch gute  $\pi$ -Akzeptoren sind. Hierzu gehören zum Beispiel CO oder Phosphane. Aufgrund der schlechten  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften bevorzugen

Letztere häufig die Koordination an niedervalente Metallzentren. Reine  $\sigma$ -Donor-Liganden binden hingegen besser an kationische Metallzentren, können jedoch in Kombination mit starken  $\pi$ -Akzeptor-Liganden auch Komplexe mit niedervalenten Metall-Ionen bilden. Untersuchungen an Isonitrilkomplexen (CNR) haben gezeigt, dass diese je nach Komplex sowohl reine  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften als auch eine Mischung aus  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften aufweisen können und damit zwischen den beiden Extremen liegen.<sup>[90]</sup> Obwohl Isonitrile isoelektronisch zum CO-Liganden sind, gibt es signifikante elektronische Unterschiede zwischen ihnen.<sup>[91–94]</sup> Die Unterschiede kommen durch die Substituenten am Stickstoffatom zustande und lassen sich damit durch die Wahl der Substituenten steuern.<sup>[89,95–97]</sup> Mit dem Ziel, sterisch anspruchsvolle Alternativen zum CO-Liganden zu finden, wurde die Koordinationschemie von *m*-Terphenylisonitrilen untersucht.<sup>[98]</sup> Der große sterische Anspruch der *m*-Terphenylgruppen ermöglicht die Synthese von ungesättigten Isonitrilkomplexen, die formal niedervalenten und hoch reaktiven Metall-Carbonylkomplexen entsprechen, die auf anderem Wege sonst nicht zugänglich wären.<sup>[99–102]</sup> Diese sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenylisonitrile sind sehr vielseitig und konnten genutzt werden, um ungewöhnliche Koordinationsmodi und hoch reduzierte Metallkomplexe zu generieren.<sup>[100,101,103–106]</sup> Eine Auswahl an sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenylisonitrilen ist in Abbildung 5 gezeigt, als Beispiele wurden die Liganden gewählt, die auch in dieser Arbeit verwendet wurden.

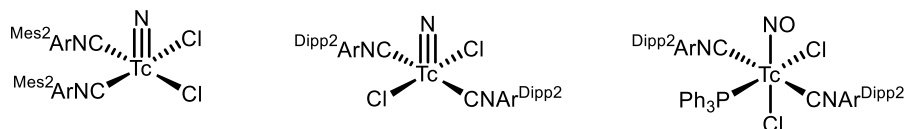


**Abb.5:** In dieser Arbeit verwendete sterisch anspruchsvolle *m*-Terphenylisonitrile.

Mithilfe dieser Liganden konnte zum Beispiel der Technetiumkomplex  $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$  hergestellt werden, wobei aufgrund des sterischen Drucks der Liganden zum ersten Mal eine *fac/mer*-Isomerisation von drei Carbonylen in einem Technetium(I)-Komplex beobachtet werden konnte.<sup>[107]</sup>

Unter der großen Zahl an veröffentlichten *m*-Terphenylisonitrilkomplexen gibt es nur eine Handvoll Publikationen zu Technetium- und Rheniumkomplexen.<sup>[107–110]</sup> Im Hinblick auf diese Arbeit sind dabei die Nitrido- und Nitrosylverbindungen besonders interessant. Im Bereich der Rheniumverbindungen sind bisher keine dieser Komplexe bekannt. Unter den veröffentlichten *m*-Terphenylisonitrilkomplexen des Technetiums gibt es lediglich zwei Verbindungen mit dem

Nitridocore und eine mit dem Nitrosylliganden. Die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung 6 dargestellt.



**Abb.6:** Auswahl an Technetiumkomplexen mit sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenylisonitril-liganden.<sup>[110]</sup>

Die Nitridokomplexe sind insofern interessant, da sie als Startverbindungen für die Synthese der entsprechenden Thionitrosylkomplexe geeignet sind. Bisher sind noch keine Thionitrosylkomplexe mit sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenylisonitrilen bekannt.

## 1.4 Zielsetzung

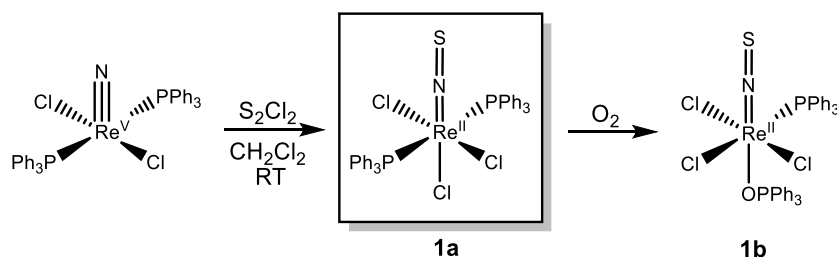
Thionitrosylkomplexe sind in der Literatur im Vergleich zu den homologen Nitrosylkomplexen stark unterrepräsentiert. Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Synthese und Charakterisierung neuer Thionitrosylkomplexe des Rheniums und Technetiums. Die neuen Verbindungen sollten genutzt werden, um die Eigenschaften dieser Ligandenklasse besser zu verstehen. Dazu wurden Thionitrosylkomplexe mit unterschiedlichen Co-Liganden wie Triphenylphosphan, Pyrazol oder sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenylisonitrilen hergestellt.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Triphenylphosphankomplexe

#### [Re<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1a**)

Es wurde zunächst versucht, [Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] entsprechend einer Literaturvorschrift zu synthetisieren.<sup>[111]</sup> Dazu wurde [ReNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in Dichlormethan suspendiert und mit einem Überschuss an Dischwefeldichlorid umgesetzt. Der entstehende Thionitrosylkomplex lag nach dem Entfernen des Lösungsmittels als dunkler Feststoff vor. Laut ursprünglicher Synthesevorschrift sollte das Rohprodukt aus Aceton umkristallisiert werden. Während der Aufreinigung stellte sich jedoch heraus, dass das so erhaltene Produkt, anders als in der Literatur beschrieben, nicht in Aceton löslich war. Durch fraktionierte Kristallisation konnte neben dem Hauptprodukt (**1a**) auch der Triphenylphosphanoxidkomplex [Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(OPPh<sub>3</sub>)] (**1b**) isoliert werden. Dieser entsteht durch den Einfluss von Luftsauerstoff (Abb.7). Das gleiche Verhalten wurde bereits von Abram et al. bei der Synthese des Technetiumkomplexes [Tc(NS)Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>] beobachtet.<sup>[112]</sup> Bei der Zugabe eines Überschusses an S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, entstand auch hier der oxidierte Komplex [Tc(NS)Cl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(OPMe<sub>2</sub>Ph)].



**Abb.7:** Synthesen von [Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(OPPh<sub>3</sub>)].

Der Komplex **1b** ist im Gegensatz zu **1a** gut in Aceton löslich. Aufgrund dieser unterschiedlichen Löslichkeiten, konnten die Komplexe durch Umkristallisation aus einem Gemisch aus Dichlormethan und Aceton voneinander getrennt werden. Dabei kristallisierte Komplex **1a** in Form dunkelroter Nadeln aus. Das Nebenprodukt konnte anschließend aus der Acetonlösung in Form orange-gelber Kristalle erhalten werden. Nach erfolgreicher Trennung der beiden Komplexe konnten diese mittels IR-Spektroskopie, EPR-Spektroskopie, ESI<sup>+</sup>-Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden.

Im IR-Spektrum lassen sich die Komplexe **1a** und **1b** durch die für Thionitrosylkomplexe charakteristische  $\nu_{\text{NS}}$ -Schwingung unterscheiden. Diese liegt im Phosphankomplex bei 1213 cm<sup>-1</sup> und ist damit im Vergleich zum freien NS (1225 cm<sup>-1</sup>) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.<sup>[113,114]</sup> Das Signal des Phosphanoxidkomplexes liegt bei 1230 cm<sup>-1</sup> und ist damit zu höheren Wellenzahlen verschoben. Da sowohl HOMO als auch LUMO des NS-Liganden einen





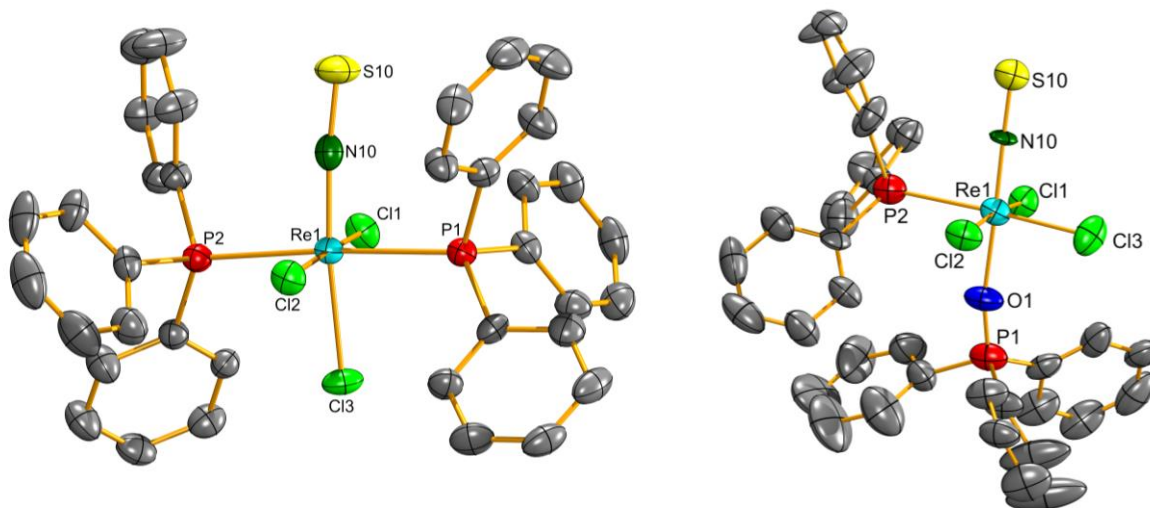
**Tab.2:** EPR-Parameter der Komplexe **1a** und **1b**

Verbindung	RT		77K	
[Re(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	$g_0 = 2.025$	$a_0^{\text{Re}} = 342 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_x = 2.110$ $g_y = 1.991$ $g_z = 1.943$	$A_x^{\text{Re}} = 281 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ $A_y^{\text{Re}} = 283 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ $A_z^{\text{Re}} = 524 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
[Re(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )(OPPh <sub>3</sub> )]	$g_0 = 2.017$	$a_0^{\text{Re}} = 372 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_{\parallel} = 1.923$ $g_{\perp} = 2.008$	$A_{\parallel}^{\text{Re}} = 594 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ $A_{\perp}^{\text{Re}} = 293 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Durch die Oxidation des Triphenylphosphans und dem damit einhergehenden Positionswechsel der Liganden, ändern sich sowohl die elektronische Umgebung des ungepaarten Elektrons, als auch die Symmetrie des Komplexes. Diese Unterschiede spiegeln sich in den Änderungen der EPR-Parameter wider.

Im Massenspektrum von **1a** konnte neben den Natrium- und Kaliumaddukten des Molekülions auch ein Peak bei  $m/z = 1764.989$  beobachtet werden. Hierbei handelt es sich um ein aus den Komplexen **1a** und **1b** gebildetes Dimer. Es konnte nicht festgestellt werden, ob sich dieses bereits während der Reaktion oder erst im Massenspektrometer bildet.

Die Strukturen beider Komplexe konnten mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 9 dargestellt.



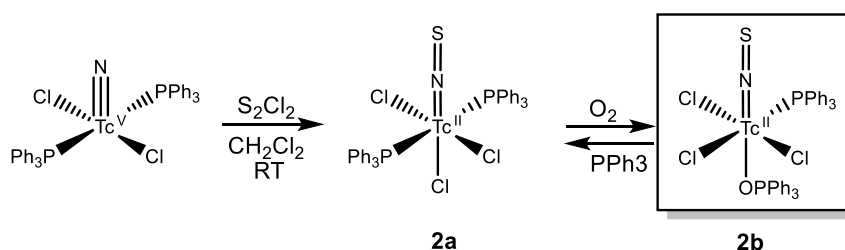
**Abb.9:** Molekülstrukturen von [Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(OPPh<sub>3</sub>)]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Die Rheniumatome sind in beiden Fällen oktaedrisch von Liganden umgeben. Die beiden Triphenylphosphan-Liganden in Komplex **1a** stehen in trans-Position zueinander und nehmen eine gestaffelte Konformation ein. Im Gegensatz dazu befinden sich die Triphenylphosphan- und Triphenylphosphanoxidliganden in Komplex **1b** in cis-Position. Die N-S-Bindung in **1a** ist im Vergleich zum freien NS (1.494 Å<sup>[115]</sup>) deutlich verlängert und liegt mit 1.518 Å im Bereich von anderen Thionitrosylverbindungen.<sup>[116]</sup> Die Re1-N10-Bindung weist mit 1.795 Å auf einen Doppelbindungscharakter hin, wie er zum Beispiel bei Rhenium-Imidokomplexen gefunden werden kann.<sup>[117]</sup> Sowohl die verlängerte N-S-Bindung als auch die verkürzte N-Re-Bindung sind Indizien für die aufgrund des IR-Spektrums angenommene  $\pi$ -Rückbindung. Die Bindung des axialen Chloridliganden in **1a** ist mit 2.416 Å im Vergleich zu den äquatorialen Liganden (2.352 Å und 2.340 Å) leicht verlängert, was durch den trans-Einfluss des Thionitrosylliganden erklärt werden kann.<sup>[118]</sup> Im Komplex **1b** sind sowohl der Abstand zwischen Rhenium und Stickstoff (1.499 - 1.523 Å) als auch der Abstand zwischen Stickstoff und Schwefel (1.775 - 1.778 Å) im Vergleich zu **1a** verkürzt. Die Kombination aus verkürzten Re-N- und N-S-Bindungen lässt vermuten, dass die Verschiebung des  $\nu_{\text{NS}}$ -Signals nicht das Resultat einer schwächeren  $\pi$ -Bindung, sondern das einer stärkeren  $\sigma$ -Bindung ist. Wie zuvor beschrieben, weist das HOMO des NS-Liganden einen antibindenden Charakter auf, sodass die Bindung zwischen Stickstoff und Schwefel durch die  $\sigma$ -Bindung gestärkt wird.

Bei der Diskussion der Bindungslängen muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Abstände zwischen den Atomen aufgrund der Schwingungen nicht eindeutig bestimmt werden können.

### [Tc<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2a**)

Der zu **1a** analoge Technetiumkomplex [Tc(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] war bisher noch nicht bekannt, konnte jedoch ebenfalls durch die Umsetzung des entsprechenden Nitridokomplexes mit Dischwefeldichlorid synthetisiert werden (Abb.10).



**Abb.10:** Synthesen von [Tc(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [Tc(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(OPPh<sub>3</sub>)].

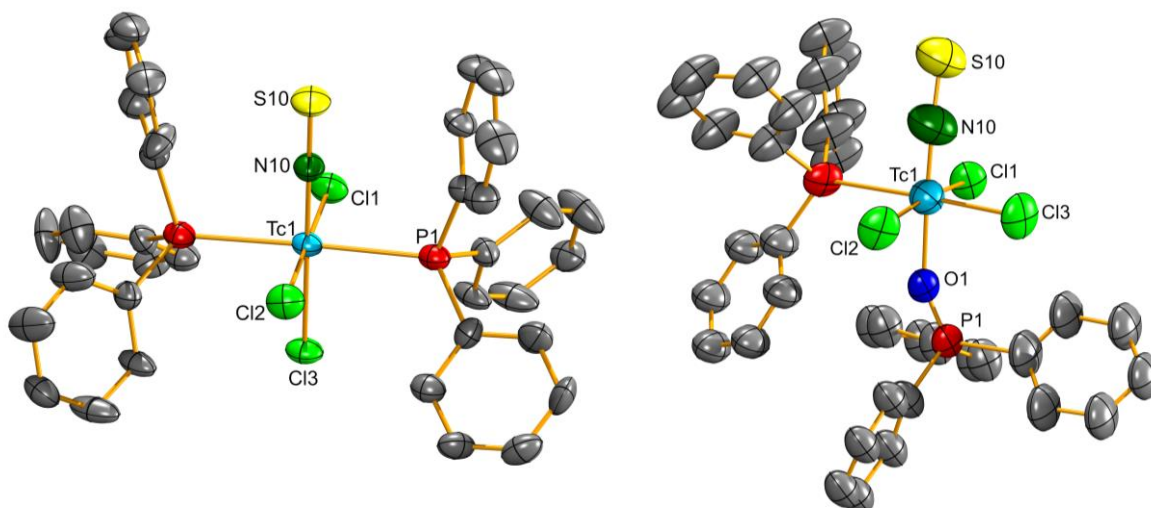
Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur in Dichlormethan durchgeführt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass der Technetiumkomplex gegenüber dem Rheniumkomplex deutlich anfälliger für die Oxidation des Triphenylphosphanliganden ist. Bei Durchführung der Reaktion unter Einfluss von Luftsauerstoff, entstand bereits bei Raumtemperatur zum größten Teil der rote Triphenylphosphanoxidkomplex (**2b**). Bei zusätzlichem Erhitzen erfolgte eine vollständige Umwandlung von **2a** zu **2b**. Wurde die Reaktion unter Argon durchgeführt, konnte der grüne Triphenylphosphankomplex (**2a**) erhalten werden. In Lösung reagierte Letzterer bei Kontakt mit Sauerstoff langsam weiter zu **2b**. Als Feststoff isoliert, ist Komplex **2a** auch über Wochen hinweg stabil.

Im IR-Spektrum liegen die Signale für die  $\nu_{\text{NS}}$ -Schwingungen mit  $1227 \text{ cm}^{-1}$  (**2a**) und  $1244 \text{ cm}^{-1}$  (**2b**) jeweils höher als die der entsprechenden Rheniumkomplexe. Auch hier kann angenommen werden, dass im Falle von Komplex **2b** aufgrund der  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des Triphenylphosphanoxid-Liganden, Elektronendichte vom Metall in Richtung der P-O-Doppelbindung verschoben wird und damit eine stärkere  $\sigma$ -Bindung des Thionitrosylliganden ermöglicht wird. Wie das Rhenium in den Komplexen **1a** und **1b** liegt das Technetium hier in der Oxidationsstufe +II mit einer  $d^5$ -low-spin-Konfiguration vor. Die Komplexe **2a** und **2b** sind somit ebenfalls paramagnetisch. Technetium besitzt einen Kernspin von  $I = 9/2$  und liefert damit bei Raumtemperatur ein 10-Linien-EPR-Spektrum. Die EPR-Parameter der Komplexe **2a** und **2b** sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tab.3:** EPR-Parameter der Komplexe **2a** und **2b**

Verbindung	RT		77K	
[Tc(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	$g_0 = 2.011$	$a_0^{\text{Tc}} = 164 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_{\parallel} = 2.010$ $g_{\perp} = 2.055$	$A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 269 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 118 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
[Tc(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )(OPPh <sub>3</sub> )]	$g_0 = 2.009$	$a_0^{\text{Tc}} = 166 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_{\parallel} = 1.978$ $g_{\perp} = 1.966$	$A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 290 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 134 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Es konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse isoliert und so die Molekülstruktur der beiden Komplexe bestimmt werden. (Abb.11)



**Abb.11:** Molekülstrukturen von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  und  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

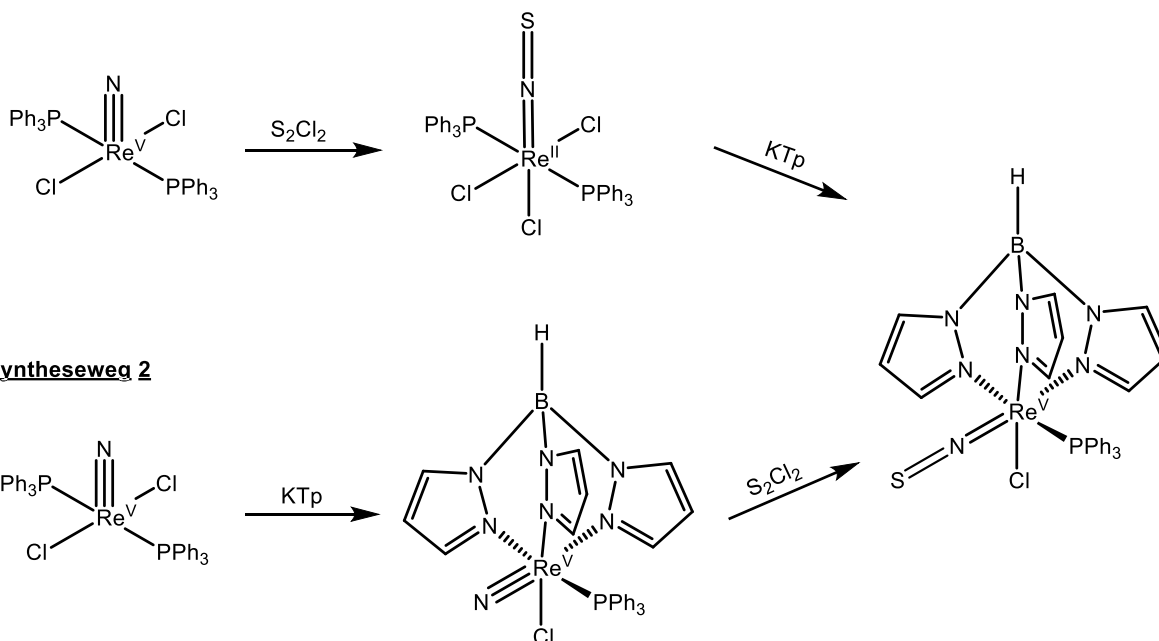
Die Positionen der Liganden in den Komplexen **2a** und **2b** entsprechen denen in den jeweiligen Rheniumverbindungen. Im Gegensatz zu **1a** weisen die Triphenylphosphanliganden in **2a** eine ekliptische Konformation auf. Die N-S-Bindung in Komplex **2a** ist mit 1.512 Å etwas kürzer und die Tc-N-Bindung mit 1.771 Å etwas länger als die in **1a**. Beides sind Indizien für eine stärkere  $\sigma$ -Bindung und schwächere  $\pi$ -Rückbindung. Des Weiteren ist die Tc1-Cl3-Bindung mit 2.443 Å im Vergleich zu den äquatorialen Chloratomen (2.357 Å) verlängert. Dies steht im Kontrast zur Bindungssituation im Rheniumkomplex, bei dem die Bindung des trans-ständigen Chloridoliganden verkürzt ist. Die Verlängerung der Technetium-Chlor-Bindung bestätigt jedoch eine stärkere  $\sigma$ -Bindung und spiegelt den daraus resultierenden, stärkeren trans-Einfluss wieder. Die N-S-Bindung in Komplex **2b** ist mit 1.460 – 1.551 Å im Schnitt etwas kürzer als die von Komplex **2a** und folgt damit dem in den Komplexen **1a** und **1b** beobachteten Trend. In Kombination mit der verlängerten Tc-N Bindung spricht dies für eine stärkere  $\sigma$ -Bindung und schwächere  $\pi$ -Rückbindung. Wie beim entsprechenden Rheniumkomplex kann dies mit den  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des Phosphanoxid-Liganden erklärt werden.

Die Komplexe **1a** und **2a** sind nicht nur als Thionitrosylkomplexe an sich interessant, sondern eignen sich aufgrund der Austauschbarkeit der Phosphanliganden auch als Startmaterial für die Synthese weiterer Thionitrosylkomplexe.

## 2.2 Pyrazolkomplexe

Der Rhenium-Thionitrosylkomplex  $[\text{Re}(\text{NS})(\text{Tp})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  sollte ausgehend von Komplex **1a** synthetisiert werden. Dabei wurde erwartet, dass der Ligand  $[\text{HB}(\text{Pz})_3]^-$  (Tp) über die drei Stickstoffatome der Pyrazolyrings in einer facialen Weise an das Zentralatom koordiniert (Abb.12).

### Syntheseweg 1

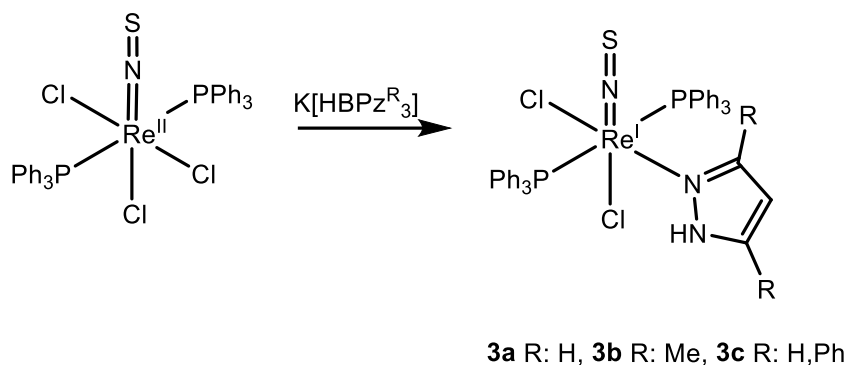


**Abb.12:** Versuchte Synthesen von  $[\text{Re}(\text{NS})(\text{Tp})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ .

In einem ersten Versuch sollte die Synthese ausgehend von **1a** durch die Zugabe des Tp-Liganden erfolgen. Die Reaktion verlief dabei jedoch anders als erwartet. Anstelle einer dreifachen Koordination durch den Liganden an das Metallzentrum wurde dieser gespalten und es erfolgte die Koordination eines einzelnen Pyrazolliganden. Dieser ersetzte dabei einen der äquatorialen Chloridliganden und das Metallzentrum wurde von Rhenium(II) zu Rhenium(I) reduziert. Die Spaltung des Pyrazolylborat-Liganden war zwar unerwartet, jedoch wurden ähnliche Spaltungsreaktionen des Tp-Liganden bereits zuvor beobachtet. Ein Beispiel für die Spaltung der Pyrazolyl-Bor-Bindung wurde 1990 von Khan et al. publiziert.<sup>[119]</sup> Dort kam es bei der Reaktion von  $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  und dem potentiell zweizähligen Liganden  $\text{K}[\text{H}_2\text{B}(\text{Pz})_2]$  in Acetonitril zur Spaltung der B-N-Bindung und zur Bildung eines Pyrazolkomplexes.

Nachdem die ursprüngliche Syntheseroute nicht zum gewünschten Komplex führte, wurde zusätzlich versucht, zunächst den entsprechenden Nitridokomplex  $[\text{ReN}(\text{Tp})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  ausgehend von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  zu isolieren und diesen mittels Dischwefeldichlorid in den Thionitrosylkomplex zu überführen. Auch die zweite Syntheseroute war nicht erfolgreich und der Komplex  $[\text{ReN}(\text{Tp})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  konnte weder sauber isoliert noch nachgewiesen werden.

In Folge der beobachteten Spaltung des Liganden und der Bildung des entsprechenden Pyrazol-Thionitrosylkomplexes wurden verschiedene Trispyrazolylborat-Derivate verwendet, um die Reproduzierbarkeit der Reaktion zu verifizieren. (Abb.13)



**Abb.13:** Synthese der Pyrazolkomplexe **3a-c**.

Bei allen durchgeführten Reaktionen konnten dabei ausschließlich die Pyrazolkomplexe nachgewiesen werden.

### **[Re<sup>I</sup>(NS)Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Pyrazol)] (3a)**

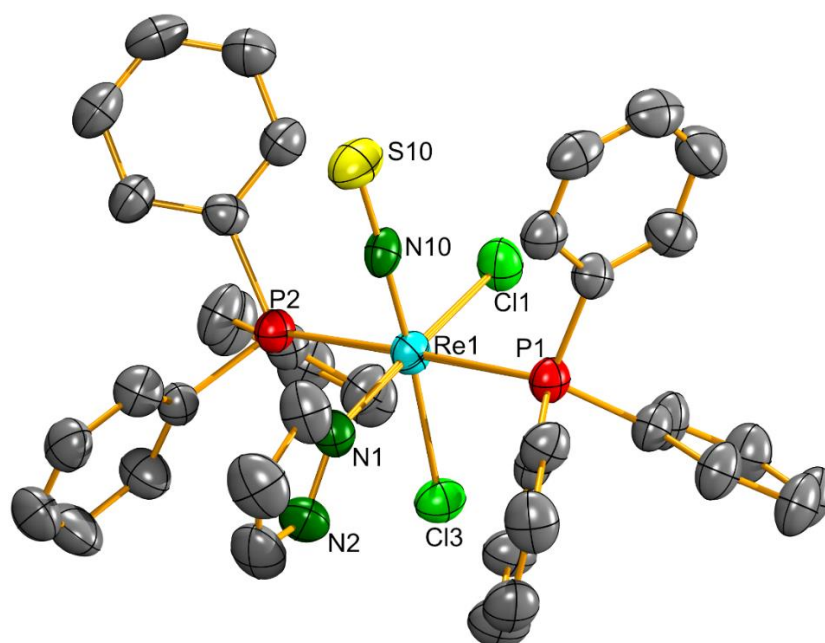
Für die Synthese von [Re<sup>I</sup>(NS)Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Pyrazol)] wurde **1a** mit einem zweifachen Überschuss des Tp-Liganden in siedendem Dichlormethan umgesetzt. Mittels Dünnschichtchromatographie konnte die Bildung von zwei ähnlichen Produkten beobachtet werden. Diese wurden zunächst ausgefällt und im Anschluss auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan eluiert. Dabei wurden schließlich eine grüne und eine violette Fraktion isoliert. Aus der violetten Fraktion konnten Einkristalle erhalten und als Komplex **3a** identifiziert werden. Die grüne Fraktion konnte nicht kristallisiert werden. Stattdessen konnte beobachtet werden, dass sich die Farbe über Nacht zu violett ändert und das IR-Spektrum mit dem der ersten Fraktion übereinstimmt. Es ist also möglich, dass es sich bei der zweiten Verbindung um ein Isomer des Produktes handelt, das sich in Lösung mit der Zeit in das Produkt umwandelt.

Aufgrund der Änderung der Oxidationsstufe von +II zu +I ist das Produkt diamagnetisch. Dies erlaubt die Aufnahme von NMR-Spektren. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale, einschließlich das des Pyrazolprotons bei 10.75 ppm. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum sind neben dem Produktsignal bei -1.6 ppm auch die Signale der als Nebenprodukt entstehenden OPPh<sub>3</sub> und SPPPh<sub>3</sub> zu beobachten, die sich aufgrund ähnlicher Löslichkeiten nur schwer abtrennen lassen.

Das Signal der ν<sub>NS</sub>-Schwingung liegt bei diesem Komplex mit 1259 cm<sup>-1</sup> deutlich über denen der bisherigen Komplexen in dieser Arbeit und deutet damit auf eine starke σ-Bindung und

sehr schwache  $\pi$ -Bindung hin. Da das Rheniumatom im Komplex **3a** in der Oxidationsstufe +I vorliegt, sollte theoretisch mehr Elektronendichte für die Bildung einer  $\pi$ -Rückbindung zur Verfügung stehen. Mit dem Pyrazolliganden befindet sich jedoch ein weiterer  $\pi$ -Akzeptor in der Koordinationssphäre, wodurch Elektronendichte in Richtung des Pyrazolstickstoff-Atoms verschoben wird und so die  $\pi$ -Rückbindung zum Thionitrosylliganden geschwächt werden kann. Im Massenspektrum wurden neben den Natrium- und Kaliumaddukten des Molekülionenpeaks bei  $m/z = 918.095$  und  $m/z = 934.067$  auch die Natrium- und Kaliumaddukte des Dimers gefunden.

Es konnten schließlich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert und so die in Abbildung 14 dargestellte Kristallstruktur erhalten werden.



**Abb.14:** Molekülstruktur von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Pyrazol})]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Die Kristallstruktur bestätigt den eingangs beschriebenen Austausch eines der äquatorialen Chloridliganden durch einen Pyrazolliganden. Die Triphenylphosphanliganden nehmen wie in Komplex **2a** eine ekliptische Anordnung ein. Die  $\text{Re1-N10}$ -Bindung ist mit 1.738 - 1.744 Å gegenüber denen in den Komplexen **1a** (1.795 Å) und **1b** (1.775 - 1.778 Å) verkürzt. Während sowohl die Verkürzung der Rhenium-Stickstoff Bindung als auch die Verlängerung der N-S-Bindung (1.533 - 1.555 Å) für eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung sprechen, steht das beobachtete  $\nu_{\text{NS}}$ -Signal dem entgegen. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass es durch eine

Fehlordnung der Thionitrosylgruppe und Cl<sub>3</sub> (0.868/0.132) zu Ungenauigkeiten bezüglich der Bindungslängen kommen kann.

Die axiale Re-Cl-Bindung (2.487 Å) ist im Vergleich zu Komplex **1a** und **2a** leicht verlängert. Dies lässt auf eine stärkere  $\sigma$ -Bindung des Thionitrosylliganden und einen damit verbundenen stärkeren trans-Einfluss schließen. Eine stärkere  $\sigma$ -Bindung würde die Verschiebung des  $\nu_{\text{NS}}$  Signals erklären, kann jedoch aufgrund der verlängerten N-S- und verkürzten Re-N-Bindungen nicht verifiziert werden.

Im Vergleich zur äquatorialen Re-Cl-Bindung (2.436 Å) ist die axiale ebenfalls leicht verlängert und deutet damit auf einen stärkeren trans-Einfluss des NS-Liganden gegenüber dem Pyrazol-liganden hin.

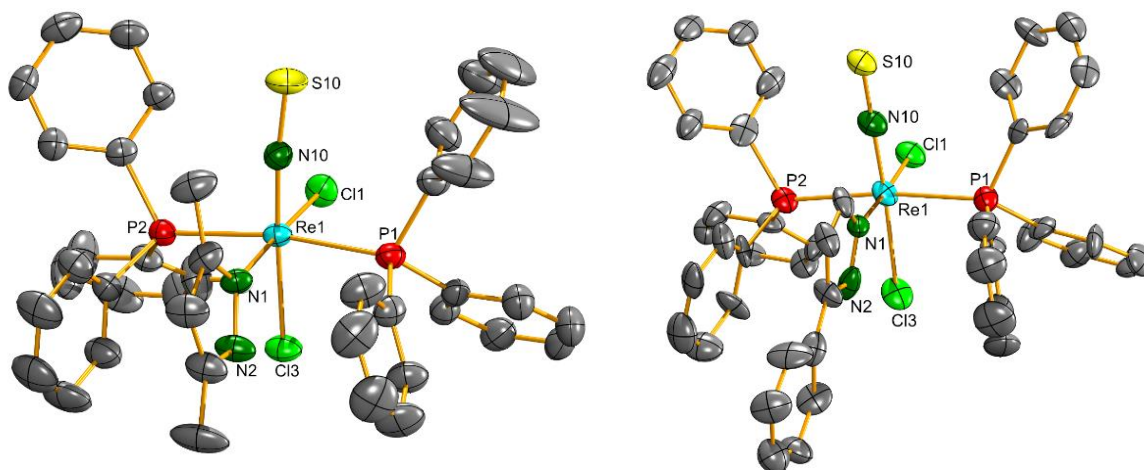
### **[Re<sup>I</sup>(NS)Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(3,5-Dimethylpyrazol)] (3b) und [Re<sup>I</sup>(NS)Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(5-Phenylpyrazol)] (3c)**

Nachdem bei der Reaktion mit dem unsubstituiertem Tris(pyrazolyl)borat ausschließlich ein Komplex mit einem abgespaltenem Pyrazolliganden (Komplex **3a**) isoliert werden konnte, wurde untersucht, ob Substituenten am Pyrazolring das Reaktionsergebnis beeinflussen. Dazu wurden die dimethyl- und phenylsubstituierten Derivate verwendet und die Synthese analog zu der von Komplex **3a** durchgeführt. Auch hier konnte die Spaltung des Tris(pyrazolyl)borats und die Bildung der entsprechenden Pyrazolkomplexe beobachtet werden. Der dimethylsubstituierte Komplex **3b** konnte nach der Aufreinigung in Form grauer Nadeln, der phenylsubstituierte Komplex **3c** in Form blassgrüner Kristalle erhalten werden. Wie **3a** sind auch diese Verbindungen diamagnetisch, mit Rhenium in der Oxidationsstufe +I. Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale liegen bei -3.4 ppm (**3b**) und -2.3 ppm (**3c**) und sind damit gegenüber Komplex **3a** leicht hochfeldverschoben. Dies deutet auf eine erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum hin. Obwohl eine höhere Elektronendichte am Metall zu einer stärkeren  $\pi$ -Rückbindung zwischen Rhenium und dem Thionitrosylliganden führen sollte, sprechen die Verschiebungen der  $\nu_{\text{NS}}$ -Signale zu höheren Wellenzahlen (1273 cm<sup>-1</sup> (**3b**), 1267 cm<sup>-1</sup> (**3c**)) für eine Schwächung der  $\pi$ -Rückbindung gegenüber **3a**.

Die Hochfeldverschiebung der Phosphorsignale im NMR-Spektrum ist also wahrscheinlich das Resultat einer stärkeren  $\sigma$ -Bindung des NS-Liganden. Wie bei **3a** würde dies auch die Verschiebungen der  $\nu_{\text{NS}}$ -Signale zu höheren Wellenzahlen bei **3b** und **3c** erklären.

Analog zu Komplex **3a** konnten auch bei **3b** und **3c** die Bildung von Dimeren im Massenspektrum beobachtet werden. Zusätzlich konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten und die Molekülstrukturen der Komplexe bestimmt werden (Abb.15).

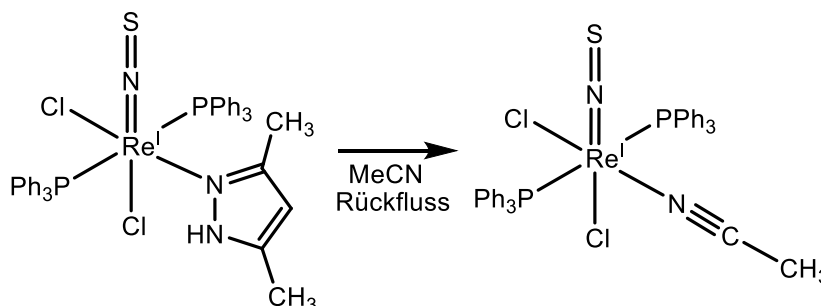




**Abb.15:** Molekülstrukturen von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Dimethylpyrazol})]$  und  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(5\text{-Phenylpyrazol})]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

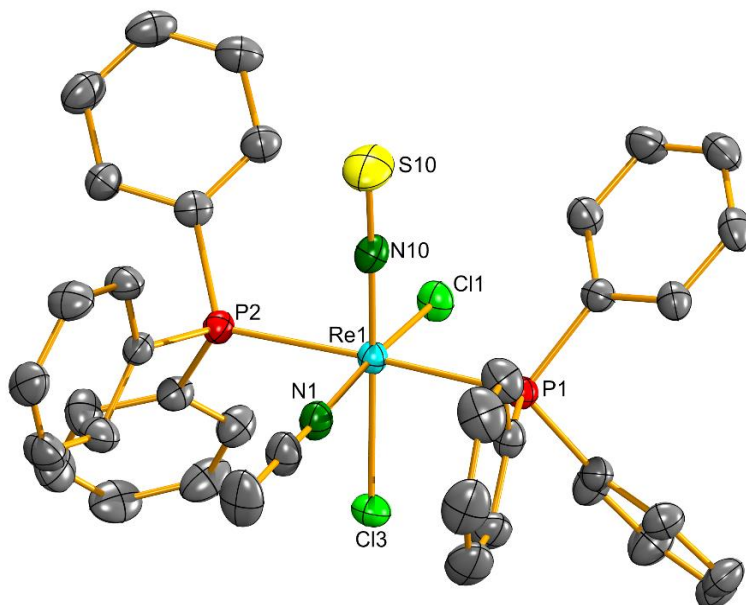
Die Kristallstrukturen entsprechen den Erwartungen. Die Rheniumatome sind jeweils oktaedrisch umgeben, wobei sich die Pyrazolliganden in der äquatorialen Ebene befinden. Die N-S-Bindungen von **3b** (1.581 Å) und **3c** (1.567 - 1.580 Å) sind Vergleich zu **3a** (1.533 - 1.555 Å) verlängert, was ein Zeichen für eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung ist. Angesichts der im IR-Spektrum beobachteten Verschiebungen der  $\nu_{\text{NS}}$ -Signale zu höheren Wellenzahlen sollten die N-S-Bindungen jedoch verkürzt sein. Allerdings müssen auch hier die Einflüsse von Fehlordnung des Thionitrosylliganden auf die Genauigkeit der Bindungslängen berücksichtigt werden. Die Re-N-Bindungen liegen für die Komplexe **3b** (1.738 - 1.744 Å) und **3c** (1.743 - 1.766 Å) ebenfalls leicht über der von **3a** (1.738 Å) und deuten damit auf die erwartete Schwächung der  $\pi$ -Rückbindung hin.

Obwohl die Komplexe **3a-c** unter normalen Bedingungen stabil erscheinen, konnte beim Versuch Komplex **3b** in siedendem Acetonitril umzukristallisieren der Austausch des Pyrazolliganden durch ein Acetonitril beobachtet werden (Abb.16).



**Abb.16:** Austauschreaktion von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Dimethylpyrazol})]$ .

Während die Molekülstruktur des Acetonitrilkomplexes mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte (Abb.17), war es aufgrund der geringen Mengen nicht möglich die Verbindung vollständig zu charakterisieren. Eine gezielte Synthese des Acetonitrilkomplexes in größerem Maßstab blieb erfolglos.

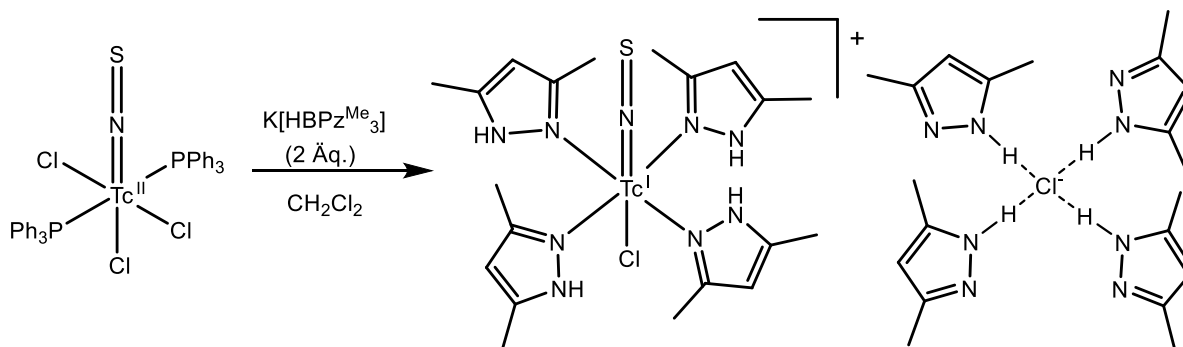


**Abb.17:** Molekülstruktur von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Im Acetonitrilkomplex ist die Re1-N10-Bindung mit 1.753 Å etwas länger und die N-S-Bindung mit 1.560 Å etwas kürzer als die entsprechenden Bindungen im Pyrazolkomplex **3b**, was für eine schwächere  $\pi$ -Rückbindung spricht. Dies könnte mit den schlechteren  $\sigma$ -Donoreigenschaften des Acetonitrils gegenüber dem Pyrazol zusammenhängen. Dadurch ist die Elektronendichte am Rhenium kleiner und die  $\pi$ -Rückbindung zum Thionitrosylliganden kleiner.

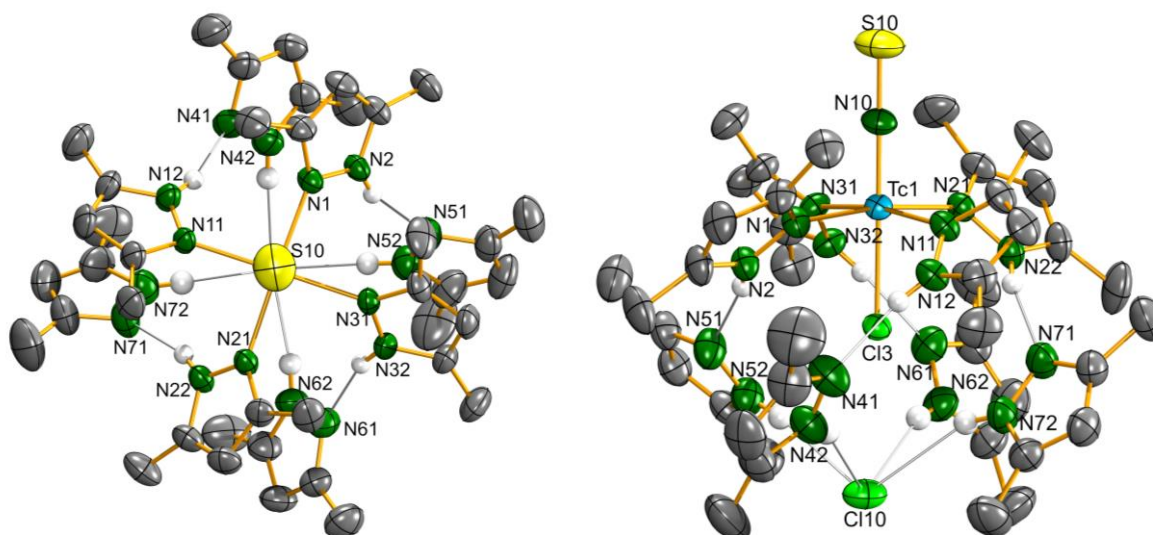
#### **$[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4][\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4]$ (**4**)**

Nachdem die Synthese der Tp-Rheniumkomplexe nicht erfolgreich war, wurde untersucht, ob die Reaktion im Falle von Technetium einen anderen Verlauf zeigt. Dazu wurde Komplex **2a** mit zwei Äquivalenten des dimethylsubstituiertem Tris(pyrazolyl)borats in siedendem Dichlormethan umgesetzt (Abb.18).



**Abb.18:** Synthese von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4][\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4]$ .

Im Gegensatz zur entsprechenden Rheniumreaktion kam es dabei nicht nur zur Spaltung des Tp-Liganden, sondern zusätzlich zum Austausch aller äquatorialen Liganden des Startkomplexes. Analog zum Rheniumkomplex wird auch hier das Metallzentrum reduziert. Nach der Reduktion liegt das Technetium in der Oxidationsstufe +I vor. Der resultierende Komplex ist somit diamagnetisch und erlaubt die Aufnahme von NMR-Spektren. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnten zwei Sets an Signalen für die Pyrazolringe beobachtet werden. Dabei kann eines den an das Technetium koordinierten Liganden zugeordnet werden, während das zweite von vier Pyrazolringen stammt, die an das Chloridanion koordinieren. Im IR-Spektrum konnte das  $\nu_{\text{NS}}$ -Signal bei  $1290\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden und weist damit die mit Abstand größte, in der vorliegenden Arbeit beobachtete Verschiebung der Wellenzahl im Vergleich zum freien NS auf. Im Vergleich zu den Komplexen **3a-c** sollte, infolge des Austausches der Chloridoliganden durch die Pyrazolliganden, die Elektronendichte am Technetium abnehmen. Durch die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften Letzterer wird Elektronendichte in Richtung der Pyrazolstickstoffatome verschoben. So wird eine potentielle  $\pi$ -Rückbindung zum Thionitrosylliganden geschwächt und eine stärkere  $\sigma$ -Bindung ermöglicht. Durch die Analyse geeigneter Einkristalle konnte auch hier die Molekülstruktur bestimmt werden. Diese ist in Abbildung 19 dargestellt.



**Abb.19:** Molekülstruktur von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4][\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4]$ . Links entlang der Hauptachse und rechts entlang der äquatorialen Ebene. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C-gebundenen Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Wie bei allen Thionitrosylkomplexen in dieser Arbeit, ist das Metallzentrum verzerrt oktaedrisch von sechs Liganden umgeben. Die vier Pyrazolringe befinden sich dabei in der äquatorialen Ebene, während der Thionitrosyl- und der Chloridligand die Hauptachse bilden. Das Chloridanion befindet sich ebenfalls auf dieser Achse und ist wie das Technetium von vier weiteren Pyrazolliganden umgeben. Die Lage und Ausrichtung der Pyrazoleinheiten zu einander deutet auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den koordinierten und nichtkoordinierten Liganden hin. Die Tc1-N10 Bindung ist mit 1.731 Å etwas kürzer als die entsprechenden Re-N Bindungen der Komplexe **3a-c** und weist damit ebenfalls einen, aus der  $\pi$ -Rückbindung resultierenden Doppelbindungscharakter auf. Die N-S-Bindung liegt mit 1.575 Å zwischen den Werten von **3a** und **3b-c**. Dies steht im Widerspruch zu den beobachteten  $\nu_{\text{NS}}$ -Signalen, die eine kürzere Bindung für Komplex **4** erwarten ließen.

## 2.3 Benzoylthioharnstoffkomplexe

### [Re<sup>I</sup>(NS)(PPh<sub>3</sub>)(Et<sub>2</sub>bth)<sub>2</sub>] (5)

Die Synthese von [Re<sup>I</sup>(NS)(PPh<sub>3</sub>)(Et<sub>2</sub>bth)<sub>2</sub>] erfolgte wie bei den Pyrazolkomplexen ausgehend von **1a**. Dazu wurde der Startkomplex bei Raumtemperatur in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung des mit NEt<sub>3</sub> deprotonierten Benzoylthioharnstoffliganden in Ethanol versetzt (Abb.20). Das Produkt wurde in Form rotbrauner Kristalle erhalten.

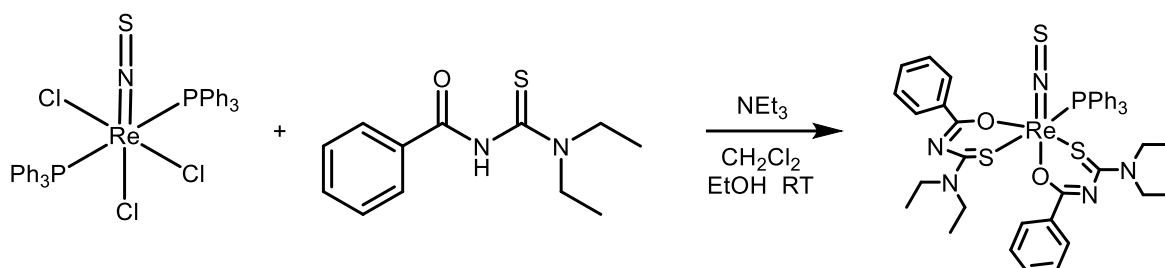
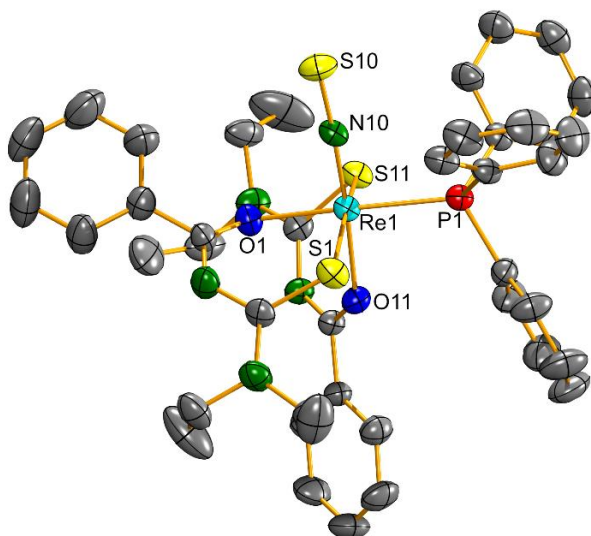


Abb.20: Synthese von [Re(NS)(PPh<sub>3</sub>)(Et<sub>2</sub>bth)<sub>2</sub>].

Ebenfalls analog zur den Pyrazolkomplexen erfolgt die Reaktion unter Reduktion des Metallzentrums und ergab einen diamagnetischen Rhenium(I)-Komplex. Einer der Benzoylthioharnstoffliganden koordiniert mit beiden Donoratomen äquatorial. Beim zweiten ist das Sauerstoffatom axial in trans-Position zum Thionitrosylliganden angeordnet. Die beiden Liganden sind damit chemisch verschieden und lieferten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unterschiedliche Signale, wobei die Signale der aromatischen Protonen überlagert sind. Das Signal des Triphenylphosphanliganden liegt im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei 21.67 ppm und ist damit im Vergleich zu den Komplexen **3a-c** tieffeldverschoben. Das ν<sub>NS</sub>-Signal liegt mit 1251 cm<sup>-1</sup> nahe an dem von **3a** (1259 cm<sup>-1</sup>) und weist damit ebenfalls auf eine im Vergleich zu den Komplexen **1a** und **1b** stärkere σ-Bindung oder schwächere π-Rückbindung hin.

Die Molekülstruktur des Zielkomplexes konnte mittels Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle erhalten werden und ist in Abbildung 21 dargestellt.

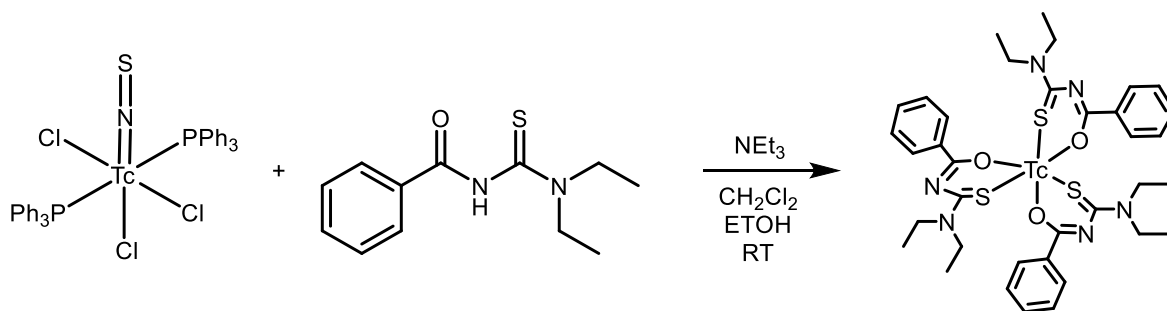


**Abb.21:** Molekülstruktur von  $[\text{Re}(\text{NS})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{bth})_2]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Die Struktur zeigt wie erwartet ein verzerrt oktaedrisch koordiniertes Rheniumatom. Die Re1-N10-Bindung liegt bei 1.750 Å und damit unter den Werten der Phosphankomplexe (1.771 - 1.795 Å) und im Bereich der Pyrazolkomplexe (1.738 - 1.766 Å). Gleiches gilt für die N-S-Bindung, die mit 1.570 Å ebenfalls im Bereich der Pyrazolkomplexe liegt. Wie bei Letzteren kann demnach von einer stärkeren  $\sigma$ -Bindung und stärkeren  $\pi$ -Rückbindung im Vergleich zum Edukt ausgegangen werden. Der Thionitrosyl- und Triphenylphosphan-Ligand weisen in Komplex **5** einen ähnlichen trans-Einfluss auf, sodass die Re-O1 (2.102 Å) und Re-O11 Bindung (2.099 Å) nahe bei einander liegen.

Neben dem diethylsubstituierten Benzoylthioharnstoff wurden auch Reaktionen mit anderen Derivaten (Morpholin, Methylphenyl und Diisopropyl) durchgeführt. Abgesehen von Komplex **5** konnte jedoch keines der Produkte sauber isoliert werden. Bei allen Reaktionen konnte das Nebenprodukt  $\text{SPPH}_3$  in großen Mengen nachgewiesen werden. Das beim Austausch des ersten Liganden freiwerdende Triphenylphosphan greift dabei offenbar den positiv polarisierten Schwefel an, was zur Zersetzung des Komplexes führt.

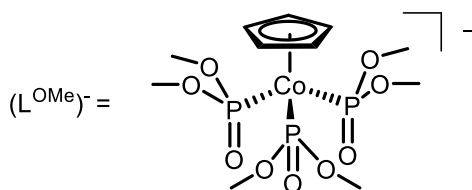
Nach der erfolgreichen Synthese von Komplex **5** wurde versucht, den analogen Technetiumkomplex zu erhalten. Hierbei konnte jedoch entgegen den Erwartungen der vollständige Austausch aller Liganden der Startverbindung beobachtet werden (Abb.22).



**Abb.22:** Versuchte Synthese von  $\text{Tc}(\text{NS})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{bth})_2$ .

## 2.4 Komplexe mit $(\text{L}^{\text{OMe}})^-$

Beim „Kläui-Liganden“  $(\text{L}^{\text{OMe}})^-$  handelt es sich um einen nach Wolfgang Kläui benannten tripodalen Liganden. Dieser gehört wie der Cyclopentadienyl-Ligand zu den einfach anionischen sechs-Elektronen-Donorliganden. Aufgrund des Chelateffekts besitzt diese Ligandenklasse ein besonders große Komplexbildungskonstanten und bilden besonders stabile Übergangsmetallkomplexe.<sup>[120]</sup> Die Struktur von  $(\text{L}^{\text{OMe}})^-$  ist in Abbildung 23 dargestellt.

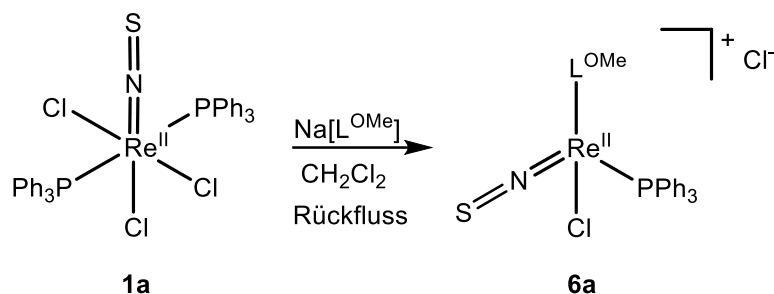


**Abb.23:** Struktur des Liganden  $(\text{L}^{\text{OMe}})^-$ .

Der Ligand existiert in verschiedenen Derivaten, welche sich durch die Substituenten an den Phosphoratomen und am Cp-Ring unterscheiden. Durch Variationen dieser Reste können die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden angepasst werden. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich der Ligand mit unsubstituiertem Cp-Ring und Methoxygruppen am Phosphor verwendet.

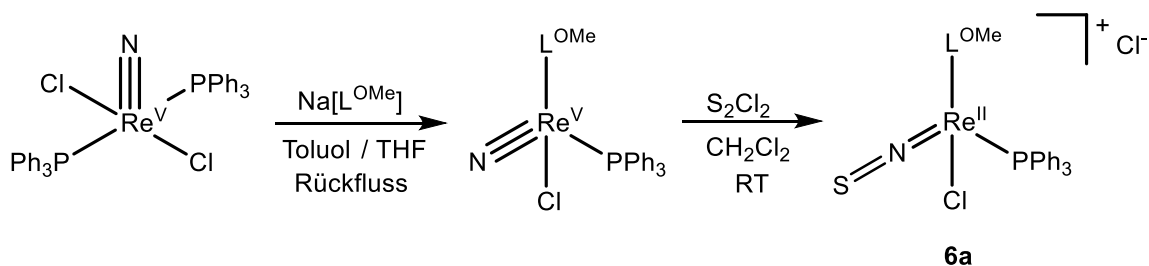
### $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$ (6a)

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, gibt es zwei Möglichkeiten, ausgehend von Nitridokomplexen zu den gewünschten Thionitrosylkomplexen zu gelangen. Zunächst wurde versucht, den Zielkomplex durch die Umsetzung von Komplex **1a** mit dem Liganden zu synthetisieren (Abb.24).



**Abb.24:** Versuchte Synthese von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$  ausgehend von **1a**.

Beim Rühren bei Raumtemperatur konnte zunächst keine Reaktion beobachtet werden. Beim Erhöhen der Reaktionstemperaturen konnte hingegen die Bildung des Produkts mittels EPR-Spektrum nachgewiesen werden. Allerdings traten hierbei zusätzlich unerwünschte Nebenreaktionen auf, die eine saubere Isolation des gewünschten Produktes verhinderten. Um dieses Problem zu umgehen, wurde auf die alternative Syntheseroute zurückgegriffen. Dazu wurde zunächst der literaturbekannte Nitridokomplex mit dem Kläui-Liganden hergestellt,<sup>[121,122]</sup> und dieser im Anschluss durch die Zugabe von Dischwefeldichlorid zum Thionitrosylkomplex umgesetzt (Abb.25).



**Abb.25:** Synthese von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$  ausgehend von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

Wie auch bei der Synthese der Phosphankomplexe findet eine Reduktion des Metalls von Rhenium(V) zu Rhenium(II) statt. Der entstandene Komplex ist damit ebenfalls paramagnetisch und lässt sich mithilfe von EPR-Spektren analysieren. Das Raumtemperaturspektrum zeigt dabei die für Rhenium zu erwartenden sechs Linien. Die für die Raum- und Tieftemperaturspektren berechneten Parameter sind in Tabelle 4 festgehalten.

**Tab.4:** EPR-Parameter von Komplex **6a**

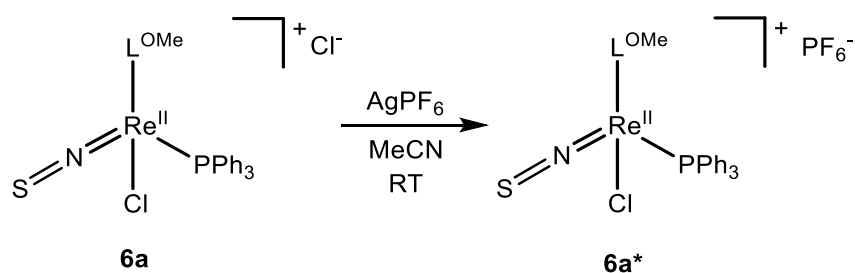
RT		77K	
$g_0 = 1.995$	$a_0^{\text{Re}} = 420 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_{\parallel} = 1.842$	$A_{\parallel}^{\text{Re}} = 644 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
		$g_{\perp} = 1.986$	$A_{\perp}^{\text{Re}} = 330 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$



Auch bei  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$  lässt sich im IR-Spektrum die charakteristische  $\nu_{\text{NS}}$ -Schwingung beobachten. Das Signal liegt mit  $1223\text{ cm}^{-1}$  zwischen den Werten der Komplexe **1a** ( $1213\text{ cm}^{-1}$ ) und **1b** ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ). Sie liegt zudem nur  $1\text{ cm}^{-1}$  von der des freien NS ( $1224\text{ cm}^{-1}$ ) entfernt. Dies zeigt, dass sich die  $\sigma$ -Bindung, die zu einer Verstärkung der N-S-Bindung beiträgt und die  $\pi$ -Rückbindung, welche zu einer Schwächung der N-S-Bindung führt, gegenseitig ausgleichen.

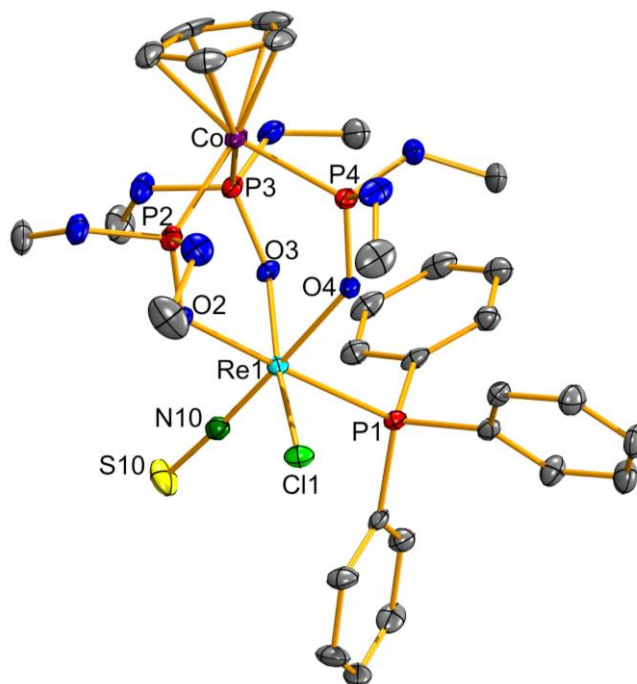
Im Massenspektrum sind neben dem Molekülpeak weitere Peaks bei deutlich höheren Massenzahlen wie beispielsweise  $m/z = 1609.929$  oder  $1623.945$  zu finden. Diese Peaks weisen das für Rhenium typische Isotopenmuster auf, konnten jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden.

Zur Bestimmung der Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse konnten Einkristalle isoliert werden. Aufgrund der schlechten Kristallqualität war eine eindeutige Auswertung dieser zunächst nicht möglich. Zur besseren Kristallisation wurde daher das Chloridanion durch die Zugabe von  $\text{AgPF}_6$  als Silbersalz ausgefällt und durch das größere  $(\text{PF}_6)^-$ -Anion ersetzt (Abb.26).



**Abb.26:** Synthese von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})](\text{PF}_6)$ .

Auf diesem Weg konnten qualitativ bessere Einkristalle erhalten und so die Molekülstruktur des Zielkomplexes bestätigt werden (Abb.27).



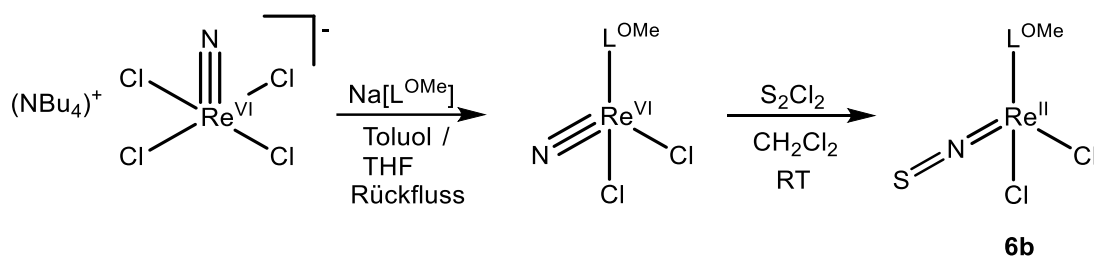
**Abb.27:** Struktur des Kations von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})](\text{PF}_6)$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und das Anion sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Die Struktur zeigt eine leicht verzerrte oktaedrische Umgebung für das Rheniumatom. ( $\text{L}^{\text{OMe}}$ ) koordiniert dabei wie erwartet über die drei Sauerstoffatome. Die drei Re-O-Bindungen sind aufgrund der verschiedenen trans-ständigen Liganden unterschiedlich lang. Die Re1-O4-Bindung ist dabei mit 2.083 Å die längste, was mit dem trans-Einfluss des Thionitrosylliganden erklärt werden kann. Die Re1-O3-Bindung ist mit 2.023 Å die kürzeste der drei. Die Re1-N10-Bindung weist mit 1.703 - 1.751 Å starke Schwankungen auf, die auf die Fehlordnung zwischen NS und Cl1 (0.925/0.075) zurückzuführen sind. Trotz der Schwankungen liegt die Bindung im Bereich der Pyrazolkomplexe **3a**, **3b** und **4**. Die N-S-Bindung ist mit 1.523 - 1.554 Å im mittel leicht verkürzt. In Anbetracht der Ungenauigkeit der Bindungslängen ist ein detaillierter Vergleich mit anderen Komplexen nicht sinnvoll.

Der Chloridoligand im Komplex **6a** ist besonders stark an das Rhenium gebunden, sodass ein Austausch durch andere Halogene und Pseudohalogenide nicht möglich ist.

### **$[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$ (**6b**)**

Nachdem sich Syntheseroute 2 bei der Synthese von Komplex **6a** als erfolgreicher herausgestellt hat, wurde diese für die Synthese von **6b** ebenfalls verwendet. Ausgehend von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReNCl}_4]$  wurde erneut zuerst der entsprechende Nitridokomplex<sup>[12]</sup> hergestellt und dieser anschließend mit Dischwefeldichlorid zum Thionitrosylkomplex umgesetzt (Abb.28).



**Abb.28:** Synthese von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$ .

Das Rheniumatom liegt sowohl im Edukt als auch in der Zwischenstufe in der Oxidationsstufe +VI vor und wird durch die Reaktion mit dem Dischwefeldichlorid zu Rhenium +II reduziert. Damit sind alle Stufen der Reaktion paramagnetisch und erlauben die Kontrolle des Reaktionsfortschritts mittels EPR-Spektroskopie. Während Stufe 1 der Reaktion erst nach mehrstündiger Reaktionszeit am Rückfluss vollständig ist, erfolgt die Reaktion der zweiten Stufe nach der Zugabe des Dischwefeldichlorids innerhalb weniger Sekunden. Die berechneten Parameter für Raum- und Tieftemperatur-EPR-Spektren sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Tab.5:** EPR-Parameter von Komplex **6b**

RT		77K	
$g_0 = 1.990$	$a_0^{\text{Re}} = 455 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_{\parallel} = 1.945$	$A_{\parallel}^{\text{Re}} = 398 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
		$g_{\perp} = 1.760$	$A_{\perp}^{\text{Re}} = 787 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

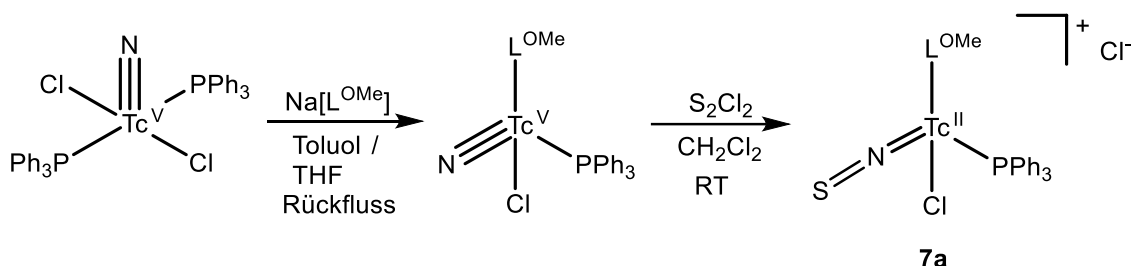
Das Signal der  $\nu_{\text{NS}}$ -Schwingung ist mit  $1223 \text{ cm}^{-1}$  identisch zu dem von Komplex **6a**. Durch den Austausch des Phosphanliganden ( $\pi$ -Akzeptor) durch einen zusätzlichen Chloridoliganden ( $\pi$ -Donor) sollte die Elektronendichte am Rhenium zunehmen. Infolgedessen sollte die Bildung einer  $\pi$ -Rückbindung zum NS-Liganden begünstigt und das Signal der  $\nu_{\text{NS}}$ -Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden. Da keine Verschiebung zu beobachten ist, muss die stärkere Rückbindung durch eine ebenfalls stärkere  $\sigma$ -Bindung vom NS-Ligand zum Metall ausgeglichen werden.

Im Massenspektrum konnte neben den üblichen Natrium- und Kaliumaddukten des Monomers bei  $m/z = 776.8$  und  $m/z = 792.8$  auch die Natrium- und Kaliumaddukte des Dimers bei  $m/z = 1530.7$  und  $m/z = 1546.7$  gefunden werden.

Trotz zahlreicher Versuche konnten keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Anhand der restlichen analytischen Daten kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Struktur von **6b** der vorhergesagten Struktur entspricht.

**[Tc<sup>II</sup>(NS)Cl(PPh<sub>3</sub>)(L<sup>OMe</sup>)]Cl (7a)**

[TcNCl(PPh<sub>3</sub>)(L<sup>OMe</sup>)] wurde wie in Abbildung 29 gezeigt hergestellt und anschließend mit Dischwefeldichlorid zum Thionitrosylkomplex umgesetzt.<sup>[12]</sup>



**Abb.29:** Synthese von [Tc(NS)Cl(PPh<sub>3</sub>)(L<sup>OMe</sup>)]Cl

Die Reaktion verläuft analog zu der des Rheniumkomplexes **6a** und liefert die entsprechende Technetium(II)-Verbindung. Das Produkt wurde mittels EPR-Spektroskopie analysiert. Die berechneten Parameter der Raum- und Tieftemperatur-EPR-Spektren sind in Tabelle 6 festgehalten. Das Raumtemperaturspektrum lieferte dabei die für Tc(II) erwarteten 10 Linien.

**Tab.6:** EPR-Parameter von Komplex **7a**

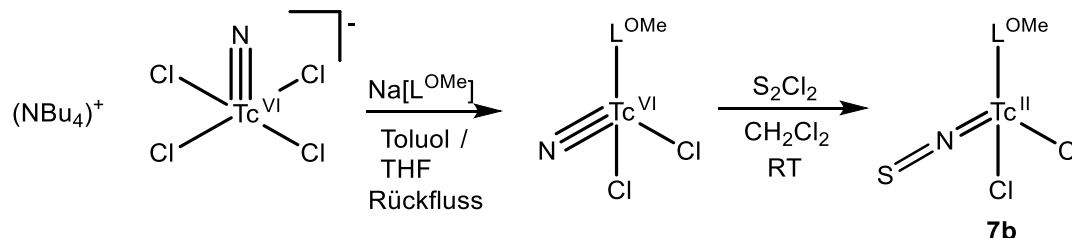
RT		77K	
$g_0 = 2.007$	$a_0^{\text{Tc}} = 168 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_{\parallel} = 1.966$	$A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 252 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
		$g_{\perp} = 2.023$	$A_{\perp}^{\text{Tc}} = 112 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Im IR-Spektrum liegt das Signal der  $\nu_{\text{NS}}$ -Schwingung bei  $1227 \text{ cm}^{-1}$  und damit wie auch bei den übrigen Verbindungen in dieser Arbeit leicht über dem des entsprechenden Rheniumkomplexes (**6a**).

Die Isolierung eines für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalls war nicht möglich. Aufgrund der Ähnlichkeit von Technetium und Rhenium in Kombination mit den aufgenommenen Spektren kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Struktur des Technetiumkomplexes mit der des analogen Rheniumkomplexes **6a** übereinstimmt.

**[Tc<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>2</sub>(L<sup>OMe</sup>)] (7b)**

Zur Synthese von Komplex **7b** wurde ausgehend von (NBu<sub>4</sub>)[TcNCl<sub>4</sub>] zunächst der literaturbekannte Nitridokomplex [TcNCl<sub>2</sub>(L<sup>OMe</sup>)] hergestellt und dieser wiederum mit Dischwefeldichlorid zum Thionitrosylkomplex umgesetzt (Abb.30).<sup>[121]</sup>



**Abb.30:** Synthese von [Tc(NS)Cl<sub>2</sub>(L<sup>OMe</sup>)].

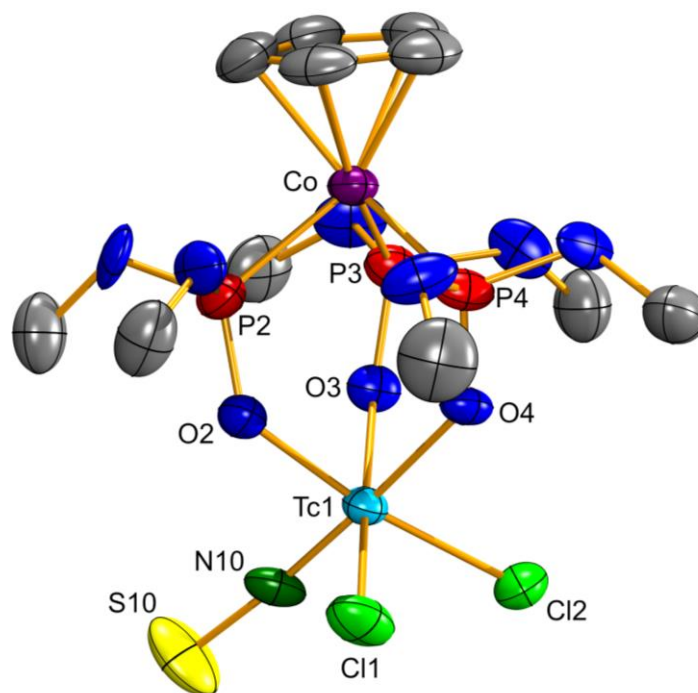
Die Reaktion verlief analog zu der von Komplex **6b**. Auch hier sind alle Stufen der Reaktion paramagnetisch, wodurch sich der Reaktionsfortschritt erneut EPR-spektroskopisch verfolgen ließ. Die für Komplex **7b** berechneten EPR-Parameter sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

**Tab.7:** EPR-Parameter von Komplex **7b**

RT		77K	
$g_0 = 1.996$	$a_0^{\text{Tc}} = 177 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_{\parallel} = 1.943$	$A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 285 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
		$g_{\perp} = 2.021$	$A_{\perp}^{\text{Tc}} = 129 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Das Signal der  $\nu_{\text{NS}}$ -Schwingung liegt bei  $1236 \text{ cm}^{-1}$  und folgt damit dem Trend, dass die beobachteten Wellenzahlen der  $\nu_{\text{NS}}$ -Schwingungen bei den Technetiumkomplexen leicht über denen der entsprechenden Rheniumverbindungen liegen. Im Gegensatz zu den Rheniumkomplexen **6a** und **6b**, die identische Signale aufwiesen, unterscheiden sich die Signale von **7a** und **7b** um  $9 \text{ cm}^{-1}$  voneinander. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen kann dabei durch eine stärkere  $\sigma$ -Bindung, eine schwächere  $\pi$ -Rückbindung oder einer Kombination aus beiden Effekten ausgelöst werden.

Das Produkt konnte in Form von Einkristallen erhalten und so die Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abb.31).



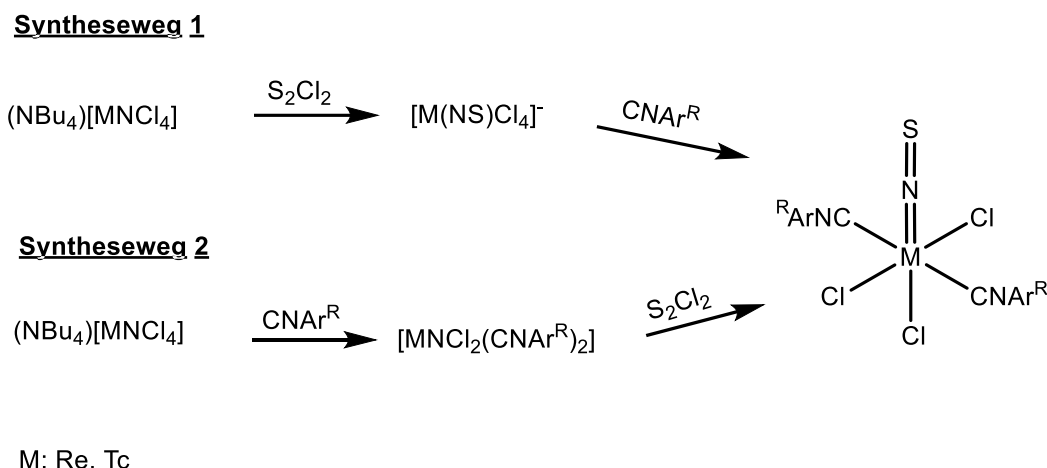
**Abb.31:** Molekülstruktur von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Auch hier koordiniert der  $\{\text{L}^{\text{OMe}}\}$ -Ligand erwartungsgemäß tripodal über die drei Sauerstoffatome an das Technetium. Die Tc1-O4-Bindung (trans zu NS) ist wie bei Komplex **3a** etwas länger (2.096 Å) als die Tc1-O2- (2.048 Å) und die Tc1-O3-Bindung (2.060 Å). Der Unterschied der Letzteren hängt vermutlich mit der Fehlordnung von  $\text{NS}^+$  und Cl1 (0.818 / 0.182) zusammen.

Die Tc1-N10 Bindung ist mit 1.718 - 1.747 Å im Vergleich zum Phosphankomplex **2a** (1.771 Å) verkürzt und die N-S-Bindung mit 1.535 - 1.544 Å (**2a** 1.512 Å) verlängert. Beides sind Indizien für eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung im Komplex **7b**. Sowohl die Metall-Stickstoff- als auch die Schwefel-Stickstoff-Bindung liegen im gleichen Bereich wie die jeweiligen Bindungen in Komplex **6a** ( $r(\text{Re-N})$ : 1.703 - 1.751 Å;  $r(\text{N-S})$ : 1.523 - 1.554 Å).

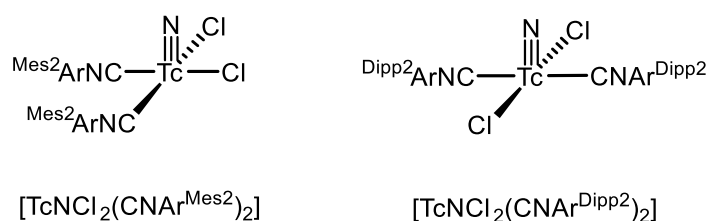
## 2.5 Isonitrilkomplexe

Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt werden konnte, eignen sich Nitridoverbindungen als Vorstufe zur weiteren Synthese von Thionitrosylen. Bezogen auf Isonitril-Thionitrosylkomplexe ergeben sich erneut zwei Syntheserouten. (Abb.32)



**Abb.32.:** Synthese der Isonitril-Thionitrosylkomplexe.

Da zum einen die freien Isonitrilliganden relativ anfällig gegenüber Oxidationen sind und zum anderen das Thionitrosylzwischenprodukt nicht einfach isoliert werden kann, wurde die zweite Syntheseroute gewählt. Wie in Kapitel 1.3 beschrieben, sind bisher nur zwei Isonitril-Nitridokomplexe des Technetiums und noch keine des Rheniums bekannt. Die Strukturen der beiden bekannten Verbindungen sind in Abbildung 33 gezeigt.<sup>[110]</sup>



**Abb.33:** Literaturbekannte Isonitril-Nitridokomplexe des Technetiums.<sup>[110]</sup>

Die Isonitrile weisen im Vergleich zu den Chloridoliganden einen stärkeren trans-Einfluss auf, sodass die Koordination eines zweiten Isonitrilliganden, in cis-Position zum ersten elektronisch begünstigt ist. Bei sterisch besonders anspruchsvollen Isonitrilliganden wie  $\text{CNAr}^{\text{Dipp}2}$  und  $\text{CNAr}^{\text{Tripp}2}$  erfolgt die Koordination des zweiten Liganden stattdessen in trans-Position.

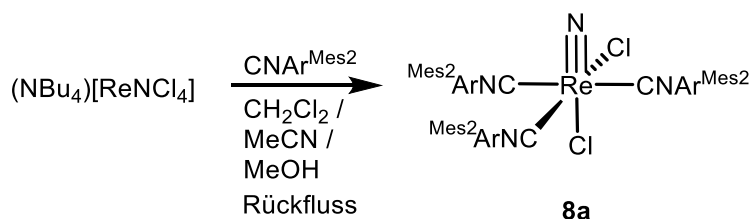
Wie in Kapitel 1.3 (Abbildung 5) gezeigt, wurden in dieser Arbeit die Isonitrilliganden  $\text{CNAr}^{\text{Mes}2}$ ,  $\text{CNAr}^{\text{Dipp}2}$  und  $\text{CNAr}^{\text{Tripp}2}$  verwendet. Mit diesen sollten zunächst die entsprechenden Rhenium- und Technetium-Nitridokomplexe synthetisiert werden, wobei die  $\text{CNAr}^{\text{Mes}2}$  und  $\text{CNAr}^{\text{Dipp}2}$  De-

ivate des Technetiums (Abbildung 33) bereits bekannt sind. Die Synthese erfolgte dabei analog zu Letzteren. Durch die Zugabe von Dischwefeldichlorid wurden die Nitridokomplexe anschließend zu den Thionitrosylkomplexen umgesetzt.

### 2.5.1 Isonitril-Nitridokomplexe

#### $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCI}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3]$ (**8a**)

Es wurde versucht, den Komplex **8a** analog zum entsprechenden literaturbekannten Technetiumkomplex zu synthetisieren.<sup>[110]</sup> Dazu wurde  $(\text{NBu}_4)[\text{ReNCl}_4]$  zusammen mit zwei Äquivalenten des Liganden in einem Lösungsmittelgemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Acetonitril und Methanol am Rückfluss erhitzt. Es wurde erwartet, dass wie beim Technetiumkomplex zwei Isonitrilliganden in cis-Position zueinander an das Metallzentrum koordinieren. Beobachtet wurde jedoch, dass in diesem Fall drei Liganden an das Rheniumatom koordinierten und sich zusätzlich ein Chloridligand in trans-Position zum Nitridoliganden befindet (Abb.34). Zur Verbesserung der Ausbeute wurde in späteren Reaktionen die Menge des Liganden auf drei Äquivalente erhöht.

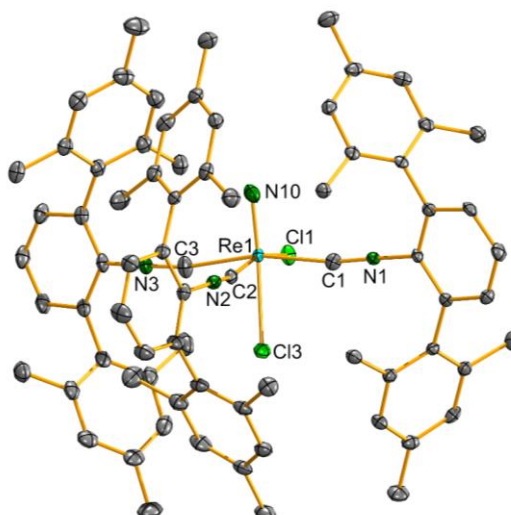


**Abb.34:** Synthese von  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCI}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_2]$ .

Den ersten Hinweis auf die Koordination von drei Isonitrilliganden lieferte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Hier konnten zwei Sets an Signalen im Verhältnis 2:1 beobachtet werden. Auch im IR-Spektrum konnten zwei Signale in dem für die  $\nu_{\text{NC}}$ -Schwingung charakteristischen Bereich bei  $2197\text{ cm}^{-1}$  und  $2160\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden. Beide Signale sind im Vergleich zum freien  $\text{CNAr}^{\text{Mes}2}$  ( $2120\text{ cm}^{-1}$ ) zu höheren Wellenzahlen verschoben, was die Bildung einer  $\pi$ -Rückbindung vom Rhenium ausschließt. Da Rhenium hier in der Oxidationsstufe +V vorliegt und damit relativ elektronenarm ist, ist dies nicht unerwartet. Die geringe Elektronendichte erlaubt andererseits eine stärkere  $\sigma$ -Bindung. Wie beim Thionitrosylliganden liegen die für die  $\sigma$ -Bindung verantwortlichen Elektronen in einem antibindenden Orbital, sodass durch die Verschiebung von Elektronendichte in Richtung des Metalls die C-N-Bindung gestärkt wird.

Im  $\text{ESI}^+$ -Massenspektrum konnten die Peaks mit der höchsten Intensität dem Zielkomplex zugeordnet werden. Der finale Strukturbeweis gelang schließlich mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse (Abb.35).





**Abb.35:** Molekülstruktur von  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Das zentrale Rheniumatom ist verzerrt oktaedrisch von sechs Liganden umgeben ist. Die drei Isonitrilliganden liegen dabei meridional in der äquatorialen Ebene. Die Bindungslängen konnten aufgrund einer Fehlordnung der N10-Re1-Cl3 Hauptachse nur ungenau bestimmt werden. Die Re1-C2 Bindung ist mit 2.044 – 2.088 Å im Vergleich zur Re1-C1 (2.088 – 2.115 Å) und Re1-C3 Bindung (2.094 – 2.113 Å) leicht verkürzt, was durch den zuvor beschriebenen kleineren trans-Einfluss des Chloridoliganden gegenüber den Isonitrilen erklärt werden kann.

### $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$ (**8b**)

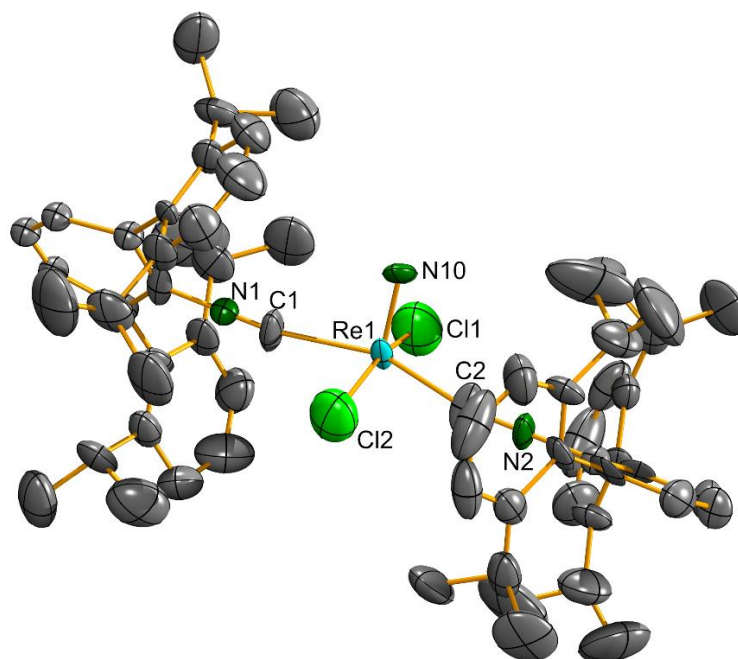
$[\text{ReNCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$  wurde wie Komplex **8a** ausgehend von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReNCl}_4]$  durch die Zugabe von zwei Äquivalenten des entsprechenden Isonitrilliganden synthetisiert. Die Farbe der Lösung änderte sich dabei von gelb zu orange-rot. Unter Reduktion des Rheniums von +VI zu +V koordinierten im Gegensatz zu **8a** nur zwei Isonitrilliganden. Des Weiteren blieb die Koordinationsstelle trans zum Nitridoliganden frei, was aufgrund des starken trans-Einflusses des Nitridoliganden nicht ungewöhnlich ist. Die Isonitrilliganden liegen im Komplex aufgrund des höheren sterischen Anspruchs der Isopropylgruppen in trans-Position zueinander vor.

Komplex **8b** ist wie Komplex **8a** diamagnetisch. Die beiden Isonitrilliganden sind chemisch identisch und lieferten somit im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Set von Signalen.

Im IR-Spektrum konnte die charakteristische  $\nu_{\text{NC}}$ -Schwingung als intensives Signal bei  $2155\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Dieses ist wie bei **8a** im Vergleich zum freien Liganden

( $2124\text{ cm}^{-1}$ ) zu höheren Wellenzahlen verschoben, was sich erneut mit der Bildung einer starken  $\sigma$ -Bindung zum Rhenium erklären lässt. Eine  $\pi$ -Rückbindung ist aufgrund der geringen Elektronendichte am Rhenium unwahrscheinlich.

Es konnten Kristalle isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse gemessen werden. Aufgrund der schlechten Kristallqualität konnte die Struktur jedoch nicht ausreichend verfeinert werden um Bindungslängen zu diskutieren (Abb.36).



**Abb.36:** Kristallstruktur von  $[\text{ReNCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

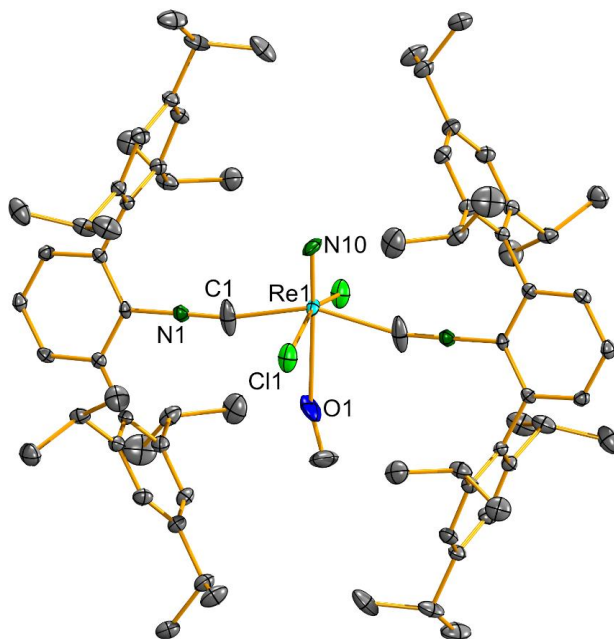
Die Kristallstruktur zeigt eine quadratisch-pyramidale Koordination des Rheniumatoms. Die Isonitrilliganden sind dabei wie erwartet trans-ständig, während die trans-Position zum Nitridliganden aufgrund des starken trans-Einflusses unbesetzt bleibt.

### **$[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp}2})_2(\text{HOME})]$ (**8c**)**

Die Synthese von Komplex **8c** erfolgte analog zu der von **8b** unter Verwendung von  $\text{CNAr}^{\text{Tripp}2}$  als Ligand. Auch hier trat während der Reaktion ein Farbwechsel von gelb zu orange-rot auf. Wie bei den vorherigen Komplexen erfolgt die Reaktion unter Reduktion des Rheniums zu Rhenium(V). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können im Vergleich zu **8b** die Signale der zusätzlichen p-

Isopropylgruppen beobachtet werden. Das IR-Spektrum zeigte die  $\nu_{\text{NC}}$ -Schwingung als intensives Signal bei  $2149\text{ cm}^{-1}$ . Dieses ist wie erwartet im Vergleich zum freien  $\text{CNAr}^{\text{Tripp2}}$  ( $2114\text{ cm}^{-1}$ ) zu größeren Wellenzahlen verschoben. Der Unterschied zwischen **8a** und **8b** entsteht vermutlich durch den induktiven Effekt, der zusätzlichen Isopropylgruppen, welche Elektronendichte in Richtung der N-C-Bindung verschieben.

Es konnten geeignete Einkristalle erhalten und dadurch die Kristallstruktur bestimmt werden (Abbildung 37).



**Abb.37:** Kristallstruktur von  $[\text{ReNCI}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2(\text{HOMe})]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Die Molekülstruktur von **8c** zeigt im Gegensatz zu der von Komplex **8b** eine verzerrt oktaedrische Umgebung des Rheniums. Die Koordination eines während der Kristallisation anwesenden Lösungsmittelmoleküls, in trans-Position zum Nitridoliganden ist nicht ungewöhnlich und wurde bereits bei zahlreichen Komplexen beobachtet.<sup>[124,125]</sup> In diesem Fall besetzt ein Methanolmolekül die sechste Koordinationsstelle. Die Re1-C1 Bindung ( $2.098 - 2.131\text{ \AA}$ ) liegt im gleichen Bereich wie die der trans-ständigen Liganden in Komplex **8a** und die des literaturbekannten Komplexes  $[\text{TcNCI}_2(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$  ( $2.098 - 2.116\text{ \AA}$ ).<sup>[123]</sup>

**[Tc<sup>V</sup>NCl<sub>2</sub>(CNAr<sup>Tripp2</sup>)<sub>2</sub>] (9)**

Der Technetiumkomplex **9** wurde gemäß der Synthesevorschrift der literaturbekannten Komplexe [Tc<sup>V</sup>NCl<sub>2</sub>(CNAr<sup>Mes2</sup>)<sub>2</sub>] und [Tc<sup>V</sup>NCl<sub>2</sub>(CNAr<sup>Dipp2</sup>)<sub>2</sub>] hergestellt. Wie bei Letzteren erfolgte die Reaktion unter Reduktion des Technetiums von der Oxidationsstufe +VI zu +V. Der resultierende Komplex ist damit wie die Komplexe **8b** und **8c** diamagnetisch und zeigte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die erwarteten Signale. Im IR-Spektrum konnten die charakteristischen Signale für die  $\nu_{\text{NC}^-}$ - und  $\nu_{\text{NS}}$ -Schwingungen beobachtet werden. Das Signal der Isonitrilliganden liegt mit 2178 cm<sup>-1</sup> circa 30 cm<sup>-1</sup> über dem des entsprechenden Rheniumkomplexes (2149 cm<sup>-1</sup>). Der gleiche Effekt wurde in dieser Arbeit bereits für die Thionitrosylliganden beobachtet. Der Komplex wurde in Form dunkelroter Kristalle erhalten, die Kristallqualität war jedoch für eine Bestimmung der Kristallstruktur nicht ausreichend. Sowohl IR- als auch NMR-Spektrum lassen darauf schließen, dass es sich bei der isolierten Verbindung um das gewünschte Produkt handelt.

**2.5.2 Isonitril-Thionitrosylkomplexe**

Nach der erfolgreichen Synthese der Nitridokomplexe wurden diese sowie die beiden bekannten Isonitril-Nitridokomplexe mittels Dischwefeldichlorid zu den jeweiligen Thionitrosylkomplexen umgesetzt. Dazu wurden die entsprechenden Nitridokomplexe in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit einem Überschuss an S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Beim Rühren bei Raumtemperatur erfolgte die Reaktion binnen weniger Sekunden. Um eine vollständige Reaktion sicherzustellen, wurde das Reaktionsgemisch für einige Minuten gerührt. Nach beendeter Reaktion konnten das Lösungsmittel sowie überschüssiges Dischwefeldichlorid im Vakuum entfernt und die Isonitril-Thionitrosylkomplexe erhalten werden.

**[Re<sup>I</sup>(NS)Cl<sub>2</sub>(CNAr<sup>Mes2</sup>)<sub>3</sub>] (10a)**

Komplex **10a** bildete im Vergleich zur Synthese der anderen Thionitrosylkomplexe in diesem Kapitel eine Ausnahme. In der Regel erfolgte die Reaktion zum Thionitrosyl unter Reduktion des Zentralmetalls von Oxidationsstufe +V zur Oxidationsstufe +II. Im Falle von Komplex **10a** erfolgte jedoch eine Vier-Elektronen-Reduktion zur Oxidationsstufe +I. Dies lässt sich auf die Koordination eines dritten Isonitrilliganden zurückführen. Ein möglicher Erklärungsansatz ist die Fähigkeit der Isonitrile, Metallzentren in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Durch den zusätzlichen Liganden könnte das Metallzentrum so eine niedrigere Oxidationsstufe als bei den anderen Komplexen erreichen. Der resultierende Rhenium(I)-Komplex ist diamagnetisch und erlaubt die Aufnahme von NMR-Spektren. Anders als beim entsprechenden Nitridokomplex **8a** lassen sich hier die zwei Sets von Signalen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgrund der

Überlappung der Signale nicht mehr getrennt beobachten. Das IR-Spektrum lieferte jedoch nach wie vor zwei Signale für die  $\nu_{\text{NC}}$ -Schwingung. Diese sind mit  $2145 \text{ cm}^{-1}$  und  $2111 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu Komplex **8a** jeweils um ca.  $50 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Durch die höhere Elektronendichte in Folge der Reduktion von Rhenium +V zu Rhenium +I wird eine  $\pi$ -Rückbindung zum Nitrosylliganden begünstigt, was in den beobachteten niedrigeren Wellenzahlen resultiert.

Die  $\nu_{\text{NS}}$ -Schwingung des Thionitrosylliganden konnte bei  $1217 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, was nach Komplex **1a** dem kleinsten Wert entspricht. Zusammen mit Komplex **1a** sind es die einzigen Signale, die im Vergleich zum freien NS zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Beides spricht für die Bildung einer starken  $\pi$ -Rückbindung zwischen Metall und Thionitrosylligand. Die Isolierung von geeigneten Einkristallen war trotz zahlreicher Versuche nicht erfolgreich.

### **[Re<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(CNAr<sup>Dipp</sup>)<sub>2</sub>] (10b)**

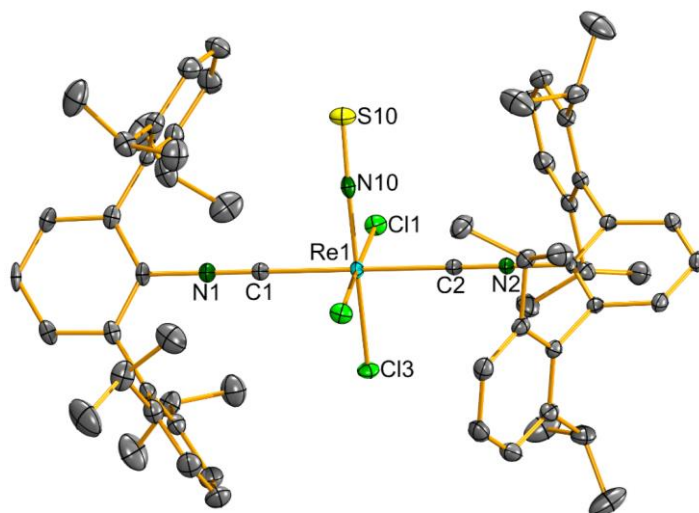
Komplex **10b** konnte als dunkelroter Feststoff isoliert werden. Wie alle Isonitril-Thionitrosylkomplexe in dieser Arbeit, mit Ausnahme von **10a**, liegt dieser in der Oxidationsstufe +II vor und ist damit paramagnetisch. Das bei Raumtemperatur aufgenommene EPR-Spektrum zeigt dabei die für Rheniumkomplexe erwarteten sechs Linien. Die für die Raum- und Tieftemperatur-EPR-Spektren berechneten Parameter sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tab.8:** EPR-Parameter von Komplex **10b**

RT		77K	
$g_0 = 2.028$	$a_0^{\text{Re}} = 351 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_x = 2.462$	$A_x^{\text{Re}} = 261 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
		$g_y = 2.067$	$A_y^{\text{Re}} = 321 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
		$g_z = 1.912$	$A_z = 585 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Wie für Komplex **10a** konnten im IR-Spektrum von **10b** die charakteristischen Signale für die  $\nu_{\text{NC}}$ - und  $\nu_{\text{NS}}$ -Schwingungen zugeordnet werden. Das  $\nu_{\text{NC}}$ -Signal liegt bei  $2192 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit im Vergleich zum Nitridokomplex **8b** ( $2155 \text{ cm}^{-1}$ ) um circa  $50 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Durch die Reduktion des Rheniums wird die Elektronendichte erhöht. Dadurch sollte theoretisch eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung zu den Isonitrilliganden begünstigt und wie in Komplex **10a** eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet werden. Die für **10b** beobachtete Verschiebung spricht jedoch für eine reine  $\sigma$ -Bindung. Der Unterschied zu Komplex **10a** ist vermutlich auf die unterschiedlichen Oxidationsstufen des Rheniums (**10a**: Re(I), **10b**: Re(II)) zurückzuführen.

Die Eigenschaft des  $\text{CNAr}^{\text{Dipp}2}$ -Liganden, in Anwesenheit anderer starker  $\pi$ -Akzeptoren, vorwiegend als  $\sigma$ -Donor zu fungieren, konnte bereits in anderen Arbeiten beobachtet werden.<sup>[123]</sup> So zum Beispiel beim Nitrosylkomplex  $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$ , bei dem das Signal für die  $\nu_{\text{NC}}$ -Schwingung ebenfalls zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben ist.<sup>[110]</sup> In Komplex **10b** befindet sich mit dem Thionitrosylliganden ebenso ein starker  $\pi$ -Akzeptor in der Koordinationssphäre. Das  $\nu_{\text{NS}}$  Signal ist mit  $1228\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum freien Liganden ( $1224\text{ cm}^{-1}$ ) ebenfalls zu höheren Wellenzahlen verschoben, was zunächst gegen eine signifikante  $\pi$ -Rückbindung spricht. Berücksichtigt man jedoch die starken  $\sigma$ -Donoreigenschaften, die eine deutlich stärkere Verschiebung bewirken sollten, kann dennoch von einer  $\pi$ -Rückbindung zwischen Metall und Thionitrosylligand ausgegangen werden. Im Vergleich mit dem Isonitrilliganden scheint letzterer also stärkere  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften zu besitzen. Die Molekülstruktur von **10b** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden und ist in Abbildung 38 dargestellt.



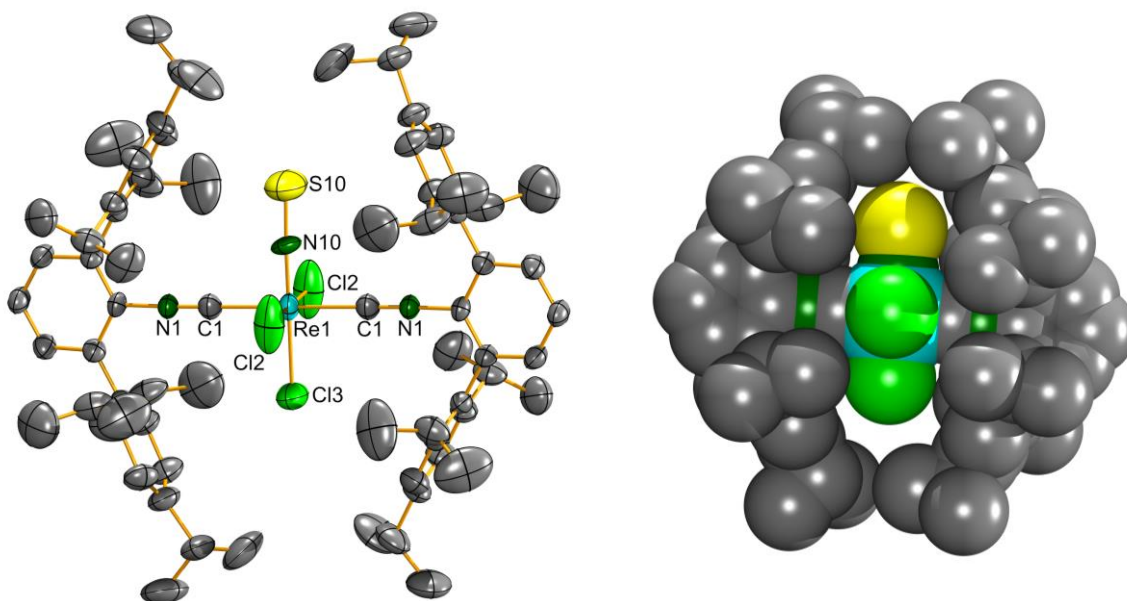
**Abb.38:** Molekülstruktur von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Die Molekülstruktur zeigt die oktaedrische Koordination des Rheniums. Die Isonitrilliganden stehen dabei wie erwartet trans zueinander. Die Re-C-Bindungen stimmen mit  $2.096 - 2.104\text{ \AA}$  mit denen von Komplex **8c** überein. Die C-N-Bindungen liegen mit  $1.144 - 1.154\text{ \AA}$  knapp über denen von **8c** ( $1.104\text{ \AA}$ ), was angesichts der Verschiebung des  $\nu_{\text{NC}}$ -Signals im IR-Spektrum zu erwarten war und für eine etwas schwächere  $\sigma$ -Bindung spricht. Diese kann durch die höhere Elektronendichte im Vergleich zum Nitridokomplex erklärt werden. Die Re1-N10-Bindung ist mit  $1.811 - 1.8713\text{ \AA}$  die mit Abstand längste Rhenium-Stickstoff-Bindung in dieser Arbeit, während die N-S-Bindung mit  $1.521 - 1.532\text{ \AA}$  am unteren Ende der in dieser Arbeit beobachteten Stickstoff-Schwefel-Bindungen liegt. Anhand der Bindungslängen lässt sich die aufgrund

des IR-Spektrums erwartete  $\pi$ -Rückbindung nicht erkennen. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Bindungslängen aufgrund einer Fehlordnung zwischen dem Thionitrosylliganden und Cl3 (0.5/0.5) fehlerbehaftet sein können.

### [Re<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(CNAr<sup>Tripp2</sup>)<sub>2</sub>] (10c)

Die Synthese von Komplex **10c** verlief identisch zu der von **10b** und ergab den entsprechenden paramagnetische Rhenium(II)-Komplex. Sowohl die Raum- als auch Tieftemperatur-EPR-Spektren stimmen mit denen von Komplex **10b** überein. Trotz der Ähnlichkeit der beiden Komplexe, wiesen diese Unterschiede im IR-Spektrum auf. Während das  $\nu_{\text{NC}}$ -Signal bei 2190  $\text{cm}^{-1}$  mit dem von **10b** übereinstimmt, ist das  $\nu_{\text{NS}}$ -Signal mit 1239  $\text{cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Angesichts der Ähnlichkeit der beiden Isonitrilliganden, ist die Verschiebung des  $\nu_{\text{NS}}$ -Signals unerwartet. Eine mögliche Erklärung ist die Einschränkung der N-S-Streckschwingung durch den sterischen Anspruch der zusätzlichen Isopropylgruppen. Betrachtet man das raumfüllende Model der erhaltenen Kristallstruktur (Abb.39), kann man erkennen, dass die Isopropylgruppen den Schwefel des Thionitrosylliganden vollständig abschirmen.



**Abb.39:** Molekülstruktur von [Re(NS)Cl<sub>3</sub>(CNAr<sup>Tripp2</sup>)<sub>2</sub>]. Links Ellipsoid-Darstellung und rechts raumfüllend (Van-der-Waals-Radien). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Die Molekülstruktur bestätigt die erwartete oktaedrische Koordination des Rheniums. Die CNAr<sup>Dipp2</sup>-Liganden sind dabei, wie bei dem entsprechenden Nitridokomplex **8c**, trans zueinander angeordnet. Die Re1-C1-Bindung ist 2.113 Å mit den Bindungen des Startkomplexes

(2.098 - 2.131 Å) und denen von Komplex **10b** (2.096 - 2.104 Å) vergleichbar. Die C1-N1-Bindung liegt mit 1.126 Å ebenfalls nahe an der von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$  (1.144 - 1.154 Å). Wie bei den vorherigen Komplexen zeigen die Isonitrilliganden damit keine Anzeichen für eine signifikante  $\pi$ -Rückbindung.

Die Re1-N10-Bindung andererseits ist mit 1.647 Å im Vergleich zu **10b** (1.811 - 1.8713 Å) stark verkürzt. Zusammen mit der verlängerten N-S-Bindung (**10b**: 1.532 Å, **10c**: 1.583 Å), sind dies Indizien für eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung zum Thionitrosylliganden. Da eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung zu einer Verschiebung des  $\nu_{\text{NS}}$ -Signals zu niedrigeren Wellenzahlen führen sollte, lässt sich die beobachtete Verschiebung zu höheren Wellenzahlen damit nicht erklären.

### $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_2]$ , $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$ und $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp}2})_2]$ (11a-c)

Im Gegensatz zu den Rheniumkomplexen verliefen die Synthesen von **11a**, **11b** und **11c** wie erwartet analog zueinander. Es wurden in allen drei Fällen jeweils die paramagnetischen Technetium(II)-Verbindungen erhalten. Die berechneten Parameter der Raum- und Tieftemperatur-Spektren sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

**Tab.9:** EPR-Parameter der Komplexe **11a-c**.

Verbindung	RT		77K	
$[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_2]$	$g_0 = 2.015$	$a_0^{\text{Tc}} = 160 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_{\parallel} = 1.978$ $g_{\perp} = 2.028$	$A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 266 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 120 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
$[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$	$g_0 = 2.034$	$a_0^{\text{Tc}} = 137 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_{\parallel} = 2.014$ $g_{\perp} = 2.072$	$A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 223 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 109 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
$[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp}2})_2]$	$g_0 = 2.034$	$a_0^{\text{Tc}} = 137 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_{\parallel} = 2.014$ $g_{\perp} = 2.072$	$A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 223 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 109 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Die Parameter der „Dipp“- und „Tripp“-Derivate stimmen wie bei den entsprechenden Rheniumkomplexen **10b** und **10c** überein. Der Unterschied zwischen den Komplexen **11a** und **11b/c** kann mit der Änderung der Symmetrie erklärt werden. Wie zuvor beschrieben koordinieren die  $\text{CNAr}^{\text{Mes}2}$ -Liganden in cis-Position zueinander, während die  $\text{CNAr}^{\text{Dipp}2}$  und  $\text{CNAr}^{\text{Tripp}2}$  jeweils eine trans-Position einnehmen.

Die charakteristischen  $\nu_{\text{NC}}$ - und  $\nu_{\text{NS}}$ -Signale der Komplexe **11a-c** sind in Tabelle 10 dargestellt.

**Tab.10:** Wichtige IR-Signale der Komplexe **11a-c**.

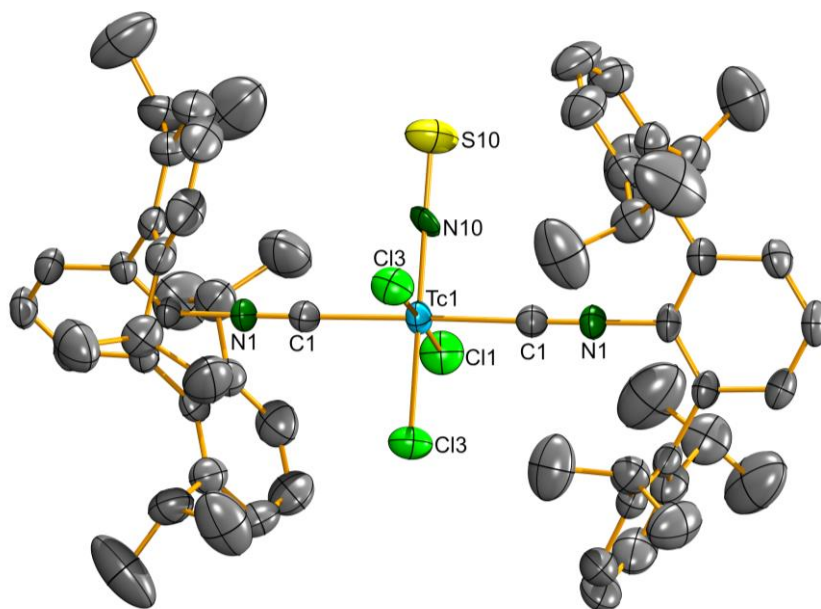
Verbindung	$\nu_{\text{NC}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{NS}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{NC}} [\text{cm}^{-1}]$ (freier Ligand)
$[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_2]$	2126	1236	2120
$[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$	2203	1236	2124
$[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp}2})_2]$	2203	1244	2114



Die  $\nu_{\text{NC}}$ -Signale der Komplexe **11b** und **11c** sind wie bei den entsprechenden Rheniumkomplexen identisch und sind im Vergleich zu den Startverbindungen ( $2174\text{ cm}^{-1}$ ,  $2178\text{ cm}^{-1}$ ), zu höheren Wellenzahlen verschoben. Wie bei den Rheniumkomplexen kann dies mit einer stärkeren  $\sigma$ -Bindung erklärt werden. In Komplex **11a** andererseits ist das Signal (**11a**:  $2126\text{ cm}^{-1}$ , **Edukt**:  $2179\text{ cm}^{-1}$ ) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Auch im entsprechenden Rheniumkomplex **10a** konnte eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet werden. Diese ließ sich jedoch mit der Koordination eines dritten Isonitrilliganden und der Reduktion zu Rhenium(I) erklären. Für den Technetiumkomplex kommt damit nur die cis-Stellung der Isonitrilliganden als mögliche Ursache für die Verschiebung des  $\nu_{\text{NC}}$ -Signals in Frage.

Die Signale der Thionitrosylliganden sind wie bei allen Verbindungen in dieser Arbeit, im Vergleich zu den jeweiligen Rheniumkomplexen zu höheren Wellenzahlen verschoben. Wie bei **10b** und **10c** liegt das  $\nu_{\text{NS}}$ -Signal des  $\text{CNAr}^{\text{Tripp}2}$ -Komplexes leicht über dem des  $\text{CNAr}^{\text{Dipp}2}$ -Komplexes, was wie zuvor argumentiert, auf den sterischen Einfluss der zusätzlichen Isopropylgruppen zurückgeführt werden könnte.

Die Isolation von geeigneten Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse war nur im Fall von Komplex **11b** erfolgreich. Besonders im Falle von **11c** konnte die langsame Zersetzung des Komplexes in Lösung, anhand von EPR-Spektren und der Bildung von elementarem Schwefel beobachtet werden. Eine Kristallisation des Produktes war daher nicht möglich. Die für **11b** erhaltene Kristallstruktur ist in Abbildung 40 dargestellt.



**Abb.40:** Molekülstruktur von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Auch bei diesem Komplex ist das Metallzentrum oktaedrisch koordiniert. Die Isonitrilliganden sind wie beim Edukt und den entsprechenden Rheniumkomplexen **10b** und **10c** trans zu einander angeordnet. Die Tc-C1-Bindung ist mit 2.110 - 2.129 Å im Vergleich zum Edukt (2.098 - 2.116 Å) minimal verlängert. Die C-N-Bindungen liegen mit 1.135 - 1.153 Å nahe an den entsprechenden Bindungen im Edukt (1.192 - 1.147 Å).

Die Bindungslängen des Thionitrosylliganden liegen bei 1.776 - 1.810 Å (Tc-N10) und 1.551 - 1.558 Å (N-S). Die Tc-N-Bindung ist damit im Vergleich zu Komplex **10b** verkürzt und die N-S-Bindung verlängert. Beides sind Indizien für eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung zwischen Technetium und dem Thionitrosylliganden. Da eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung allein eine Verschiebung der IR-Signale zur Folge hätte, muss auch die  $\sigma$ -Bindung stärker als im entsprechenden Rheniumkomplex sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Komplexe von  $\text{CNAr}^{\text{Dipp}2}$  und  $\text{CNAr}^{\text{Tripp}2}$  sowohl für Rhenium und Technetium sehr ähnlich zu einander sind. Die minimalen Unterschiede in den  $\nu_{\text{NC}^-}$ - und  $\nu_{\text{NS}}$ -Signalen können in Bezug auf die verschiedenen Liganden mit dem sterischen Anspruch der zusätzlichen Isopropylgruppen und in Bezug auf die verschiedenen Metalle mit der besseren Überlappung der Orbitale im Falle von Technetium erklärt werden.

Bei den  $\text{CNAr}^{\text{Mes}2}$ -Komplexen konnten hingegen deutliche Unterschiede sowohl im Vergleich zu den anderen Isonitrilliganden als auch im Vergleich der Rhenium- und Technetiumkomplexe beobachtet werden. Ersteres lässt sich auf den geringeren sterischen Anspruch des  $\text{CNAr}^{\text{Mes}2}$ -Liganden zurückführen, der eine Koordination der Liganden in cis-Position erlaubt. Die Frage, warum im Falle von Rhenium der durch drei Isonitrilliganden koordinierte Rhenium(I)-Komplex und nicht wie bei Technetium der zweifach koordinierte Technetium(II)-Komplex gebildet wird konnte jedoch nicht beantwortet werden.

## 3. Experimenteller Teil

### 3.1 Allgemeines

#### 3.1.1 Synthese der Edukte

Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Reaktionen unter normalen Laborbedingungen durchgeführt. Für luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden Standard-Schlenktechnik und Argon als Inertgas verwendet. Zur Synthese der Zielverbindungen wurden Chemikalien und Lösungsmittel von den Firmen Acros, Aldrich Merck, Sigma, Alfa Aesar, abcr oder Fluka verwendet. Als Edukt verwendete Metallkomplexe wie  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $(\text{NBu}_4)[\text{ReNCl}_4]$  und  $(\text{NBu}_4)[\text{TcNCl}_4]$  wurden entsprechend der literaturbekannten Methoden dargestellt.<sup>[126-129]</sup> Gleiches gilt für die als Ligand verwendeten Benzoylthioharnstoffe und Arylisonitrile<sup>[130,102,105]</sup>.

#### 3.1.2 Untersuchungsmethoden

Die IR-Spektren der Rheniumverbindungen wurden mit einem Thermo Scientific Nicolet iS10 ATR-Spektrometer und die der Technetiumverbindungen mittels KBr-Pressling auf einem Shimadzu 8300 FTIR-Spektrometer aufgenommen.

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektren erfolgte in deuterierten Lösungsmitteln der Firma Deutero bei 300 K mit den 400 MHz Multikernspektrometern ECS-400 und ECZ-400 der Firma Jeol.

Elementaranalysen der Rheniumverbindungen wurden für die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel in einem Elementaranalysator der Firma Elementar mikroanalytisch durch Verbrennen durchgeführt.

Die Messung von EI-Massenspektren erfolgte mit einem Autospec Premier Spektrometer der Fa. Waters. Die ESI-Massenspektren wurden mit einem Ionspec QFT7 Spektrometer der Fa. Varian Inc. aufgenommen.

Kristallstrukturdaten wurden mit einem STOE IPDS II T Diffraktometer oder einem Bruker D8 Venture (Mo  $K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) aufgenommen und die Strukturen mit Hilfe der in Olex2 implementierten Programme SHELXT, SHELXS-97, SHELXS-86 und SHELXL-2014 gelöst und verfeinert.<sup>[131-134]</sup> Eine Absorptionskorrektur wurde mittels SADABS oder X-RED 32 durchgeführt.<sup>[132-133]</sup> Die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte mit DIAMOND 4.2.2.<sup>[135]</sup>

Die Messung der X-Band-EPR-Spektren erfolgte mithilfe des Miniscope MS400 Spektrometers der Firma Magnetech mit einem Rectangular TE102 Mikrowellengenerator bei 300 K und

77 K. Die Simulation und Visualisierung der EPR-Spektren erfolgte mittels der EasySpin Toolbox in Matlab.<sup>[136,137]</sup>

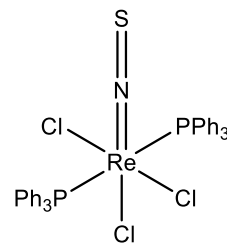
### 3.1.3 Strahlenschutz

Alle Arbeiten mit  $^{99}\text{Tc}$  wurden in einem Labor durchgeführt, welches für die Arbeit mit radioaktiven Stoffen ausgestattet ist. Beim Isotop  $^{99}\text{Tc}$  handelt es sich um einen schwachen Betastrahler, dessen Strahlung bereits durch Glas oder Plexiglas abgeschirmt werden kann. Aufgrund der kleinen Ansatzgrößen ( $\sim 0.1$  mmol) konnte die bei größeren Mengen entstehende Bremsstrahlung vernachlässigt werden. Alle Arbeiten wurden in einer Plexiglasbox mit fest installierten Handschuhen durchgeführt.

## 3.2 Komplexe mit Phosphan-Liganden

### [Re<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1a)

[ReNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2 g, 2.6 mmol) wurde in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und nach der Zugabe eines Überschusses von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 ml, 6.26 mmol) für 30 Minuten am Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbte sich im Laufe der Reaktion dunkelrot. Der Reaktionsfortschritt wurde anhand von Dünnschicht-



chromatographie kontrolliert. Nach vollständiger Umsetzung wurden das Lösungsmittel sowie überschüssiges S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Hochvakuum entfernt. Durch Umkristallisieren des dabei entstandenen dunklen Rohprodukts aus einem Lösungsmittelgemisch von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Aceton (1:1) wurden dunkelrote Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 1.49 g, 1.71 mmol, 66 %.

**EA:** Ber. (C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>3</sub>NP<sub>2</sub>ReS) C 50.09 %, H 3.5 %, N 1.62 %, S 3.71 %. Gef. C 49.81 %, H 3.51 %, N 1.55 %, S 4.05 %.

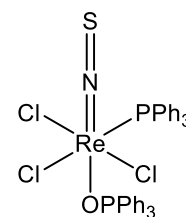
**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>)  $\nu$  = 1573 (w), 1481 (s), 1432 (s), 1315 (m),  $\nu_{\text{NS}}$  1213 (s), 1186 (s), 1159 (m), 1089 (s), 1073 (m), 1028 (m), 997 (m), 974 (w), 928 (w), 855 (w), 758(m), 743 (s), 711 (m), 692 (s), 617 (m).

**EPR** (77K, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $g_x = 2.110$ ,  $g_y = 1.991$ ,  $g_z = 1.943$ ;  $A_x^{\text{Re}} = 281 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_y^{\text{Re}} = 283 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_z^{\text{Re}} = 524 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . **EPR** (RT, CHCl<sub>3</sub>):  $g_0 = 2.025$ ;  $a_0^{\text{Re}} = 342 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

**MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 885.002$  [M+Na]<sup>+</sup> (ber.: 885.009), 900.975 [M+K]<sup>+</sup> (ber.: 900.983), 1764.989 [M1+M2+Na]<sup>+</sup> (ber.: 1765.021).

**[Re<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(OPPh<sub>3</sub>)] (1b)**

[Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(OPPh<sub>3</sub>)] wurde als Nebenprodukt der Synthese von [Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] erhalten. Die Verbindung konnte aus dem Filtrat durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels in Form orange-roter Kristalle erhalten werden.



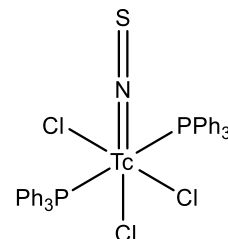
**Ausbeute:** 0.6 g, 0.68 mol, 26 %.

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 3056$  (w), 1589 (w), 1482 (m), 1435 (s),  $\nu_{\text{NS}}$  1231 (s), 1188 (w),  $\nu_{\text{PO}}$  1140 (vs), 1119 (vs), 1026 (m), 998 (m), 924 (w), 852 (w), 747 (s), 723 (vs), 690 (vs).

**EPR** (77K, Aceton):  $g_{\parallel} = 1.923$ ,  $g_{\perp} = 2.008$ ;  $A_{\parallel}^{\text{Re}} = 594 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp}^{\text{Re}} = 293 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . **EPR** (RT, Aceton):  $g_0 = 2.017$ ;  $a_0^{\text{Re}} = 372 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

**[Tc<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2a)**

[TcNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (71 mg, 0.1 mmol) wurde in 25 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert. Dazu wurde unter Argon ein Überschuss an S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 ml) gegeben und die Reaktion für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Lösung änderte sich dabei von orange-gelb zu grün. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen. Daraufhin wurde der so erhaltene grüne Feststoff erneut in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, unter Argon mit Pentan überschichtet und zur Kristallisation über Nacht im Kühlschrank gelagert. Das Produkt konnte dann in Form dunkelgrüner Kristalle erhalten werden.



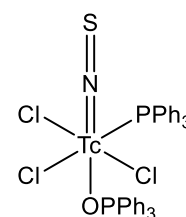
**Ausbeute:** 51 mg, 0.065 mmol, 65 %.

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2970$  (w), 2922 (w), 2857 (w), 1630 (m), 1474 (m), 1429 (s), 1387 (vs),  $\nu_{\text{NS}}$  1227 (w), 1186 (w), 1163 (w), 1088 (m), 1051 (w), 988 (w), 972 (w), 914 (w), 881 (w), 810 (w), 743 (m), 692 (s), 605 (w), 513 (s), 455 (w).

**EPR** (77K CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $g_{\parallel} = 2.010$ ,  $g_{\perp} = 2.055$ ;  $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 269 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 118 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . **EPR** (RT, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $g_0 = 2.011$ ;  $a_0^{\text{Re}} = 164 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

**[Tc<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(OPPh<sub>3</sub>)] (2b)**

[TcNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (50 mg, 0.07 mmol) wurde in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und mit einem Überschuss an S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 ml) versetzt. Die Mischung wurde für 30 Minuten am Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung zunächst grün und



dann rot färbte. Nachdem im EPR-Spektrum nur noch eine Verbindung beobachtet werden konnte, wurde das Lösungsmittel sowie überschüssiges  $S_2Cl_2$  im Vakuum entfernt und der zurückbleibende rote Feststoff mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen. Anschließend wurde dieser erneut in  $CH_2Cl_2$  (2 ml) gelöst, mit *n*-Hexan (2 ml) überschichtet und durch langsames Verdampfen der Lösungsmittel wurden rote Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 42 mg, 0.053 mmol, 76 %.

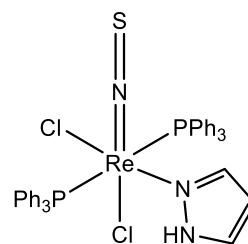
**IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 2053$  (w), 2968 (m), 2922 (m), 1630 (m), 1578 (w), 1476 (m), 1433 (s), 1393 (m), 1315 (w), 1244 (s),  $\nu_{PO}$  1146 (vs), 1126 (vs), 1082 (s), 933 (w), 922 (w), 880 (w), 752 (m), 721 (s), 691 (s), 536 (vs).

**EPR** (77K  $CH_2Cl_2$ ):  $g_{\parallel} = 1.978$ ,  $g_{\perp} = 1.966$ ;  $A_{\parallel}^{Tc} = 290 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ ,  $A_{\perp}^{Tc} = 134 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ . **EPR** (RT,  $CH_2Cl_2$ )  $g_0 = 2.009$ ;  $a_0^{Re} = 166 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ .

### 3.3 Pyrazolkomplexe

#### [Re<sup>I</sup>(NS)Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Pyrazol)] (3a)

[Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (100 mg, 0.12 mmol) wurde in 30 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und dazu unter Rühren eine Suspension von K[HBPz<sub>3</sub>] (60 mg, 0.23 mmol) in 20 ml  $CH_2Cl_2$  gegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde am Rückfluss erhitzt und der Reaktionsfortschritt dabei mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die Lösung färbte sich grünlich gelb und es entstand ein farbloser Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und das Volumen des Filtrats im Vakuum bis auf 10 ml reduziert. Durch die Zugabe der gleichen Menge an *n*-Hexan konnte ein blass grüner Feststoff erhalten werden. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit  $CH_2Cl_2$  und *n*-Hexan (9:1) als Laufmittel gereinigt und das Produkt so in Form blass violetter Kristalle erhalten.



**Ausbeute:** 85 mg, 0.1 mmol, 61%.

**EA:** ber. (C<sub>39</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>ReS) C 52.29 %, H 3.83 %, N 4.69 %, S 3.58 %. Gef. C 53.02 %, H 4.91 %, N 4.71 %, S 3.09 %.

**IR** (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3273$  (w), 1481 (m), 1432 (s), 1339 (m),  $\nu_{NS}$  1259 (s), 1171 (vs), 1154 (m), 1128 (s), 1090 (s), 1046 (s), 997 (w), 913 (w), 767 (w), 741 (s), 691 (vs), 617 (w), 598 (m), 589 (w).

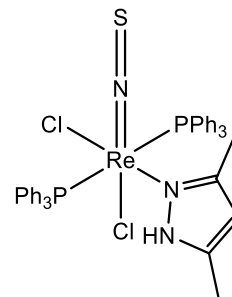
**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm):  $\delta = 10.73$  (s, 1H, NH); 7.61-7.50 (m, 12H, PPh<sub>3</sub>); 7.32-7.22 (m, 18H, PPh<sub>3</sub>); 7.03 (t, 1H, pz); 6.98 (t, 1H, pz); 5.44 (dd, 1H, pz).

**<sup>31</sup>P-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm):  $\delta = -1.6$  (s).

**MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 918.095 [M+Na]^+$  (ber.: 918.077),  $934.067 [M+K]^+$  (ber.: 934.052).

### [Re<sup>I</sup>(NS)Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(3,5-Dimethylpyrazol)] (3b)

[Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (100 mg, 0.12 mmol) wurde zusammen mit zwei Äquivalenten K[HB(3,5-Dimethylpyrazol)<sub>3</sub>] (78 mg, 0.23 mmol) in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und die Mischung für 30 Minuten am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Volumen der Lösung im Vakuum auf die Hälfte reduziert und durch die Zugabe von *n*-Hexan (50 ml) ein silbrig-grauer Feststoff ausgefällt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt und das Produkt durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels im Kühlschrank in Form grauer Nadeln erhalten.



**Ausbeute:** 35 mg, 0.04 mmol 33%.

**EA:** Ber. (C<sub>41</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>ReS) C 53.30 %, H 4.15 %, N 4.55 %, S 4.47 %. Gef. C 53.19 %, H 3.82 %, N 4.60 %, S 4.23 %.

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 3280$  (w),  $1570$  (w),  $1481$  (w),  $1433$  (m),  $\nu_{NS}$   $1273$  (m),  $1174$  (s),  $1093$  (m),  $1028$  (w),  $1020$  (w),  $918$  (w),  $815$  (m),  $748$  (m),  $692$  (vs).

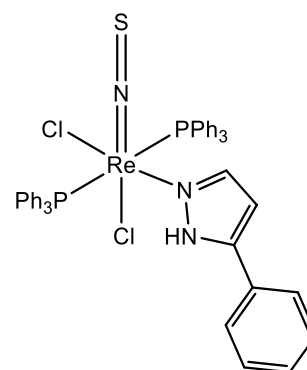
**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm):  $\delta = 10.45$  (s, 1H, NH); 7.63-7.60 (m, 12H, PPh<sub>3</sub>); 7.29-7.25 (m, 18H, PPh<sub>3</sub>); 1.87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm):  $\delta = -3.4$  (s).

**MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 923.119 [M]^+$  (ber.: 923.120),  $946.109 [M+Na]^+$  (ber.: 946.108),  $962.089 [M+K]^+$  (ber.: 962.082),  $1869.229 [2M+Na]^+$  (ber.: 1869.223),  $1885.204 [2M+K]^+$  (ber.: 1885.197)

### [Re<sup>I</sup>(NS)Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(5-Phenylpyrazol)] (3c)

[Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (100 mg, 0.12 mmol) wurde zusammen mit zwei Äquivalenten K[HB(5-Phenylpyrazol)<sub>3</sub>] (56 mg, 0.23 mmol) in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und die Mischung für zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Die Farbe der Lösung wechselte dabei von rot-violett zu blass grün und es fiel ein farbloser Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert. Durch die Zugabe eines Überschusses an *n*-Hexan zum Filtrat wurde ein blass grüner Niederschlag ausgefällt. Dieser Feststoff wurde abfiltriert und mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert und so blass grüne Kristalle erhalten.



**Ausbeute:** 82 mg, 0.08 mmol, 73 %.

**EA:** Ber. (C<sub>45</sub>H<sub>38</sub>C<sub>12</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>ReS) C 55.61 %, H 3.94 %, N 4.32 %, S 3.30 %. Gef. C 55.16 %, H 3.78 %, N 4.19 %, S 3.67 %.

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3276 (w), 3061 (w), 1586(w), 1574 (w), 1558 (w), 1481 (m), 1435 (s), 1349 (w),  $\nu_{\text{NS}}$  1267 (w), 1182 (m), 1170 (s) 1126 (m), 1091 (s), 1027 (w), 998 (w), 959 (w), 919 (m), 849 (w), 801 (m), 469 (m), 741 (s), 690 (vs) 658 (s), 617(m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 11.01 (s, 1H, NH), 7.63-7.71 (m, 12H, Ph(P)), 7.28-7.37 (m, 3H, Ph(Pz)), 7.22-7.30 (m, 18H, Ph(P)), 6.94-7.01 (m, 2+1H, Ph(Pz), CH), 6.00 (s, 1H, CH).

**<sup>31</sup>P-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm):  $\delta$  = -2.3 (s).

**MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 971.145 [M]<sup>+</sup> (ber.: 971.119), 994.136 [M+Na]<sup>+</sup> (ber.: 994.108), 1010.112 [M+K]<sup>+</sup> (ber.: 1010.082).

#### [Tc(NS)Cl(3,5-dimethylpyrazol)<sub>4</sub>][Cl(3,5-dimethylpyrazol)<sub>4</sub>] (4)

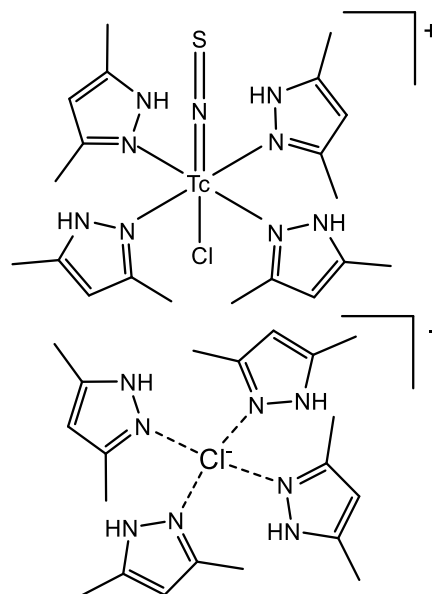
[Tc(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (50 mg, 0.06 mmol) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und eine Lösung von K[HB(3,5-Dimethylpyrazol)<sub>3</sub>] (143 mg, 0.12 mmol) in Methanol zugegeben, wobei die rote Lösung sofort braun wurde. Das Gemisch wurde für sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan gewaschen und in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Aus der mit *n*-Hexan überschichteten Lösung wurde das Produkt in Form hellblauer Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 24 mg, 0.02 mmol, 38 %.

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3171 (m), 3127 (m), 3063 (m), 3022 (m), 3953 (s), 2922 (s), 2772 (s), 2713 (s), 2658 (s), 2583 (m), 2529 (s), 2372 (m), 2284 (m), 1647 (w), 1599 (vs), 1558 (s), 1518 (w), 1468 (w), 1410 (vs), 1371 (w),  $\nu_{\text{NS}}$  1290 (vs), 1161 (vs), 1119 (s), 1024 (s), 986 (m), 849 (vs), 806 (m), 758 (w), 723 (s), 689 (s), 586 (s), 536 (vs), 482 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 10.53 (s, 8H, NH), 6.10 (s, 4H, Tc-CH), 5.95 (s, 4H, Cl-CH), 2.40 (s, 12H, Tc-CH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 12H, Cl-CH<sub>3</sub>).

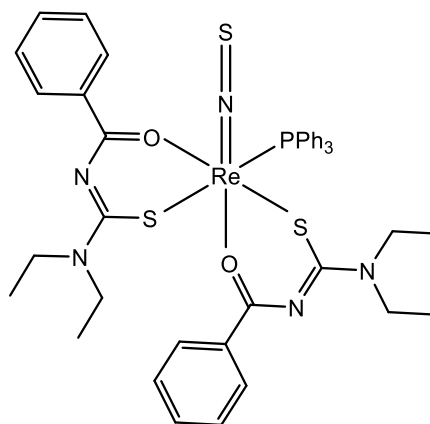
**<sup>99</sup>Tc-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = -553 ( $\Delta\nu_{1/2}$  = 1385 Hz).





### 3.4 [Re<sup>I</sup>(NS)(PPh<sub>3</sub>)(Et<sub>2</sub>bth)<sub>2</sub>] (5)

[Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (100 mg, 0.1 mmol) wurde in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Dazu wurde tropfenweise eine Lösung von HEt<sub>2</sub>bth (60 mg, 0.25 mmol) in 20 ml Ethanol sowie zwei Tropfen Triethylamin gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe von rot-violett zu einem hellen Braun änderte. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert und nach vollständiger Umsetzung wurden die Lösungsmittel im



Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde zunächst mit kaltem Methanol und anschließend mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt wurde schließlich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Es wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels rotbraune Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 31 mg, 27.8 mmol, 25%.

**EA:** ber. (C<sub>42</sub>H<sub>45</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>PReS<sub>3</sub>) C 52.26 %, H 4.70 %, N 7.26 %, S 9.96 %. Gef. C 52.02 %, H 4.87 %, N 6.77 %, S 10.22 %.

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3058 (w), 2972 (w), 2927 (w),  $\nu_{\text{CO}}$  1599 (w),  $\nu_{\text{CO}}$  1587 (w), 1528 (m), 1499 (s), 1446 (m), 1416 (s), 1394 (s), 1353 (s), 1311 (m), 1294 (m),  $\nu_{\text{NS}}$  1251 (s), 1210 (w), 1140 (m), 1092 (m), 1071 (m), 1025 (m), 997 (m), 895 (m), 883 (m), 827 (m), 797 (m), 752 (w), 742 (m), 702 (s), 692 (s), 671 (m), 661 (m), 619 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 8.10 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, Ph), 7.65 (d, *J* = 7.3 Hz, 6H, Ph), 7.37 – 7.13 (m, 15H), 7.01 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, Ph), 4.37 (dq, *J* = 14.2, 7.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.14 – 3.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.73 (q, *J* = 7.3, 6.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.62 (q, *J* = 6.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.51 (dd, *J* = 12.9, 6.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (s, 2H), 1.39 (dd, *J* = 9.6, 4.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (q, *J* = 12.3, 9.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.03 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.90 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

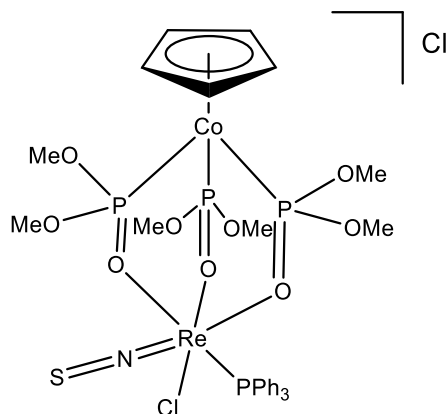
**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 21.67 (s).

**MS** (ESI<sup>+</sup>): *m/z* = 965.237 [M]<sup>+</sup> (ber.: 965.203) 988.225 [M+Na]<sup>+</sup> (ber. 988.192), 1004.202 [M+K]<sup>+</sup> (ber.: 1004.166).

### 3.5 Komplexe mit (L<sup>OMe</sup>)<sup>-</sup>

#### [Re<sup>II</sup>(NS)Cl(PPh<sub>3</sub>)(L<sup>OMe</sup>)]Cl (6a)

[ReNCI(PPh<sub>3</sub>)(L<sup>OMe</sup>)] (250 mg, 0.25 mmol) wurde in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert, mit einem Überschuss S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.1 ml) versetzt und für 30 Minuten am Rückfluss erhitzt. Das Volumen des Lösungsmittels wurde auf die Hälfte reduziert und das Produkt durch die Zugabe von 150 ml *n*-Hexan ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen, im Vakuum getrocknet und anschließend aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan (2:1) umkristallisiert. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff isoliert.



**Ausbeute:** 211 mg, 0.21 mmol, 83 %.

**EA:** Ber. (C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>CoNO<sub>9</sub>P<sub>4</sub>ReS) C 34.26 %, H 3.77 %, N 1.38 %, S 3.15 %. Gef. C 33.98 %, H 3.95 %, N 1.41 %, S 3.11 %.

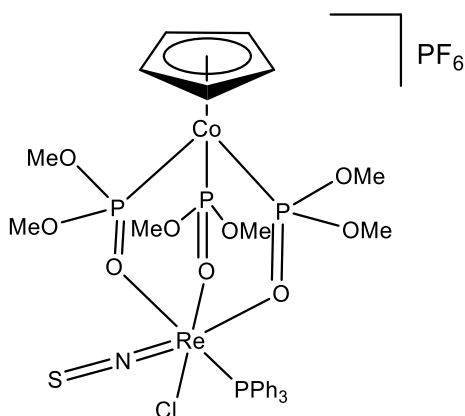
**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 3056$  (w), 2992 (w), 2948 (w), 1634 (w), 1483 (w), 1457 (w), 1436 (m),  $\nu_{\text{NS}}$  1223 (m), 1177 (m), 1036 (vs), 1014 (vs), 943 (s), 912 (s), 853 (s), 793 (s), 746 (vs), 693 (s), 599 (vs).

**EPR** (77K, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $g_{\parallel} = 1.842$ ,  $g_{\perp} = 1.986$ ;  $A_{\parallel}^{\text{Re}} = 644 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp}^{\text{Re}} = 330 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . **EPR** (RT, CHCl<sub>3</sub>):  $g_0 = 1.995$ ;  $a_0^{\text{Re}} = 420 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

**MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 981.01$  [M]<sup>+</sup> (ber.: 980.98);  $m/z = 1004.00$  [M+Na]<sup>+</sup> (ber.: 1003.97).

#### Re<sup>II</sup>(NS)Cl(PPh<sub>3</sub>)(L<sup>OMe</sup>)]PF<sub>6</sub> (6a\*)

[Re(NS)Cl(PPh<sub>3</sub>)(L<sup>OMe</sup>)]Cl (50 mg, 0.05 mmol) wurde in Acetonitril gelöst und mit einem Überschuss von AgPF<sub>6</sub> (1.5 Äq, 19 mg, 0.075 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 30 Minuten bei RT gerührt und der dabei entstandene farblose Niederschlag abfiltriert. Daraufhin wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende blass gelbe Feststoff mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde anschließend in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet. Das Produkt konnte in Form orange-gelber Nadeln isoliert werden.



**Ausbeute:** 51.5 mg, 0.046 mmol, 93%.

**EA:** Ber. ( $C_{29}H_{38}ClCoF_6NO_9P_5ReS$ ) C 30.93 %, H 3.40 %, N 1.24 %, S 2.85 %. Gef. C 30.88 %, H 3.92 %, N 1.22 %, S 2.75 %.

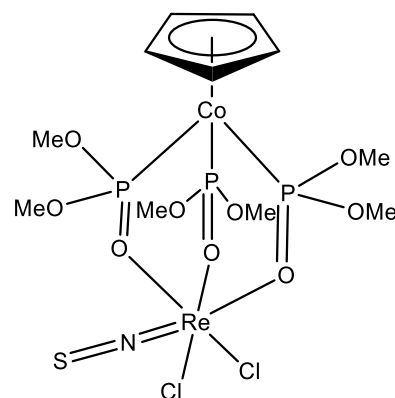
**IR** (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3056$  (w), 2992 (w), 2948 (w), 1634 (w), 1483 (w), 1457 (w), 1436 (m),  $\nu_{NS}$  1222 (m), 1177 (m), 1036 (vs), 1014 (vs), 943 (s), 912 (s), 853 (s), 793 (s), 746 (vs), 693 (s), 599 (vs).

**EPR** (77K,  $CH_2Cl_2$ ):  $g_{\parallel} = 1.842$ ,  $g_{\perp} = 1.986$ ;  $A_{\parallel}^{Re} = 644 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ ,  $A_{\perp}^{Re} = 330 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ . **EPR** (RT,  $CHCl_3$ ):  $g_0 = 1.995$ ;  $a_0^{Re} = 420 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ .

**MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 981.01 [M]^+$  (ber.: 980.98);  $m/z=1004.0 [M+Na]^+$  (ber.: 1003.97).

### [Re<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>2</sub>(L<sup>OMe</sup>)] (6b)

[ReNCl<sub>2</sub>(L<sup>OMe</sup>)] (34 mg, 0.05 mmol) wurde in 5 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und mit 3 Tropfen  $S_2Cl_2$  versetzt. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels EPR-Spektroskopie verfolgt. Nach 15-minütigem Rühren bei Raumtemperatur war das Eduktsignal im EPR-Spektrum nicht mehr zu beobachten. Überschüssiges  $S_2Cl_2$  sowie das Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt konnte dann aus einem Lösungsmittelgemisch von  $CH_2Cl_2$  und Diethylether umkristallisiert und in Form hellbrauner Kristalle isoliert werden.



**Ausbeute:** 20 mg, 0.06 mmol, 53 %.

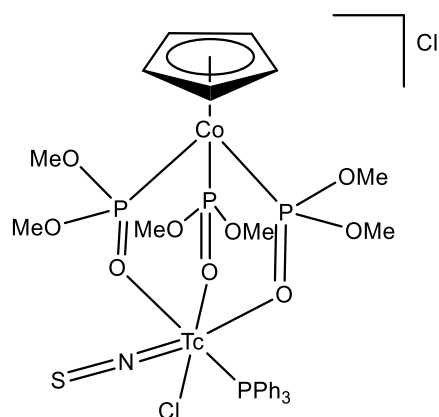
**IR** (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3111$  (w), 2958 (m), 2874 (w), 1460 (w), 1425 (w), 1381 (w), 1260 (w),  $\nu_{NS}$  1222 (s), 1175 (s), 1012 (vs), 945 (w), 860 (m), 796 (vs), 743 (s), 595 (m).

**EPR** (77 K,  $CH_2Cl_2$ ):  $g_{\parallel} = 1.945$ ,  $g_{\perp} = 1.760$ ;  $A_{\parallel}^{Re} = 398 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ ,  $A_{\perp}^{Re} = 787 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ . **EPR** (RT,  $CHCl_3$ ):  $g_0 = 1.990$ ;  $a_0^{Re} = 455 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ .

**MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 776.846 [M+Na]^+$  (ber.: 776.847). 792.821 [M+K]<sup>+</sup> (ber.: 792.821).

**[Tc<sup>II</sup>(NS)Cl(PPh<sub>3</sub>)(L<sup>OMe</sup>)]Cl (7a)**

[TcNCl(PPh<sub>3</sub>)(L<sup>OMe</sup>)] (72 mg, 0.08 mmol) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) gelöst. Unter Rühren wurde Dischwefeldichlorid (11 mg, 0.08 mmol) hinzugegeben. Die entstandene dunkelrote Lösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beenden der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch zunächst filtriert und im Anschluss das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dabei entstandene Feststoff wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 ml) gelöst, mit *n*-Pentan (1 ml) überschichtet und im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht.



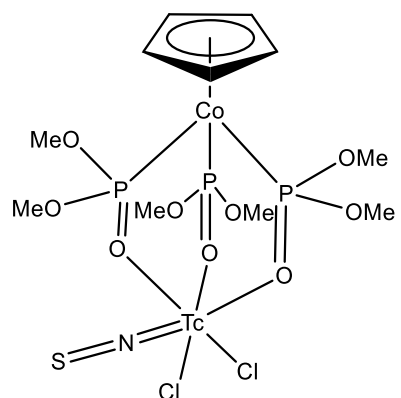
**Ausbeute:** 11 mg, 0.01 mmol, 15 %.

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2910$  (vs), 2723 (s), 1726 (m), 1630 (w) 1479 (vs), 1381 (vs),  $\nu_{\text{NS}}$  1227 (vs), 1171 (m), 1040 (w), 949 (s), 928 (s), 851 (w), 802 (w), 723 (m), 610 (w), 542 (m).

**EPR** (77K, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $g_{\parallel} = 1.966$ ,  $g_{\perp} = 2.023$ ;  $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 252 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>,  $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 112 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>. **EPR** (RT, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $g_0 = 2.007$ ;  $a_0^{\text{Tc}} = 168 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>.

**[Tc<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>2</sub>(L<sup>OMe</sup>)] (7b)**

[TcNCl<sub>2</sub>(L<sup>OMe</sup>)] (41 mg, 0.06 mmol) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) gelöst. Dazu wurde unter Rühren ein Überschuss an S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 ml) gegeben. Die entstandene dunkelrote Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beenden der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen, erneut in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 ml) gelöst und mit *n*-Hexan (1 ml) überschichtet. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnten blass rote Kristalle erhalten werden.



**Ausbeute:** 32 mg, 0.05 mmol, 75 %.

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 3107$  (w), 3086 (w), 2990 (w), 2841 (w), 1462 (w), 1423 (w), 1310 (vs),  $\nu_{\text{NS}}$  1236 (vs), 1182 (vs), 1128 (vs), 1098 (vs), 986 (vs), 847 (m), 795 (s), 747 (s), 638 (m), 608 (s), 530 (w), 476 (w), 426 (w).

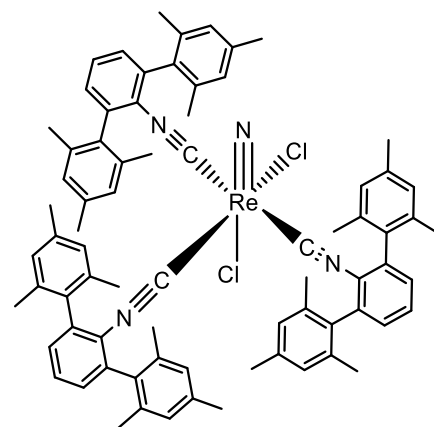
**EPR** (77K, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $g_{\parallel} = 1.943$ ,  $g_{\perp} = 2.021$ ,  $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 285 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>,  $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 129 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>. **EPR** (RT, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $g_0 = 1.996$ ;  $a_0^{\text{Tc}} = 177 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>.

### 3.6 Isonitrilkomplexe

#### 3.6.1 Nitridokomplexe

##### [Re<sup>V</sup>NCI<sub>2</sub>(CNAr<sup>Mes2</sup>)<sub>3</sub>] (8a)

(NBu<sub>4</sub>)[ReNCl<sub>4</sub>] (58 mg, 0.1 mmol) wurde zusammen mit CNAr<sup>Mes2</sup> (102 mg, 0.3 mmol) in einem Gemisch aus 2 ml Acetonitril und 2 ml Methanol gelöst und anschließend für 30 Minuten am Rückfluss erhitzt. Beim Reduzieren der Lösung auf das halbe Volumen entstand ein blass gelber Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde. Dieser wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Produkt in Form gelber Nadeln erhalten.



**Ausbeute:** 42 mg, 0.03 mmol, 33 %.

**EA:** Ber. (C<sub>75</sub>H<sub>75</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Re) C 69.86 %, H 5.86 %, N 4.34 %. Gef. C 70.03 %, H 6.11 %, N 4.19 %.

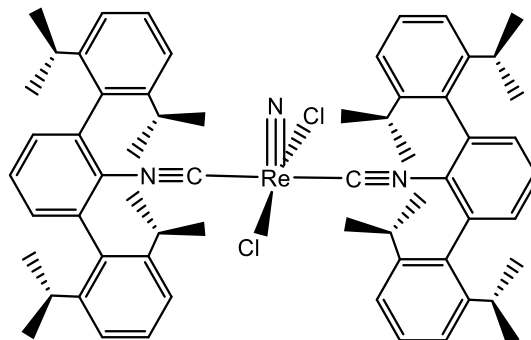
**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν = 2946 (m), 2917 (m), 2855 (w), ν<sub>CN</sub> 2197 (m), ν<sub>CN</sub> 2160 (vs), 1614 (m), 1574 (w), 1456 (m), 1412 (m), 1376 (m), 1274 (w), 1187 (w), 1163 (w), ν<sub>ReN</sub> 1035 (s), 848 (s), 816 (s), 780 (w), 760 (s), 738 (m), 605 (s), 563 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 7.49 (dt, *J* = 15.2, 7.6 Hz, 2H, CH), 7.24 - 7.21 (dd, *J* = 7.63, 2.37, 4H CH), 6.98 (s, 8H, CH), 6.91 (s, 1H, CH), 6.88 - 6.82 (m, 4H, CH), 6.73 (s, 2H, CH), 2.32 (d, *J* = 6.2 Hz, 18H), 2.27 (s, 3H), 2.06 (s, 9H), 2.03 (s, 12H), 2.00 (s, 6H), 1.97 (s, 6H).

**MS** (ESI<sup>+</sup>): *m/z* = 1253.535 [M-Cl]<sup>+</sup> (ber.: 1253.523).

##### [Re<sup>V</sup>NCI<sub>2</sub>(CNAr<sup>Dipp2</sup>)<sub>2</sub>] (8b)

(NBu<sub>4</sub>)[ReNCl<sub>4</sub>] (58 mg, 0.1 mmol) wurde in einem Gemisch aus 2 ml Acetonitril und 2 ml Methanol vorgelegt und nach Zugabe einer Lösung von CNAr<sup>Dipp2</sup> (85 mg, 0.2 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) für 30 Minuten am Rückfluss erhitzt. Das Produkt konnte aus dem Reaktionsgemisch durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels über Nacht in Form orange-roter Kristalle erhalten werden.



**Ausbeute:** 77 mg, 0.69 mmol, 69 %.

**EA:** ber. (C<sub>62</sub>H<sub>74</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Re) C 66.58 %, H 6.67 %, N 3.76 %. Gef. C 66.90 %, H 6.99 %, N 3.94 %.

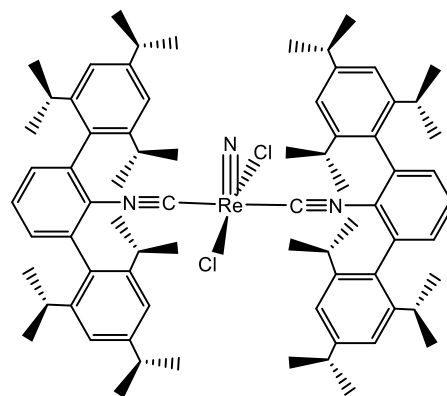
**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3376 (w), 3145 (m), 3053 (m), 2958 (vs), 2925 (s), 2866 (s),  $\nu_{\text{CN}}$  2154 (vs), 1694 (w), 1584 (m), 1578 (m), 1461 (s), 1437 (s), 1409 (s), 1382 (s), 1361 (s), 1327 (m), 1251 (m), 1178 (m), 1104 (w), 1089 (s),  $\nu_{\text{ReN}}$  1055 (s), 1006 (m), 903 (w) 806 (s) 796 (vs), 759 (vs), 689 (m), 583 (s).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.5 (t,  $J$  = Hz, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.31-7.37 (m, 8H, CH<sub>ar</sub>), 7.18 (d,  $J$  = Hz, 8H, CH<sub>ar</sub>), 2.45 (hept,  $J$  = Hz, 8H, C-H), 1.13 (d,  $J$  = Hz, 24H, CH<sub>3</sub>), 1.09 (d,  $J$  = Hz, 24H, CH<sub>3</sub>).

**MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 1123.550 [M-Cl+MeCN]<sup>+</sup> (ber.:1123.539), 1140.483 [M+Na]<sup>+</sup> (ber.: 1140.471), 1156.454 [M+K]<sup>+</sup> (ber.: 1156.445).

### [Re<sup>V</sup>NCI<sub>2</sub>(CNAr<sup>Tripp2</sup>)<sub>2</sub>] (8c)

(NBu<sub>4</sub>)[ReNCl<sub>4</sub>] (58 mg, 0.1 mmol) wurde in einem Gemisch aus 2 ml Acetonitril und 2 ml Methanol vorgelegt und nach Zugabe einer Lösung von CNAr<sup>Tripp2</sup> (101.6 mg, 0.2 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) für 30 Minuten am Rückfluss erhitzt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und über eine dünne Schicht aus Kieselgel filtriert. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnte das Produkt in Form roter Kristalle erhalten werden.



**Ausbeute:** 77 mg (mmol), 69 %.

**EA:** ber. (C<sub>74</sub>H<sub>98</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Re) C 69.08 %, H 7.68 %, N 3.27 %, S 0 %. Gef. C 70.09 %, H 8.14 %, N 3.53 %, S 0 %.

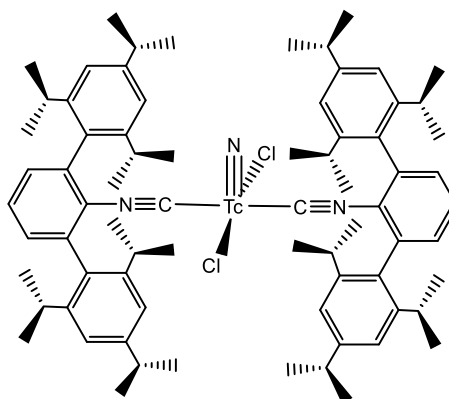
**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  =2957 (s), 2928 (m), 2866 (m),  $\nu_{\text{CN}}$  2149 (vs), 1607 (m), 1569 (m), 1458 (s), 1413 (m), 1384 (m), 1362 (m), 1319 (m), 1240 (w), 1171 (m), 1105 (m), 1086 (m),  $\nu_{\text{ReN}}$  1055 (m), 1010 (w), 942 (m), 921 (w), 875 (s), 806 (s), 773 (m), 757 (s), 652 (m).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.49 (t,  $J$  = Hz, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.33 (d,  $J$  = Hz, 4H, CH<sub>ar</sub>), 7.00 (s, 8H, CH<sub>ar</sub>), 2.84 (hept,  $J$  = Hz, 4H, CH), 2.41 (hept,  $J$  = Hz, 8H, CH), 1.23 (d,  $J$  = Hz, 24, CH<sub>3</sub>), 1.05 (dd,  $J$  = Hz, 48H, CH<sub>3</sub>).

**MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 1291.716 [M-Cl+MeCN]<sup>+</sup> (ber.: 1291.727), 1298.744 [M-Cl+MeCN+Li]<sup>+</sup> (ber.: 1298.743).

**[Tc<sup>V</sup>NCI<sub>2</sub>(CNAr<sup>Tripp2</sup>)<sub>2</sub>] (9)**

(NBu<sub>4</sub>)[TcNCl<sub>4</sub>] (50 mg, 0.1 mmol) wurde in einem Gemisch aus 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 ml Acetonitril und 2 ml Methanol vorgelegt und nach Zugabe einer Lösung von CNAr<sup>Tripp2</sup> (101.6 mg, 0.2 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) für 30 Minuten am Rückfluss erhitzt. Beim langsamen Verdampfen des Dichlormethans entstand ein orange-roter Niederschlag, der anschließend abfiltriert und mit Toluol gewaschen wurde. Der so erhaltene Feststoff wurde schließlich erneut in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) gelöst und mit Pentan (2 ml) überschichtet. Dadurch konnte das Produkt in Form orange-roter Kristalle erhalten werden.



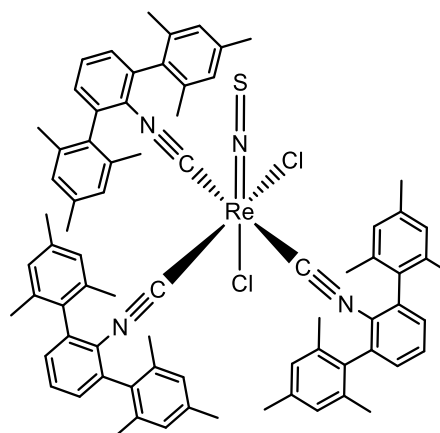
**Ausbeute:** 98 mg, 0.81 mmol, 82 %.

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3055 (w), 2960 (vs), 2928 (s), 2868 (vs),  $\nu_{\text{CN}}$  2178 (vs), 1607 (m), 1570 (w), 1460 (s), 1418 (w), 1385 (w), 1362 (w), 1317 (w), 1246 (w), 1173 (w), 1105 (w), 1067 (w), 1043 (w), 943 (w), 878 (m), 806 (m), 758 (m), 581 (w), 463 (w).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.49-7.54 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.30-7.35 (m, 4H, CH<sub>ar</sub>), 6.94-7.03 (s, 8H, CH<sub>ar</sub>), 2.86 (p,  $J$  = 6.8 Hz, 4H, CH), 2.34-2.43 (p,  $J$  = 6.6 Hz, 8H, CH), 1.24 (dd,  $J$  = 6.9, 2.4 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>), 1.07 (dd,  $J$  = 6.9, 2.4 Hz, 48H, CH<sub>3</sub>).

**3.6.2 Thionitrosylkomplexe****[Re<sup>I</sup>(NS)Cl<sub>2</sub>(CNAr<sup>Mes2</sup>)<sub>3</sub>] (10a)**

[ReNCl<sub>2</sub>(CNAr<sup>Mes2</sup>)<sub>3</sub>] (30 mg, 0.023 mmol) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) gelöst. Nach der Zugabe von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 ml) wurde die Lösung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel sowie überschüssiges S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Vakuum entfernt. Der dabei zurückbleibende gelbe Feststoff wurde erneut in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Produkt in Form orange-gelber Kristalle erhalten.



**Ausbeute:** 24 mg, 0.02 mmol, 77 %.

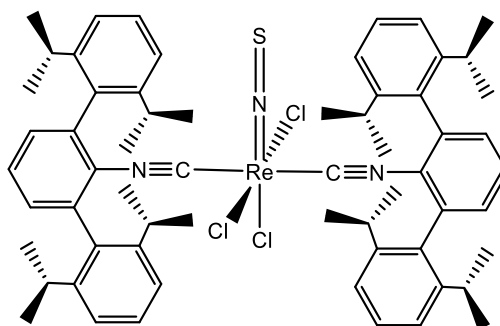
**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2946$  (m), 2916 (m), 2854 (w), 2184 (w),  $\nu_{\text{CN}}$  2145 (vs),  $\nu_{\text{CN}}$  2111 (vs), 1613 (m), 1575 (w), 1455 (m), 1414 (w), 1376 (w), 1273 (w),  $\nu_{\text{NS}}$  1217 (s), 1071 (w), 1032 (m), 849 (s), 804 (m), 783 (w), 754 (s), 737 (w), 606 (w).

**NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta = 7.32\text{-}7.37$  (t,  $J = 7.6$  Hz, 3H), 7.14-7.19 (m, 6H, CH), 7.01 -6.96 (m, 12H), 2.32-2.35 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 2.01-2.05 (m, 36H,  $\text{CH}_3$ ).

**MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 1343.457$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> (ber.: 1343.454), 1359.441 [ $\text{M}+\text{K}$ ]<sup>+</sup> (ber.: 1359.428).

### [ $\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2$ ] (**10b**)

[ $\text{ReNCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2$ ] (30 mg, 0.026 mmol) wurde in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit einem Überschuss an  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (0.3 ml) versetzt. Die Mischung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss das Lösungsmittel sowie überschüssiges  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit *n*-Hexan gewaschen und erneut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 ml) gelöst. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnte das Produkt in Form dunkelroter Platten erhalten werden.



**Ausbeute:** 28 mg, 0.024 mmol, 90 %.

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2959$  (vs), 2925 (m), 2866 (m),  $\nu_{\text{CN}}$  2192 (s), 1594 (s), 1580 (m), 1524 (s), 1501 (m), 1461 (s), 1440 (m), 1409 (m), 1383 (s), 1361 (s), 1349 (m), 1308, 1288 (w),  $\nu_{\text{NS}}$  1228 (vs), 1177 (w), 1177 (m), 1118 (m), 1055 (m), 1018 (m), 954 (m), 928 (m), 872 (m), 852 (m), 824 (vs), 804 (s), 797 (s), 752 (vs), 682 (m), 632 (m), 603 (m), 593 (m).

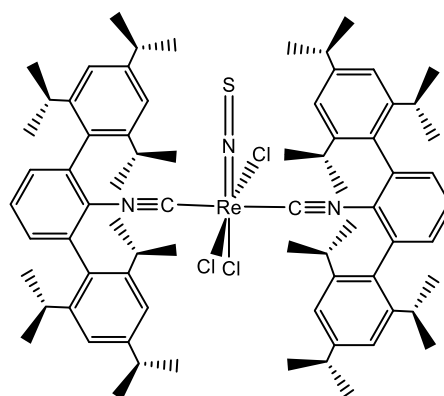
**EPR** (RT,  $\text{CHCl}_3$ )  $g_0 = 2.028$ ;  $a_0^{\text{Re}} = 351 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . **EPR** (77 K,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $g_x = 2.462$ ,  $g_y = 2.067$ ,  $g_z = 1.912$ ;  $A_x^{\text{Tc}} = 261 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_y^{\text{Tc}} = 321 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_z^{\text{Tc}} = 585 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

**MS** (ESI<sup>+</sup>):  $m/z = 1191.445$  [ $\text{M}+\text{Li}$ ]<sup>+</sup> (ber.: 1191.438), 1207.409 [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> (ber.: 1207.412), 1223.380 [ $\text{M}+\text{K}$ ]<sup>+</sup> (ber.: 1223.386).



**[Re<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(CNAr<sup>Tripp2</sup>)<sub>2</sub>] (10c)**

[ReNCl<sub>2</sub>(CNAr<sup>Tripp2</sup>)<sub>2</sub>] (30 mg, 0.023 mmol) wurde in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Dazu wurde S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 ml) gegeben und die Lösung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel sowie überschüssiges S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Vakuum entfernt. Der dabei erhaltene orange-rote Feststoff wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 ml) gelöst und mit *n*-Hexan (2 ml) überschichtet. Durch Diffusion der Lösungsmittel konnte das Produkt in Form roter Blöcke erhalten werden.



**Ausbeute:** 27 mg, 0.02 mmol, 87 %.

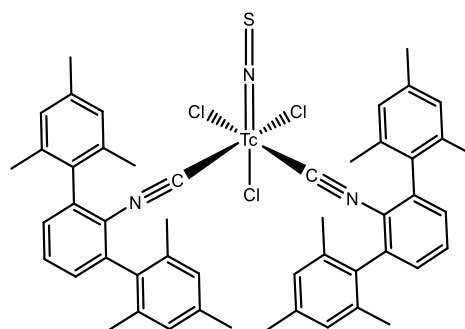
**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2957 (vs), 2926 (m), 2866 (m), ν<sub>CN</sub> 2190 (s), 1607 (m), 1571 (m), 1457 (s), 1428 (w), 1411 (w), 1384 (m), 1362 (m), 1319 (m), 1273 (w), ν<sub>NS</sub> 1238 (vs), 1175 (m), 1105 (w), 1069 (w), 1054 (w), 940 (w), 919 (w), 874 (s), 851 (w), 824 (w), 807 (s), 772 (m), 759 (s), 652 (m), 581 (m).

**EPR** (RT, CHCl<sub>3</sub>) g<sub>0</sub> = 2.028; a<sub>0</sub><sup>Re</sup> = 351 · 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>. **EPR** (77 K, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) g<sub>x</sub> = 2.462, g<sub>y</sub> = 2.067, g<sub>z</sub> = 1.912; A<sub>x</sub><sup>Tc</sup> = 261 · 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>, A<sub>y</sub><sup>Tc</sup> = 321 · 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>, A<sub>z</sub><sup>Tc</sup> = 585 · 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>.

**MS** (ESI<sup>+</sup>): m/z = 1359.65 [M+Li]<sup>+</sup> (ber.: 1359.626), 1375.609 [M+Na]<sup>+</sup> (ber.: 1375.600), 1391.581 [M+K]<sup>+</sup> (ber.: 1391.574).

**[Tc<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(CNAr<sup>Mes2</sup>)<sub>2</sub>] (11a)**

[TcNCl<sub>2</sub>(CNAr<sup>Mes2</sup>)<sub>2</sub>] (19 mg, 0.022 mmol) wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) gelöst und mit einem Überschuss an S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 ml) versetzt. Die Mischung wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und überschüssiges S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Vakuum entfernt. Das Produkt konnte so als dunkelgelber Feststoff erhalten werden.



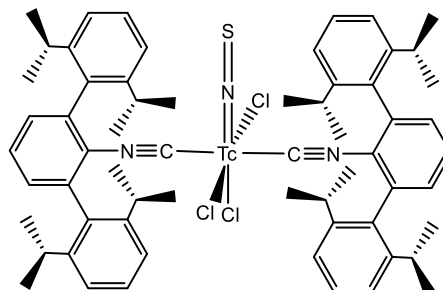
**Ausbeute:** 13 mg, 0.013 mmol, 61 %.

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν = 2922 (s), 2857 (m), ν<sub>CN</sub> 2126 (m), 2037 (m), 1721 (m), 1624 (m), 1439 (s), 1380 (w), 1281 (m), ν<sub>NS</sub> 1236 (m), 1177 (s), 1123 (m), 1069 (w), 853 (m), 806 (w), 727 (m), 691 (m), 581 (m), 538 (s), 453 (m).

**EPR** (RT, CHCl<sub>3</sub>)  $g_0 = 2.015$ ;  $a_0^{\text{Re}} = 160 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . **EPR** (77, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $g_{\parallel} = 1.979$ ,  $g_{\perp} = 2.028$ ;  $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 243 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 122 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

### [Tc<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(CNA<sup>R</sup>Dipp<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (11b)

[TcNCl<sub>2</sub>(CNA<sup>R</sup>Dipp<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (20 mg, 0.02 mmol) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) gelöst und mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 ml) versetzt. Die entstandene dunkelrote Lösung wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Produkt durch die Zugabe von *n*-Hexan als dunkel roter Feststoff ausgefällt. Dieser wurde zunächst mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen, im Vakuum getrocknet und erneut in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) gelöst. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnten dunkelrote Kristalle isoliert werden.



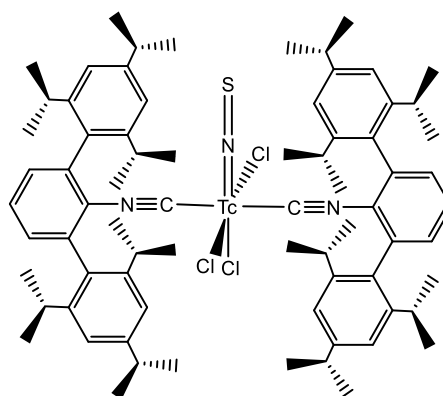
**Ausbeute:** 18 mg, 0.016 mmol, 83 %.

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2922$  (m), 2857 (m), 2376 (w), 2126 (m), 2037 (m), 1721 (m), 1624 (m), 1439 (m), 1379 (w), 1281 (w), 1236 (m), 1177 (m), 1123 (m), 1069 (m), 853 (m), 806 (m), 727 (m), 691 (m), 581 (m), 538 (m), 453 (m).

**EPR** (RT, CHCl<sub>3</sub>)  $g_0 = 2.034$ ;  $a_0^{\text{Tc}} = 137 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . **EPR** (77, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $g_{\parallel} = 2.014$ ,  $g_{\perp} = 2.072$ ;  $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 223 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 109 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

### [Tc<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(CNA<sup>R</sup>Tripp<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (11c)

[TcNCl<sub>2</sub>(CNA<sup>R</sup>Tripp<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (24 mg, 0.02 mmol) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) gelöst und mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 ml) versetzt. Die entstandene dunkelrote Lösung wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Produkt durch die Zugabe von *n*-Hexan als dunkelroter Feststoff ausgefällt. Dieser wurde zunächst mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen, im Vakuum getrocknet und erneut in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) gelöst. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnten dunkelrote Kristalle isoliert werden.



**Ausbeute:** 20 mg, 0.02 mmol, 77 %.

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3624$  (w), 2955 (vs), 2870 (s), 2203 (s), 2129 (s), 2037 (w), 1607 (m), 1570 (m), 1458 (s), 1373 (m), 1315 (m), 1244 (s), 1175 (m), 1101 (m), 1061 (m), 941 (m), 876 (m), 806 (m), 762 (m), 713 (w), 650 (w), 579 (w), 465 (w).

**EPR** (RT,  $\text{CHCl}_3$ )  $g_0 = 2.034$ ;  $a_0^{\text{Re}} = 137 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . **EPR** (77,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $g_{\parallel} = 2.014$ ,  $g_{\perp} = 2.072$ ;  $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 223 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 109 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$



## 4. Zusammenfassung

Thionitrosylkomplexe sind im Vergleich mit den Nitrosylkomplexen deutlich weniger untersucht. In der Literatur wird dies oft mit dem Fehlen einer stabilen Thionitrosyl-Vorläuferverbindung, aus der die Komplexe leicht erhalten werden können, begründet. Nichtsdestotrotz wurden verschiedene Verfahren zur Synthese von Thionitrosylkomplexen entwickelt. Insbesondere die Reaktion von Nitridokomplexen mit Dischwefeldichlorid konnte in dieser Arbeit als effektive Syntheseroute für Thionitrosylkomplexe bestätigt werden. Zusätzlich konnten die so erhaltenen Phosphankomplexe  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  und  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  als potentielle Startverbindungen für die Synthese weiterer Thionitrosylkomplexe getestet werden. Die Synthese der Komplexe **3-5** hat gezeigt, dass die Komplexe **1a** und **2a** unter milden Bedingungen für Ligandenaustauschreaktionen verwendet werden können (Abb.41).

### Syntheseweg 1

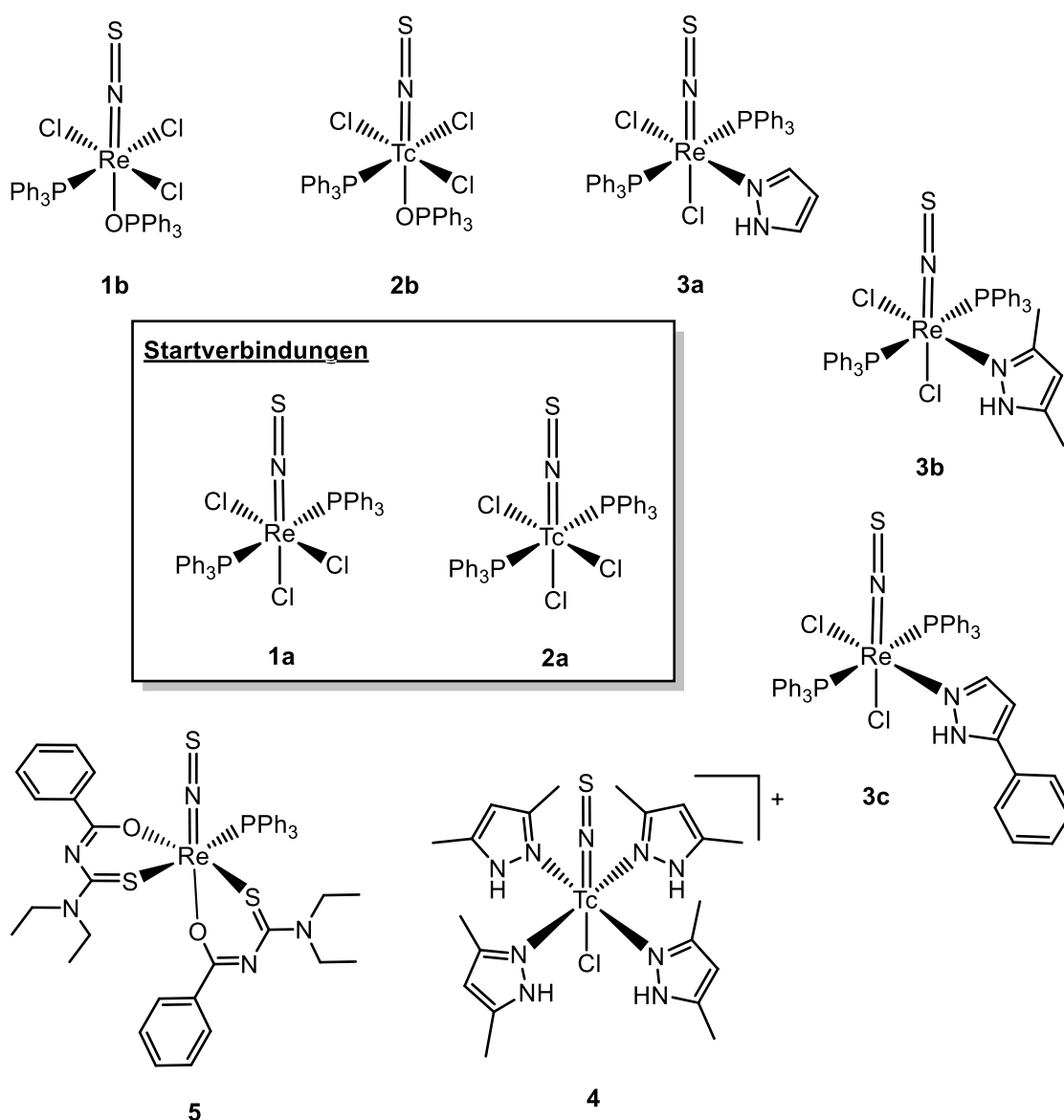
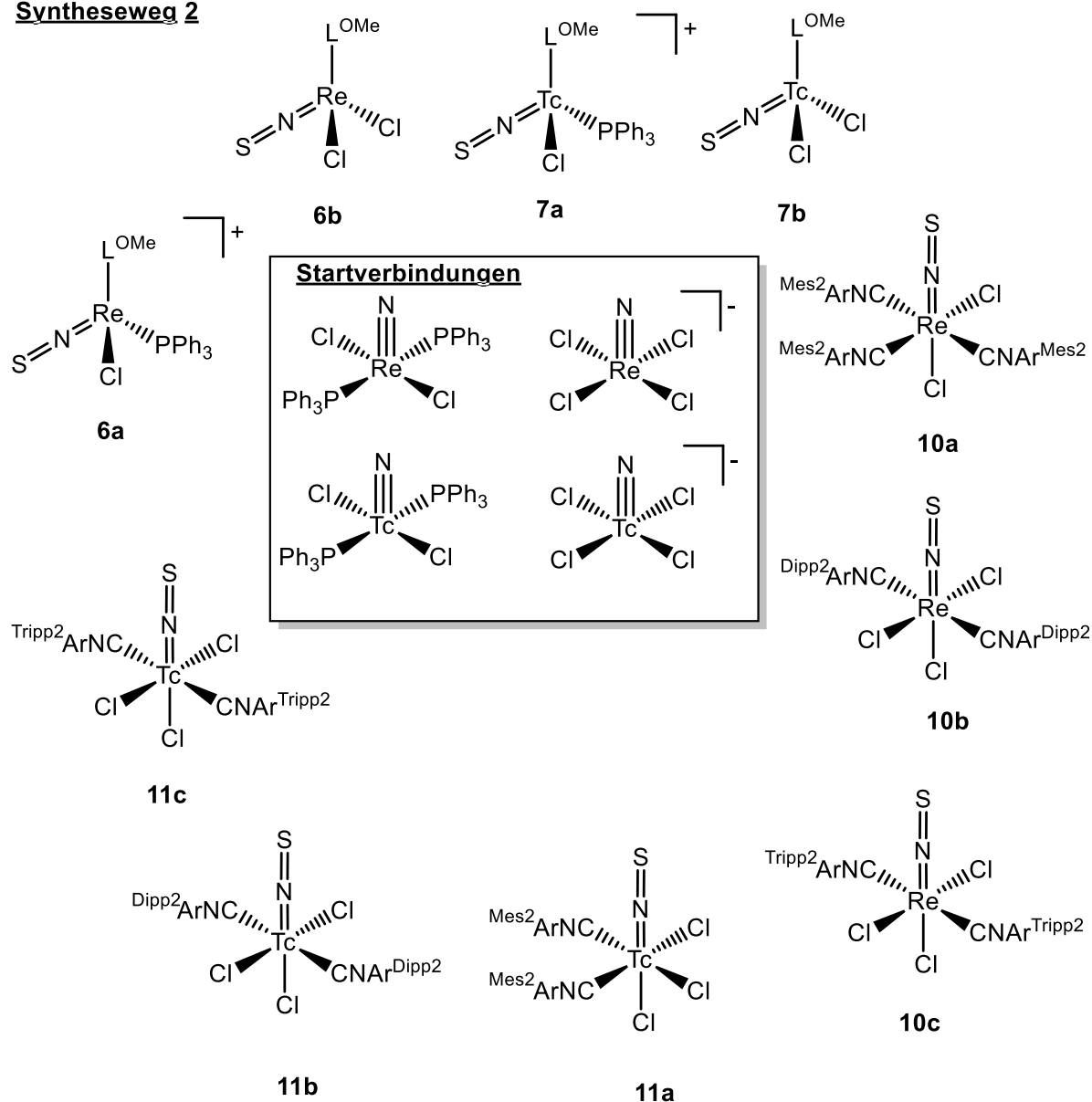


Abb.41: Übersicht der über Syntheseweg 1 synthetisierten Verbindungen.

Für Reaktionen unter härteren Bedingungen, wie bei der Synthese der Komplexe **6-7** oder für Reaktionen mit oxidationsanfälligen Liganden wie den Isonitrilen (Komplexe **10-11**), stellten sich die Komplexe **1a** und **2a** als ungeeignete Startmaterialien heraus. Stattdessen wurde in diesen Fällen zunächst der Ligandenaustausch an den entsprechenden Nitridoverbindungen durchgeführt, und diese darauffolgend mittels Dischwefeldichlorid zu den jeweiligen Thionitrosylkomplexen umgesetzt (Abb.42).

### Syntheseweg 2



**Abb.42:** Übersicht der über Syntheseweg 2 synthetisierten Verbindungen.

Die über die verschiedenen Syntheserouten erhaltenen Komplexe wurden isoliert und mittels gängiger Analysemethoden vollständig charakterisiert. Dabei konnte beobachtet werden, dass der Thionitrosylligand wie erwartet die Rhenium- und Technetiumzentren in niedrigen Oxidationsstufen stabilisiert. In der Regel wurden durch die Umsetzung von Nitridokomplexen mit

S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Komplexe der Oxidationsstufe +II erhalten, während die Umsetzung der Thionitrosyl-Phosphankomplexe mit weiteren Liganden mit einer weiteren Reduktion zur Oxidationsstufe +I einherging. Über die aufgenommenen IR-Spektren in Kombination mit den erhaltenen Kristallstrukturen konnten Rückschlüsse auf die vorliegenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungssituationen gezogen werden. Tabelle 11 gibt eine Übersicht über die Bindungslängen der Metall-Thionitrosyl- und Isonitrilbindungen, sowie die charakteristischen IR-Signale der  $\nu_{NS}$  und  $\nu_{CN}$ -Schwingungen.

**Tab.11:** Übersicht der Bindungslängen und IR-Signale der Thionitrosyl- und Isonitrilliganden.

Verbindung	Abstand M-N [Å]	Abstand N-S [Å]	$\nu(NS)$ [cm <sup>-1</sup> ]	Abstand M-C [Å]	Abstand C-N [Å]	$\nu(CN)$ [cm <sup>-1</sup> ]
[Re(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.795(5)	1.518(5)	1213			
[Re(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )(OPPh <sub>3</sub> )]	1.775(9)- 1.777(13)	1.500(10)- 1.523(14)	1231			
[Tc(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.771(10)	1.512(11)	1227			
[Tc(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )(OPPh <sub>3</sub> )]	1.68(2)- 1.800(19)	1.461(19)- 1.55(2)	1244			
[Re(NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Pz)]	1.739(8)- 1.74(2)	1.532(17)- 1.555(7)	1259			
[Re(NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Pz <sup>Me</sup> )]	1.735(5)	1.581(5)	1273			
[Re(NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Pz <sup>Ph</sup> )]	1.74(2)- 1.77(2)	1.57(2)- 1.58(2)	1267			
[Tc(NS)(Pz <sup>Me</sup> ) <sub>4</sub> ][Cl(Pz <sup>Me</sup> ) <sub>4</sub> ]	1.730(2)	1.575(2)	1290			
[Re(NS)(PPh <sub>3</sub> )(Et <sub>2</sub> bth) <sub>2</sub> ]	1.750(4)	1.570(5)	1251			
[Re(NS)Cl(PPh <sub>3</sub> )(L <sup>OMe</sup> )]Cl	1.752(5)	1.554(5)	1224			
[Re(NS)Cl <sub>2</sub> (L <sup>OMe</sup> )]*	-	-	1223			
[Tc(NS)Cl(PPh <sub>3</sub> )(L <sup>OMe</sup> )]Cl	-	-	1227			
[Tc(NS)Cl <sub>2</sub> (L <sup>OMe</sup> )]	1.72(2)- 1.747(10)	1.535(10)- 1.541(7)	1236			
[Re(NS)Cl <sub>2</sub> (CNAr <sup>Mes2</sup> ) <sub>3</sub> ]*	-	-	1217	-	-	2111 2145
[Re(NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Dipp2</sup> ) <sub>2</sub> ]	1.811(5)- 1.872(8)	1.521(8)- 1.532(5)	1228	2.096(3)- 2.104(3)	1.144(4)- 1.154(4)	2192
[Re(NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Tripp2</sup> ) <sub>2</sub> ]	1.647(10)	1.583(10)	1239	2.113(4)	1.126(4)	2190
[Tc(NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Mes2</sup> ) <sub>2</sub> ]*	-	-	1236	-	-	2126
[Tc(NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Dipp2</sup> ) <sub>2</sub> ]	1.776(9)- 1.810(9)	1.551(9)- 1.557(10)	1236	2.110(4)- 2.129(4)	1.133(3)- 1.153(5)	2203
[Tc(NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Tripp2</sup> ) <sub>2</sub> ]*	-	-	1244	-	-	2203

\*keine Kristallstrukturanalyse verfügbar.

In allen erhaltenen Komplexen weist die M-N-Bindung einen deutlichen Doppelbindungscharakter auf, während die N-S-Bindung im Vergleich zum freien Liganden (1.494 Å) verlängert ist. Beides sind Zeichen einer signifikanten  $\pi$ -Rückbindung. Dabei wird Elektronendichte vom Metall in antibindende Orbitale der N-S-Bindung verschoben und diese dadurch geschwächt. Dass die  $\nu(\text{NS})$ -Signale in den meisten Fällen trotz der  $\pi$ -Rückbindung zu höheren Wellenzahlen verschoben sind, lässt sich durch eine starke  $\sigma$ -Bindung erklären. Das für die  $\sigma$ -Bindung verantwortliche HOMO weist ebenfalls einen antibindenden Charakter auf, sodass durch die Bindung an das Metall die N-S-Bindung gestärkt wird. Das Zusammenspiel aus  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung liefert letztendlich die beobachteten Signale. Die Stärke dieser Bindungen ist dabei von der Oxidationsstufe des Metalls und den Co-Liganden abhängig. Zudem konnte beobachtet werden, dass die  $\nu(\text{NS})$ -Signale der Technetiumkomplexe im Vergleich zu den entsprechenden Rheniumkomplexen leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Dies lässt sich wahrscheinlich auf eine bessere Überlappung der Orbitale im Falle von Technetium zurückführen.

Im Gegensatz zu den Thionitrosylliganden konnten bei den Isonitrilliganden trotz der potentiellen  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften keine signifikante  $\pi$ -Rückbindung beobachtet werden. Bereits in anderen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die  $\pi$ -Wechselwirkungen der Isonitrile stark von den Co-Liganden abhängt und erstere in Anwesenheit von starken  $\pi$ -Akzeptoren überwiegend als  $\sigma$ -Donorliganden fungieren.<sup>[123]</sup>

Insgesamt konnte das Ziel der vorliegenden Arbeit, neue Thionitrosylkomplexe zu synthetisieren und damit das Wissen um diese Ligandenklasse zu erweitern, erfolgreich erreicht werden.



## 4.Summary

In comparison to nitrosyl compounds, thionitrosyl compounds are underrepresented in the literature. One argument that can often be found is the lack of stable thionitrosyl precursors that can be used to get access to further thionitrosyl complexes. Nevertheless, a variety of methods for the synthesis of thionitrosyls has been developed. In this work, especially the conversion of nitrido complexes using disulfur dichloride has been validated as a reliable synthetic approach for thionitrosyl complexes. The phosphine complexes **1a** and **2a** have been prepared and tested for their potential use as starting materials for further ligand exchange reactions. The syntheses of complexes **3-5** has shown, ligand exchange on **1a** and **2a** is possible under mild conditions (Fig. 41)

### synthetic route 1

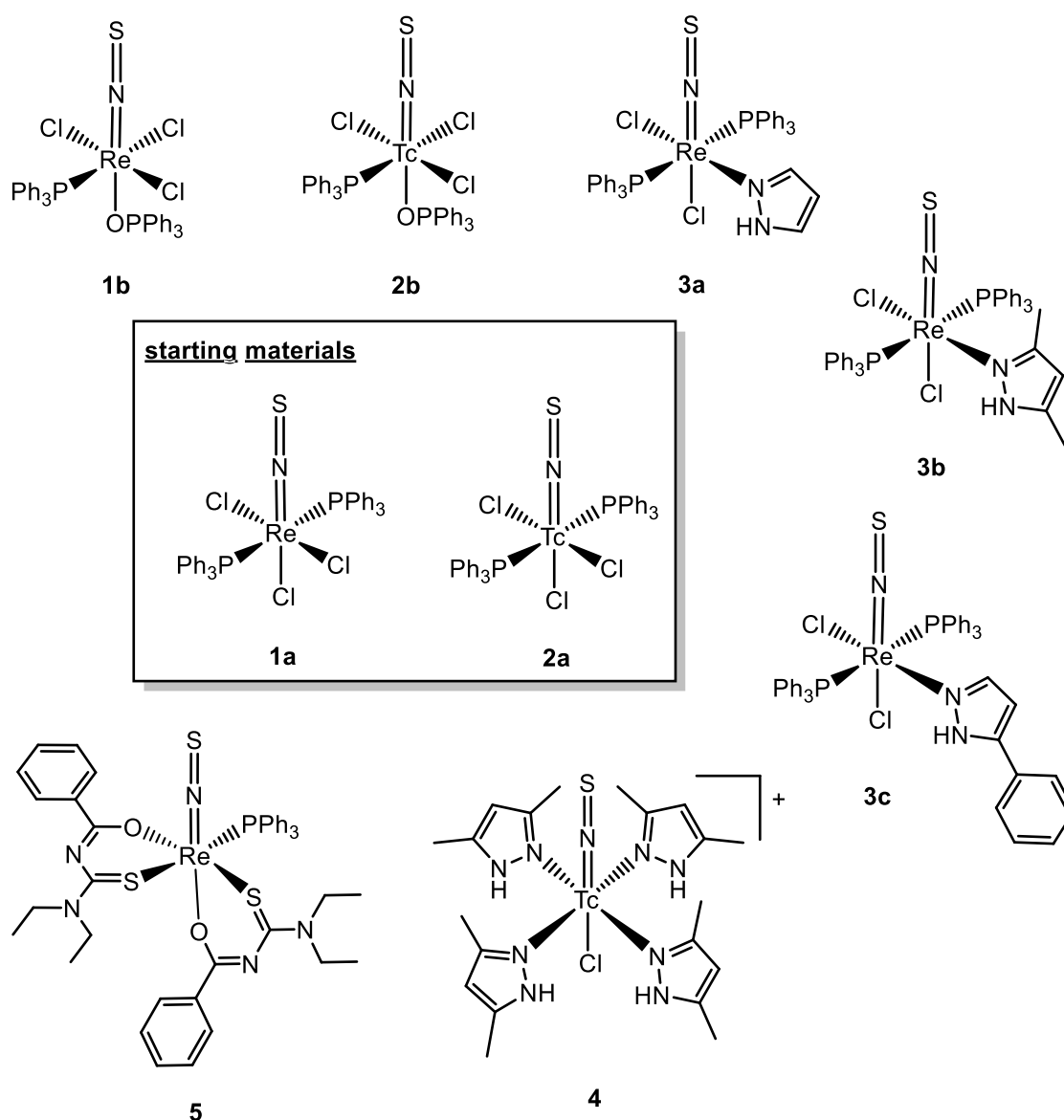
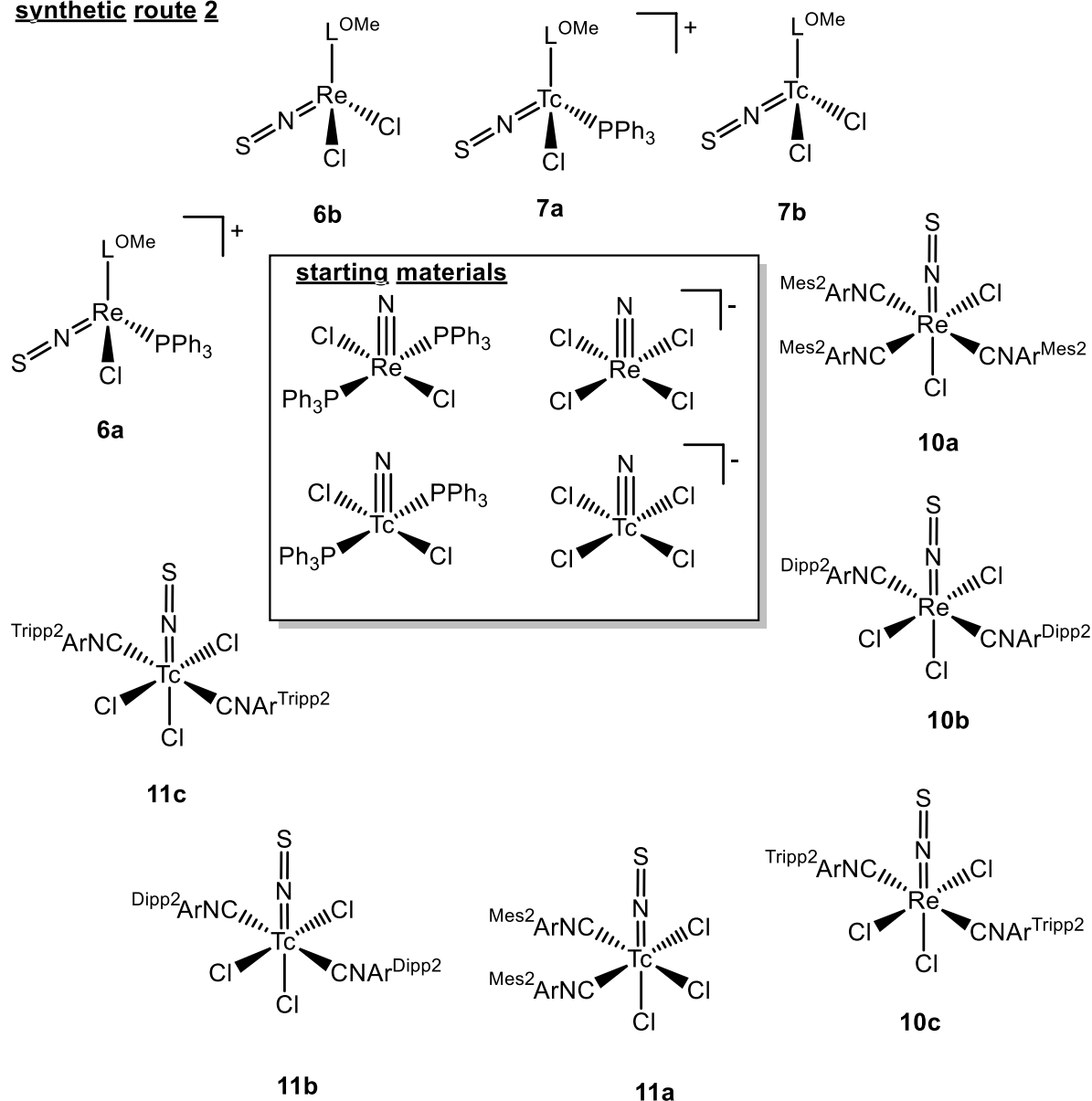


Fig.41: Overview of compound synthesized by route 1.

For harsher reaction conditions like the synthesis of complexes **6-7** and reactions with labile ligands like the isocyanides (complexes **10-11**), complexes **1a** and **2a** turned out to be unsuitable as starting materials. Instead, for the syntheses of these complexes the ligand exchange was performed on the corresponding nitrido complexes first and the conversion to the thionitrosyl complexes was done afterwards (Fig.42).

**synthetic route 2**



**Fig.42:** Overview of compound synthesized by route 2.

Following their isolation all complexes were fully characterized using common analytical methods. It was observed, that in all cases low-valent rhenium and technetium compounds were obtained. While the addition of  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  usually resulted in the reduction of the metal center to in

oxidation state +I, ligand exchange on preformed thionitrosyls was accompanied with further reduction to the oxidation state +II. Comparing the recorded IR spectra and bond lengths derived from crystal structure analyses, conclusions on the  $\sigma$ - and  $\pi$ -bonding situations could be made. The thionitrosyl and isocyanide metal bonds as well as the characteristic  $\nu_{\text{NS}}$  and  $\nu_{\text{CN}}$  stretching frequencies are summarized in Table 11.

**Tab.11:** Overview of bond length and IR-signals for the thionitrosyl and isocyanide ligands

Compound	Distance M-N [Å]	Distance N-S [Å]	$\nu(\text{NS})$ [cm <sup>-1</sup> ]	Distance M-C [Å]	Distance C-N [Å]	$\nu(\text{CN})$ [cm <sup>-1</sup> ]
[Re(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.795(5)	1.518(5)	1213			
[Re(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )(OPPh <sub>3</sub> )]	1.775(9)- 1.777(13)	1.500(10)- 1.523(14)	1231			
[Tc(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.771(10)	1.512(11)	1227			
[Tc(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )(OPPh <sub>3</sub> )]	1.68(2)- 1.800(19)	1.461(19)- 1.55(2)	1244			
[Re(NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Pz)]	1.739(8)- 1.74(2)	1.532(17)- 1.555(7)	1259			
[Re(NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Pz <sup>Me</sup> )]	1.735(5)	1.581(5)	1273			
[Re(NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Pz <sup>Ph</sup> )]	1.74(2)- 1.77(2)	1.57(2)- 1.58(2)	1267			
[Tc(NS)(Pz <sup>Me</sup> ) <sub>4</sub> ][Cl(Pz <sup>Me</sup> ) <sub>4</sub> ]	1.730(2)	1.575(2)	1290			
[Re(NS)(PPh <sub>3</sub> )(Et <sub>2</sub> bth) <sub>2</sub> ]	1.750(4)	1.570(5)	1251			
[Re(NS)Cl(PPh <sub>3</sub> )(L <sup>OMe</sup> )Cl]	1.752(5)	1.554(5)	1224			
[Re(NS)Cl <sub>2</sub> (L <sup>OMe</sup> )]*	-	-	1223			
[Tc(NS)Cl(PPh <sub>3</sub> )(L <sup>OMe</sup> )Cl]*	-	-	1227			
[Tc(NS)Cl <sub>2</sub> (L <sup>OMe</sup> )]	1.72(2)- 1.747(10)	1.535(10)- 1.541(7)	1236			
[Re(NS)Cl <sub>2</sub> (CNAr <sup>Mes2</sup> ) <sub>3</sub> ]*	-	-	1217	-	-	2111 2145
[Re(NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Dipp2</sup> ) <sub>2</sub> ]	1.811(5)- 1.872(8)	1.521(8)- 1.532(5)	1228	2.096(3)- 2.104(3)	1.144(4)- 1.154(4)	2192
[Re(NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Tripp2</sup> ) <sub>2</sub> ]	1.647(10)	1.583(10)	1239	2.113(4)	1.126(4)	2190
[Tc(NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Mes2</sup> ) <sub>2</sub> ]*	-	-	1236	-	-	2126
[Tc(NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Dipp2</sup> ) <sub>2</sub> ]	1.776(9)- 1.810(9)	1.551(9)- 1.557(10)	1236	2.110(4)- 2.129(4)	1.133(3)- 1.153(5)	2203
[Tc(NS)Cl <sub>3</sub> (CNAr <sup>Tripp2</sup> ) <sub>2</sub> ]*	-	-	1244	-	-	2203

\*No structure data available.

In all complexes a strong double bond character can be observed for the M-N bond. At the same time the N-S bonds are elongated in comparison to the free uncoordinated NS (1.494 Å).

Both results indicate a significant  $\pi$ -backdonation. The backdonation results in a shift of electron density from the metal to antibonding orbitals of the sulfur-nitrogen-bond, and weakens these bonds. Despite this, almost all complexes in the present work show a shift of the  $\nu_{\text{NS}}$  frequencies to higher wavenumbers, which can be explained by very strong  $\sigma$ -interactions. Because of the antibonding character of the HOMO, the coordination to the metal results in a stronger N-S bond. In the end, the interplay of  $\sigma$ -bonding and  $\pi$ -backbonding determines the observed IR signals. The strength of these bonds further depends on the oxidation state of the metal as well as the coligands. Comparing the rhenium and technetium complexes, it could be observed that the  $\nu_{\text{NS}}$  frequencies were shifted to higher wavenumbers for the technetium compounds. This can be explained by a better overlap of the involved orbitals.

## 5. Literaturverzeichnis

- (1) Perrier, C.; Segrè, E. Radioactive Isotopes of Element 43. *Nature* **1937**, *140*, 193–194. DOI: 10.1038/140193b0.
- (2) Abram, U.; Alberto, R. Technetium and rhenium: coordination chemistry and nuclear medical applications. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1486–1500. DOI: 10.1590/S0103-50532006000800004.
- (3) Méndez-Rojas, M. A.; Kharisov, B. I.; Tsvadze, A. Y. Recent advances on technetium complexes: coordination chemistry and medical applications¶. *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 1–63. DOI: 10.1080/00958970500324633.
- (4) Morais, G. R.; Paulo, A.; Santos, I. Organometallic Complexes for SPECT Imaging and/or Radionuclide Therapy. *Organometallics* **2012**, *31*, 5693–5714. DOI: 10.1021/om300501d.
- (5) Papagiannopoulou, D. Technetium-99m radiochemistry for pharmaceutical applications. *J. Label. Compd. Rad.* **2017**, *60*, 502–520. DOI: 10.1002/jlcr.3531.
- (6) Rathmann, S. M.; Ahmad, Z.; Slikboer, S.; Bilton, H. A.; Snider, D. P.; Valliant, J. F. The Radiopharmaceutical Chemistry of Technetium-99m. In *Radiopharmaceutical chemistry*; Lewis, J., Windhorst, A. D., Zeglis, B. M., Eds.; Springer Nature, 2019; pp 311–333. DOI: 10.1007/978-3-319-98947-1\_18.
- (7) Amato, I. Nuclear Medicine's Conundrum. *Chem. Eng. News Archive* **2009**, *87*, 58–64. DOI: 10.1021/cen-v087n036.p058.
- (8) Duatti, A. Review on <sup>99m</sup>Tc radiopharmaceuticals with emphasis on new advancements. *Nucl. Med. Biol.* **2021**, *92*, 202–216. DOI: 10.1016/j.nucmedbio.2020.05.005.
- (9) Kluba, C. A.; Mindt, T. L. Click-to-Chelate: development of technetium and rhenium-tricarbonyl labeled radiopharmaceuticals. *Molecules* **2013**, *18*, 3206–3226. DOI: 10.3390/molecules18033206.
- (10) MacPherson, D. S.; Fung, K.; Cook, B. E.; Francesconi, L. C.; Zeglis, B. M. A brief overview of metal complexes as nuclear imaging agents. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14547–14565. DOI: 10.1039/c9dt03039e.
- (11) Bolzati C.; Dolmella A. Nitrido Technetium-99m Core in Radiopharmaceutical Applications: Four Decades of Research. *Inorganics* **2020**, *8*, 3. DOI: 10.3390/inorganics8010003.

- (12) Kniess, T.; Laube, M.; Wüst, F.; Pietzsch, J. Technetium-99m based small molecule radiopharmaceuticals and radiotracers targeting inflammation and infection. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 14435–14451. DOI: 10.1039/c7dt01735a.
- (13) Ciarmiello, A.; Del Vecchio, S.; Silvestro, P.; Potena, M. I.; Carriero, M. V.; Thomas, R.; Botti, G.; D'Aiuto, G.; Salvatore, M. Tumor clearance of technetium 99m-sestamibi as a predictor of response to neoadjuvant chemotherapy for locally advanced breast cancer. *J. Clin. Oncol.* **1998**, *16*, 1677–1683. DOI: 10.1200/JCO.1998.16.5.1677.
- (14) Taillefer, R. The role of  $^{99m}\text{Tc}$ -sestamibi and other conventional radiopharmaceuticals in breast cancer diagnosis. *Semin. Nucl. Med.* **1999**, *29*, 16–40. DOI: 10.1016/S0001-2998(99)80027-0.
- (15) Waxman, A. D. The role of  $^{99m}\text{Tc}$  methoxyisobutylisonitrile in imaging breast cancer. *Semin. Nucl. Med.* **1997**, *27*, 40–54. DOI: 10.1016/S0001-2998(97)80035-9.
- (16) Zeglis, B. M.; Houghton, J. L.; Evans, M. J.; Viola-Villegas, N.; Lewis, J. S. Underscoring the influence of inorganic chemistry on nuclear imaging with radiometals. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1880–1899. DOI: 10.1021/ic401607z.
- (17) Dewanjee, M. K. The chemistry of  $^{99m}\text{Tc}$ -labeled radiopharmaceuticals. *Semin. Nucl. Med.* **1990**, *20*, 5–27. DOI: 10.1016/S0001-2998(05)80173-4.
- (18) Alberto, R.; Schibli, R.; Schubiger, A. P.; Abram, U.; Pietzsch, H.-J.; Johannsen, B. First Application of  $fac\text{-}[^{99m}\text{Tc}(\text{OH}_2)_3(\text{CO})_3]^+$  in Bioorganometallic Chemistry: Design, Structure, and in Vitro Affinity of a 5-HT<sub>1A</sub>-Receptor Ligand Labeled with  $^{99m}\text{Tc}$ . *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6076–6077. DOI: 10.1021/ja990765a.
- (19) Bilton, H. A.; Ahmad, Z.; Janzen, N.; Czorny, S.; Valliant, J. F. Preparation and Evaluation of  $^{99m}\text{Tc}$ -labeled Tridentate Chelates for Pre-targeting Using Bioorthogonal Chemistry. *JoVE* **2017**. DOI: 10.3791/55188.
- (20) Goffin, K. E.; Joniau, S.; Tenke, P.; Slawin, K.; Klein, E. A.; Stambler, N.; Strack, T.; Babich, J.; Armor, T.; Wong, V. Phase 2 Study of  $^{99m}\text{Tc}$ -Trofolostat SPECT/CT to Identify and Localize Prostate Cancer in Intermediate- and High-Risk Patients Undergoing Radical Prostatectomy and Extended Pelvic LN Dissection. *J. Nucl. Med.* **2017**, *58*, 1408–1413. DOI: 10.2967/jnumed.116.187807.
- (21) Sidgwick, N. V.; Bailey, R. W. Structures of the metallic carbonyl and nitrosyl compounds. *Proc. R. Soc. A* **1934**, *144*, 521–537. DOI: 10.1098/rspa.1934.0066.

- (22) De La Cruz, C.; Sheppard, N. A structure-based analysis of the vibrational spectra of nitrosyl ligands in transition-metal coordination complexes and clusters. *Spectrochim. Acta A* **2011**, *78*, 7–28. DOI: 10.1016/j.saa.2010.08.001.
- (23) Hayton, T. W.; Legzdins, P.; Sharp, W. B. Coordination and organometallic chemistry of metal-NO complexes. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 935–992. DOI: 10.1021/cr000074t.
- (24) Dethlefsen, J. R.; Døssing, A.; Hedegård, E. D. Electron paramagnetic resonance studies of nitrosyl and thionitrosyl and density functional theory studies of nitrido, nitrosyl, thionitrosyl, and selenonitrosyl complexes of chromium. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8769–8778. DOI: 10.1021/ic1009797.
- (25) Fowler A.; Bakker C. J. The band spectrum of nitrogen sulphide (NS). *Proc. R. Soc. A* **1932**, *136*, 28–36. DOI: 10.1098/rspa.1932.0064.
- (26) Dressler K. Ultraviolet- und Schumannspektren der neutralen und ionisierten Moleküle PO, PS, NS, P2. *Helv. Phys. Acta* **1955**, *28*, 563–590. DOI: 10.5169/seals-112624.
- (27) O'Hare, P. A. G. Dissociation Energies, Enthalpies of Formation, Ionization Potentials, and Dipole Moments of NS and NS<sup>+</sup>. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2992–2996. DOI: 10.1063/1.1673428.
- (28) Dyke, J. M.; Morris, A.; Trickle, I. R. Characterization of the ground ionic state of the NS molecule using photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1977**, *73*, 147. DOI: 10.1039/f29777300147.
- (29) Glemser, O.; Mews, R. Chemistry of Thiazyl Fluoride (NSF) and Thiazyl Trifluoride (NSF<sub>3</sub>): A Quarter Century of Sulfur-Nitrogen-Fluorine Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 883–899. DOI: 10.1002/anie.198008831.
- (30) Jolly, W. L.; Maguire, K. D.; Martin, D. F.; Gano, J. E.; Woehrlé, R.; Yoshida, C. Sulfur Nitrogen Chlorides. In *Inorganic Syntheses*; Tyree, S. Y., Ed.; Inorganic Syntheses, Vol. 9; McGraw Hill, 1967; pp 102–111. DOI: 10.1002/9780470132401.ch27.
- (31) Mews, R. The Thionitrosyl Cation NS<sup>+</sup> as a Synthetic Reagent. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 691–692. DOI: 10.1002/anie.197606911.
- (32) Glemser, O.; Koch, W. Über das Thiazyl-Kation [NS]<sup>+</sup>. *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 145–146. DOI: 10.1002/ange.19710830409.

- (33) Clegg, W.; Glemser, O.; Harms, K.; Hartmann, G.; Mews, R.; Noltemeyer, M.; Sheldrick, G. M. Crystal structures of thionitrosyl hexafluoroantimonate(V) and thionitrosyl undecafluorodiantimonate(V) at 293 K and of thionitrosyl undecafluorodiantimonate(V) at 121.5 K: the effect of thermal motion on the apparent NS bond length. *Acta Crystallogr B* **1981**, *37*, 548–552. DOI: 10.1107/S0567740881003555.
- (34) Apblett, A.; Chivers, T.; Fait, J. F. Preparation of thiazyl tetrachloroaluminate and trifluoromethanesulfonate and reactions of the thiazyl cation with thiadiazoles and organoselenium halides: x-ray crystal structure of  $[N_2S_2SeCl][AlCl_4]$ . *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1643–1648. DOI: 10.1021/ic00334a011.
- (35) Chatt, J.; Dilworth, J. R. Thionitrosyl complexes of molybdenum. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, *13*, 508. DOI: 10.1039/c39740000508.
- (36) Døssing, A. The electronic structure and photochemistry of transition metal thionitrosyl complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 544–557. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.020.
- (37) Døssing, A. R. Recent advances in the coordination chemistry of nitrogen monosulfide. *TIC* **2011**, *12*, 1-12. DOI: 10.1002/chin.201148213
- (38) Pandey, K. K.; Raju, D. K.; Nigam, H. L.; Agarwala, U. C. Chemistry of thionitrosyl group (NS). *Proc. Natl. Acad. Sci. India A* **1982**, *48*, 16–64.
- (39) Roesky, H. W.; Pandey, K. K. Transition-Metal Thionitrosyl and Related Complexes. *Adv. Inorg. Chem.* **1983**, *26*, 337–356. DOI: 10.1016/S0898-8838(08)60097-5.
- (40) Kelly, P. F.; Woollins, J. The preparation and structure of complexes containing simple sulphur-nitrogen ligands. *Polyhedron* **1986**, *5*, 607–632. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)84411-3.
- (41) Chivers, T.; Edelmann, F. Transition-metal complexes of inorganic sulphur-nitrogen ligands. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1661–1699. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)84846-9.
- (42) Pandey, K. K. Coordination Chemistry of Thionitrosyl (NS), Thiazate ( $NSO^-$ ), Disulfidothionitrate ( $S_3N$ ), Sulfur Monoxide (SO), and Disulfur Monoxide ( $S_2O$ ) Ligands. *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 445–502. DOI: 10.1002/9780470166413.ch6.
- (43) Bishop, M. W.; Chatt, J.; Dilworth, J. R. Rhenium and osmium thionitrosyl complexes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, *19*, 780. DOI: 10.1039/c39750000780.



- (44) Mews, R.; Liu, C.-S. Synthese des Thionitrosylrhenium-Dikations  $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{NS})]^{2+}$  aus dem Thiazylfluorid-Komplex  $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{NSF})]^+$ . *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 156. DOI: 10.1002/ange.19830950217.
- (45) Anhaus, J.; Siddiqi, Z. A.; Roesky, H. W.; Bats, J. W.; Elerman, Y. Reaktion von Tetraschwefeltetranitrid mit Rhenium(VII)-chloronitrid. Die Kristallstruktur von  $[\text{Ph}_4\text{As}^+]_2[\text{Cl}_4\text{Re}(\text{NS})(\text{NSCl})^2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 740–744. DOI: 10.1515/znb-1985-0609.
- (46) Kersting, M.; Hoffmann, R. Coupling of thionitrosyls and nitrosyls on rhenium fragments: a molecular orbital analysis. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 279–284. DOI: 10.1021/ic00327a026.
- (47) Abram, U.; Ritter, S. Gemischtligand-Komplexe des Rheniums. VI. Darstellung und Strukturen der Rhenium Thionitrosyl-Komplexe *mer*- $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und *trans*- $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1223–1228. DOI: 10.1002/zaac.19946200716.
- (48) Ritter, S.; Abram, U. Gemischtligandkomplexe des Rheniums. IX. Reaktionen am Nitridoliganden von  $[\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ . Synthese, Charakterisierung und Kristallstrukturen von  $[\text{Re}(\text{NBCl}_3)(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ ,  $[\text{Re}(\text{NGaCl}_3)(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$  und  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{Et}_2\text{dtc})]$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 965–973. DOI: 10.1002/zaac.19966220608.
- (49) Reinel, M.; Höcher, T.; Abram, U.; Kirmse, R. Ein Beitrag zu Rhenium(II)-, Osmium(II)- und Technetium(II)-Thionitrosylkomplexen vom Typ  $[\text{M}(\text{NS})\text{Cl}_4\text{py}]$ : Darstellung, Strukturen und EPR-Spektren. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 853–861. DOI: 10.1002/zaac.200390146.
- (50) Hübener, R.; Abram, U.; Strähle, J. Isothiocyanato complexes of rhenium II. Synthesis, characterization and structures of  $\text{ReN}(\text{NCS})_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3$  and  $\text{Re}(\text{NS})(\text{NCS})_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3$ . *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *216*, 223–228. DOI: 10.1016/0020-1693(93)03737-U.
- (51) Ruf, C.; Behrens, U.; Lork, E.; Mews, R. Reactions of halides with *trans*- $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{MeCN})(\text{NS})][\text{AsF}_6]_2$ : syntheses and structure of *trans*- $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Cl})(\text{NS})][\text{AsF}_6]$  and  $[(\text{OC})_5\text{ReN}\equiv\text{S}-\text{N}=\text{S}-\text{N}[\text{Re}(\text{CO})_5]\text{S}\{=\text{N}-\text{S}\equiv\text{NRe}(\text{CO})_5\}-\text{CH}_2-\text{CH}_2][\text{AsF}_6]_2$ , an unusual trinuclear bis(thiazyl)rhenium complex. *Chem. Commun.* **1996**, *8*, 939–940. DOI: 10.1039/CC9960000939.
- (52) Voigt, A.; Abram, U.; Kirmse, R. Darstellung, Strukturen und EPR-Spektren der Rhenium Thionitrosylkomplexe *trans*- $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{MePh}_2\text{P})_2]$  und *trans*- $[\text{Re}(\text{NS})\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$ . *Z. Anorg.*

*Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1658–1663. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(199910)625:10<1658:AID-ZAAC1658>3.0.CO;2-R.

(53) Hauck, H.-G.; Willing, W.; Müller, U.; Dehnicke, K.  $[\text{ReCl}_2(\text{NS})(\text{NSCl})(\text{Pyridin})_2]$ , ein Thionitrosyl-chlorthio-nitrenkomplex des Rheniums. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *534*, 77–84. DOI: 10.1002/zaac.19865340310.

(54) Dietrich, A.; Neumüller, B.; Dehnicke, K.  $(\text{PPh}_4)_2[(\text{SN})\text{ReCl}_3(\mu\text{-N})(\mu\text{-NSN})\text{ReCl}_3(\text{THF})]^-$  ein Nitrido-Thionitrosyl-Dinitridosulfato-Komplex des Rheniums. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1268–1270. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(200006)626:6<1268:AID-ZAAC1268>3.0.CO;2-Y.

(55) Baldas, J.; Bonnyman, J.; Mackay, M. F.; Williams, G. A. Structural studies of technetium complexes. V. The preparation and crystal structure of Dichlorobis(diethyldithiocarbamato)thionitrosyltechnetium(III). *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 751. DOI: 10.1071/CH9840751.

(56) Hiller, W.; Hübener, R.; Lorenz, B.; Kaden, L.; Findeisen, M.; Stach, J.; Abram, U. Structural and spectroscopic studies on *mer*-dichlorotris(dimethylphenyl-phosphine)(thionitrosyl)technetium(I), *mer*- $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ . *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *181*, 161–165. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)86806-1.

(57) Kaden, L.; Lorenz, B.; Kirmse, R.; Stach, J.; Behm, H.; Beurskens, P. T.; Abram, U. Synthesis, characterization and x-ray molecular and crystal structure of  $\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Me}_2\text{PhPO})$  - a first example of mixed phosphine/phosphine oxide coordination. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *169*, 43–48. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)82034-4.

(58) Abram, U.; Kirmse, R.; Köhler, K.; Lorenz, B.; Kaden, L.  $\text{Tc}(\text{NX})\text{Y}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2$  complexes (X = O or S; Y = Cl or Br). Preparation, characterization and EPR studies. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *129*, 15–20. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85895-8.

(59) Lu, J.; Clarke, M. J. Sulfur atom transfer with reduction of a  $[\text{Tc}^{\text{VI}}\equiv\text{N}]^{3+}$  core to a  $[\text{Tc}^{\text{I}}\text{-N}\equiv\text{S}]^{2+}$  core. Crystal structure of *mer*- $[\text{Cl}_2(\text{SN})(4\text{-pic})_3\text{Tc}]$ . *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4123–4125. DOI: 10.1021/ic00345a042.

(60) Abram, U.; Hübener, R.; Wollert, R.; Kirmse, R.; Hiller, W. Synthesis, characterization and reactions of  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{X}_4]^-$  complexes (X = Cl, Br, NCS). *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 9–14. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)89253-1.

(61) Lu, J.; Clarke, M. J. Modulation of Tc–NX (X = O or S) bonds by  $\pi$ -acceptor ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1243–1248. DOI: 10.1039/DT9920001243.

- (62) Daum, K.-W.; Goehring, M.; Weiss, J. Über Metall-Thionitrosylverbindungen. III. Der Thionitrosylkomplex des Kobalts. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *278*, 260–263. DOI: 10.1002/zaac.19552780506.
- (63) Goehring, M.; Debo, A. Über Metall-Thionitrosylverbindungen. I. Thionitrosylkomplexe des Nickels. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *273*, 319–324. DOI: 10.1002/zaac.19532730604.
- (64) Fluck, E.; Goehring, M.; Weiss, J. Über Metall-Thionitrosylverbindungen. VI. Die Thionitrosylkomplexe des Palladiums und des Platins. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *287*, 51–53. DOI: 10.1002/zaac.19562870109.
- (65) Goehring, M.; Daum, K.-W. Über Metall-Thionitrosylverbindungen. IV. Der Thionitrosylkomplex des Eisens. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 83–85. DOI: 10.1002/zaac.19552820112.
- (66) Weiss, J.; Becke-Goehring, M. Notizen: Über Metall-Thionitrosyl-Verbindungen VIII. *Z. Naturforsch. B* **1958**, *13*, 198–199. DOI: 10.1515/znb-1958-0317.
- (67) Becke-Goehring, M. Amides and Imides of the Oxyacids of Sulfur. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1960**, *2*, 159–193. DOI: 10.1016/S0065-2792(08)60189-2.
- (68) Guo, P.; Peng, B.; Luo, Q.; Li, Q.; Xie, Y.; King, R. B. Five-electron donor bridging thionitrosyl groups in unsaturated binuclear manganese carbonyl derivatives. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *406*, 119–129. DOI: 10.1016/j.ica.2013.06.048.
- (69) Herrmann, W. A.; Rohrmann, J.; Nöth, H.; Nanila, C.; Bernal, I.; Draux, M. Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 189–211. DOI: 10.1016/0022-328X(85)87212-0.
- (70) Lichtenberger, D. L.; Hubbard, J. L. Thionitrosyl and bridging sulfide complexes of (dicarbonyl)[hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]metal (metal = molybdenum and tungsten). *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2718–2720. DOI: 10.1021/ic00185a034.
- (71) Minelli, M.; Hubbard, J. L.; Lichtenberger, D. L.; Enemark, J. H. Multinuclear NMR studies of electron distributions: nitrogen-14, carbon-13, and molybdenum-95 spectra of nitrosyl and thionitrosyl complexes of chromium, molybdenum, and tungsten. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2721–2722. DOI: 10.1021/ic00185a035.
- (72) Hursthouse, M. B.; Walker, N. P. C.; Warrens, C. P.; Woollins, J. D. Reaction of trithiazyl trichloride, (NSCl)<sub>3</sub>, with triphenylphosphine or triphenylphosphine metal complexes. X-Ray crystal structure of aminotriphenylphosphonium chloride–dichloromethane (1/1),

[Ph<sub>3</sub>PNH<sub>2</sub>]Cl · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1043–1047. DOI: 10.1039/DT9850001043.

(73) Beran, K.; Steinke, G.; Mews, R. Metallorganische Thiazylfluorid- und Thionitrosyl-Komplexe. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1613–1616. DOI: 10.1002/cber.19891220903.

(74) Hartmann, G.; Mews, R. Kationische Thionitrosyl- und Nitrosyl-Komplexe. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 218–219. DOI: 10.1002/ange.19850970316.

(75) Pandey, K. K.; Ahuja, S. R.; Goyal, M. Electron Donor & Acceptor Abilities of Thionitrosyl (NS) & Nitrosyl (NO) Ligands. *Indian J. Chem. A* **1985**, *24A*, 1059–1060.

(76) Salahub, D. R.; Messmer, R. P. A study of the electronic structures of SN, S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, NO, and N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and their implications for (SN)<sub>x</sub>. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2039–2047. DOI: 10.1063/1.432480.

(77) Hubbard, J. L.; Lichtenberger, D. L. Photoelectron spectra of nitrosyldicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)chromium and thionitrosyldicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)chromium. Comparison of the electronic structures of metal-nitrosyl and metal-thionitrosyl complexes. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1388–1390. DOI: 10.1021/ic50207a058.

(78) Greenhough, T. J.; Kolthammer, B. W. S.; Legzdins, P.; Trotter, J. Thionitrosyl ligand; X-ray molecular structure of dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)thionitrosylchromium. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, *23*, 1036–1037. DOI: 10.1039/C39780001036.

(79) Kolthammer, B. W. S.; Legzdins, P. Preparation of dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)thionitrosylchromium(I). The first organometallic thionitrosyl complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2247–2248. DOI: 10.1021/ja00475a054.

(80) Greenhough, T. J.; Kolthammer, B. W. S.; Legzdins, P.; Trotter, J. Organometallic nitrosyl chemistry. 10. Synthesis, x-ray structural characterization, and properties of dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(thionitrosyl)chromium. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3548–3554. DOI: 10.1021/ic50202a050.

(81) Chen, H.-W.; Jolly, W. L.; Xiang, S.-F.; Butler, I. S.; Sedman, J. An X-ray photoelectron spectroscopic study of transition-metal thiocarbonyl and thionitrosyl complexes. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1981**, *24*, 121–124. DOI: 10.1016/0368-2048(81)80051-5.

(82) Herberhold, M.; Haumaier, L. Kationische Thionitrosyl-Komplexe des Chroms / Cationic Thionitrosyl Complexes of Chromium. *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 1277–1280. DOI: 10.1515/znb-1980-1022.

- (83) Liu, Y.; Guo, Y.; Lin, J.; Huang, G.; Duan, C.; Li, F. Measurement of the electric dipole moment of NO ( $X^2 \Pi v = 0,1$ ) by mid-infrared laser magnetic resonance spectroscopy. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1457–1461. DOI: 10.1080/00268970110059642.
- (84) Byfleet, C. R.; Carrington, A.; Russell, D. K. Electric dipole moments of open-shell diatomic molecules. *Mol. Phys.* **1971**, *20*, 271–277. DOI: 10.1080/00268977100100251.
- (85) Pandey, K. K.; Patidar, P. Structure and bonding energy calculations of nitrosyl, thionitrosyl and selenonitrosyl complexes [(PNP)Ir(NX)]<sup>+</sup> (X=O, S, Se): A DFT study. *Polyhedron* **2014**, *68*, 87–93. DOI: 10.1016/j.poly.2013.10.017.
- (86) Scheibel, M. G.; Klopsch, I.; Wolf, H.; Stollberg, P.; Stalke, D.; Schneider, S. Thionitrosyl- and Selenonitrosyliridium Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, *20*, 3836–3839. DOI: 10.1002/ejic.201377409.
- (87) Tran, B. L.; Thompson, R.; Ghosh, S.; Gao, X.; Chen, C.-H.; Baik, M.-H.; Mindiola, D. J. A four-coordinate thionitrosyl complex of vanadium. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2768–2770. DOI: 10.1039/C3CC38799B.
- (88) Vyboishchikov, S. F.; Frenking, G. The Lewis basicity of nitrido complexes. Theoretical investigation of the structure and bonding of Cl<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>ReN-X (X=BH<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>, AlH<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, GaH<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub>, GaBr<sub>3</sub>, O, S, Se, Te). *Theor. Chim. Acta* **1999**, *102*, 300–308. DOI: 10.1007/s002140050502.
- (89) Cotton, F. A.; Zingales, F. The Donor-Acceptor Properties of Isonitriles as Estimated by Infrared Study. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 351–355. DOI: 10.1021/ja01463a022.
- (90) Malatesta, L. Isocyanide Complexes of Metals. *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, 283–379. DOI: 10.1002/9780470166024.ch5.
- (91) Sarapu, A. C.; Fenske, R. F. Bonding properties of the methyl isocyanide ligand. Single-crystal x-ray diffraction and molecular orbital study of bromotricarbonylbis(methyl isocyanide)manganese, Mn(CO)<sub>3</sub>(CNCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 3021–3025. DOI: 10.1021/ic50118a029.
- (92) Sarapu, A. C.; Fenske, R. F. Transition metal-isocyanide bond. Approximate molecular orbital study. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 247–253. DOI: 10.1021/ic50144a006.
- (93) Yamamoto, Y. Zerovalent transition metal complexes of organic isocyanides. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32* (3), 193–233. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80375-6.

- (94) King, R. B.; Saran, M. S. Isocyanide-metal complexes. II. Carbonyl and cyanide stretching modes in tertbutyl isocyanide derivatives of the octahedral metal carbonyls. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 74–78. DOI: 10.1021/ic50131a014.
- (95) Connor, J. A.; Jones, E. M.; McEwen, G. K.; Lloyd, M. K.; McCleverty, J. A. Isonitrile complexes of chromium(0) and molybdenum(0): characterisation and reactivity. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, *12*, 1246. DOI: 10.1039/dt9720001246.
- (96) Treichel, P. M.; Essenmacher, G. J. Oxidations of hexakis(aryl isocyanide)chromium(0) complexes. *Inorg. Chem.* **1976**, *15* (1), 146–150. DOI: 10.1021/ic50155a031.
- (97) Johnston, R. F.; Cooper, J. C. Substituent effects on the frontier molecular orbitals of aryl isonitriles. *J. of Mol. Struct.: THEOCHEM* **1991**, *236*, 297–307. DOI: 10.1016/0166-1280(91)80021-Y.
- (98) Carpenter, A. E.; Mokhtarzadeh, C. C.; Ripatti, D. S.; Havrylyuk, I.; Kamezawa, R.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. Comparative measure of the electronic influence of highly substituted aryl isocyanides. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2936–2944. DOI: 10.1021/ic5030845.
- (99) Agnew, D. W.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. Kinetic Destabilization of Metal-Metal Single Bonds: Isolation of a Pentacoordinate Manganese(0) Monoradical. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 12673–12677. DOI: 10.1002/anie.201506498.
- (100) Margulieux, G. W.; Weidemann, N.; Lacy, D. C.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. Isocyano analogues of  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^n$ : A Tetraisocyanide of Cobalt Isolated in Three States of Charge. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5033–5035. DOI: 10.1021/ja1012382.
- (101) Labios, L. A.; Millard, M. D.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. Bond activation, substrate addition and catalysis by an isolable two-coordinate Pd(0) bis-isocyanide monomer. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11318–11319. DOI: 10.1021/ja905338x.
- (102) Ditri, T. B.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. Oxidative decarbonylation of m-terphenyl isocyanide complexes of molybdenum and tungsten: precursors to low-coordinate isocyanide complexes. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10448–10459. DOI: 10.1021/ic2015868.
- (103) Ditri, T. B.; Fox, B. J.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. Effective control of ligation and geometric isomerism: direct comparison of steric properties associated with bis-mesityl and bis-diisopropylphenyl m-terphenyl isocyanides. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8362–8375. DOI: 10.1021/ic9010828.

- (104) Fox, B. J.; Millard, M. D.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. Thallium(I) as a coordination site protection agent: preparation of an isolable zero-valent nickel tris-isocyanide. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 3473–3477. DOI: 10.1002/anie.200806007.
- (105) Fox, B. J.; Sun, Q. Y.; DiPasquale, A. G.; Fox, A. R.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. Solution behavior and structural properties of Cu(I) complexes featuring m-terphenyl isocyanides. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9010–9020. DOI: 10.1021/ic8010986.
- (106) Stewart, M. A.; Moore, C. E.; Ditre, T. B.; Labios, L. A.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. Electrophilic functionalization of well-behaved manganese monoanions supported by m-terphenyl isocyanides. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 406–408. DOI: 10.1039/c0cc02742a.
- (107) Salsi, F.; Neville, M.; Drance, M.; Hagenbach, A.; Chan, C.; Figueroa, J. S.; Abram, U. A closed-shell monomeric rhenium(1-) anion provided by m-terphenyl isocyanide ligation. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 7009–7012. DOI: 10.1039/d0cc03043k.
- (108) Figueroa, J. S.; Abram, U. Oxidorhenium(V) and Rhenium(III) Complexes with m-Terphenyl Isocyanides. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 909–914. DOI: 10.1002/zaac.202000147.
- (109) Salsi, F.; Neville, M.; Drance, M.; Hagenbach, A.; Figueroa, J. S.; Abram, U.  $\{M^I(CO)X(CNAr DArF_2)_4\}$  ( $DArF = 3,5-(CF_3)_2C_6H_3$ ;  $M = Re$  and  $Tc$ ;  $X = Br$  and  $Cl$ ) Complexes: Convenient Platforms for the Synthesis of Low-Valent Rhenium and Technetium Compounds. *Organometallics* **2021**, *40*, 1336–1343. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00124.
- (110) Claude, G.; Salsi, F.; Hagenbach, A.; Gembicky, M.; Neville, M.; Chan, C.; Figueroa, J. S.; Abram, U. Structural and Redox Variations in Technetium Complexes Supported by m-Terphenyl Isocyanides. *Organometallics* **2020**, *39*, 2287–2294. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00238.
- (111) Bishop, M. W.; Chatt, J.; Dilworth, J. R. Rhenium and osmium thionitrosyl complexes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 780. DOI: 10.1039/c39750000780.
- (112) Kaden, L.; Lorenz, B.; Kirmse, R.; Stach, J.; Behm, H.; Beurskens, P. T.; Abram, U. Synthesis, characterization and x-ray molecular and crystal structure of  $Tc(NS)Cl_3(Me_2PhP)(Me_2PhPO)$ -a first example of mixed phosphine/phosphine oxide coordination. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *169*, 43–48. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)82034-4.
- (113) Chapman, D.; Warn, R. J.; Fitzgerald, A. G.; Yoffe, A. D. Spectra and the semi-conductivity of the  $[SN]_x$  polymer. *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 294. DOI: 10.1039/TF9646000294.

- (114) Teichman, R. A.; Nixon, E. R. Matrix isolation study of the products of volatilization of polymeric sulfur nitride. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1993–1994. DOI: 10.1021/ic50162a055.
- (115) Døssing, A. R. The electronic structure and photochemistry of transition metal thionitrosyl complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 544–557. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.020.
- (116) Pandey, K. K.; Patidar, P. Structure and bonding energy calculations of nitrosyl, thionitrosyl and selenonitrosyl complexes [(PNP)Ir(NX)]<sup>+</sup> (X=O, S, Se): A DFT study. *Polyhedron* **2014**, *68*, 87–93. DOI: 10.1016/j.poly.2013.10.017.
- (117) Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Herrmann, W. A. Rhenium(VII) Oxo and Imido Complexes: Synthesis, Structures, and Applications. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3197–3246. DOI: 10.1021/cr9703212.
- (118) Lu, J.; Clarke, M. J. Modulation of Tc–NX (X = O or S) bonds by  $\pi$ -acceptor ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, *7*, 1243–1248. DOI: 10.1039/DT9920001243.
- (119) Taqui Khan, M. M.; Roy, P. S.; Venkatasubramanian, K.; Khan, N. H. An unexpected cleavage of the boron-nitrogen bond in the coordinated dihydrobis(1-pyrazolyl)borate: synthesis and crystal structure of [Ru<sup>II</sup>(pz)<sub>2</sub>(pzH)<sub>3</sub>(DMSO)] and synthesis of [Ru<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(pzH)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *176*, 49–55. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85090-2.
- (120) Kölle, U.; Kläui, W. Darstellung und Redoxverhalten einer Serie von Cp\*/aqua/tripod-Komplexen des Co, Rh und Ru. *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 75–83. DOI: 10.1515/znb-1991-0116.
- (121) Grunwald, A. C. Metal Complexes with Tripodal and Chelating Thiourea Ligands towards Nuclear Medical Imaging, Dissertation, Freie Universität Berlin, **2021**.
- (122) Leung, W.-H.; Chan, E. Y. Y.; Lai, T. C. Y.; Wong, W.-T. Synthesis and reactivity of nitrido-rhenium and -osmium complexes with an oxygen tripod ligand. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *1*, 51–56. DOI: 10.1039/a906618g.
- (123) Carpenter, A. E.; Chan, C.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. A Well-Defined Isocyanato Analogue of HCo(CO)<sub>4</sub>. 2: Relative Brønsted Acidity as a Function of Isocyanide Ligation. *Organometallics* **2016**, *35*, 2319–2326.
- (124) Baldas, J.; Heath, G. A.; Macgregor, S. A.; Mook, K. H.; Nissen, S. C.; Raptis, R. G. Spectroelectrochemical and computational studies of tetrachloro and tetrabromo oxo- and nitrido-technetium(V) and their Tc<sup>VI</sup> counterparts. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *14*, 2303–2314. DOI: 10.1039/a802559b.



- (125) Baldas, J. The chemistry of technetium nitrido complexes. In Technetium and rhenium: Their chemistry and its applications. *Topics Curr. Chem.* **1996**, *176*, 37–76. DOI: 10.1007/3-540-59469-8\_3.
- (126) Sullivan, B. P.; Brewer, J. C.; Gray, H. B.; Linebarrier, D.; Mayer, J. M. Nitrido and Oxo Complexes of Rhenium(V). *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 146–150. DOI: 10.1002/9780470132609.ch35.
- (127) Kaden, L.; Lorenz, B.; Schmidt, K.; Sprinz, H.; Wahren, M. Nitridokomplexe des Technetium(V). *Isotopenpraxis* **1981**, *17*, 174–175. DOI: 10.1080/10256018108544579.
- (128) Baldas, J.; Boas, J. F.; Bonnyman, J.; Williams, G. A. Studies of technetium complexes. Part 6. The preparation, characterisation, and electron spin resonance spectra of salts of tetrachloro- and tetrabromo-nitridotechnetate(VI): crystal structure of tetraphenylarsonium tetrachloronitridotechnetate(VI). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, *11*, 2395. DOI: 10.1039/dt9840002395.
- (129) Abram, U.; Braun, M.; Abram, S.; Kirmse, R.; Voigt, A. [NBu<sub>4</sub>][ReNCI<sub>4</sub>]: Facile synthesis, structure, electron paramagnetic resonance spectroscopy and reactions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *2*, 231–238. DOI: 10.1039/a705881k.
- (130) Kleinpeter, E.; Beyer, L. <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung der behinderten Rotation um die C-N-Bindung in 1,1'-Diäthyl-3-benzoyl-harnstoff-Derivaten. *J. Prakt. Chem.* **1975**, *317*, 938–942. DOI: 10.1002/prac.19753170609.
- (131) Sheldrick, G. M.; SADABS; Universität of Göttingen: Göttingen, Germany, **2014**.
- (132) X-RED32, A X-ray Data Reduction Tool; STOE & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, 2002.
- (133) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- (134) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- (135) Brandenburg, K. Diamond- Crystal and Molecular Structure Visualization, ver. 4.5.1; Crystal impact GbR: Bonn, Germany, **2018**.

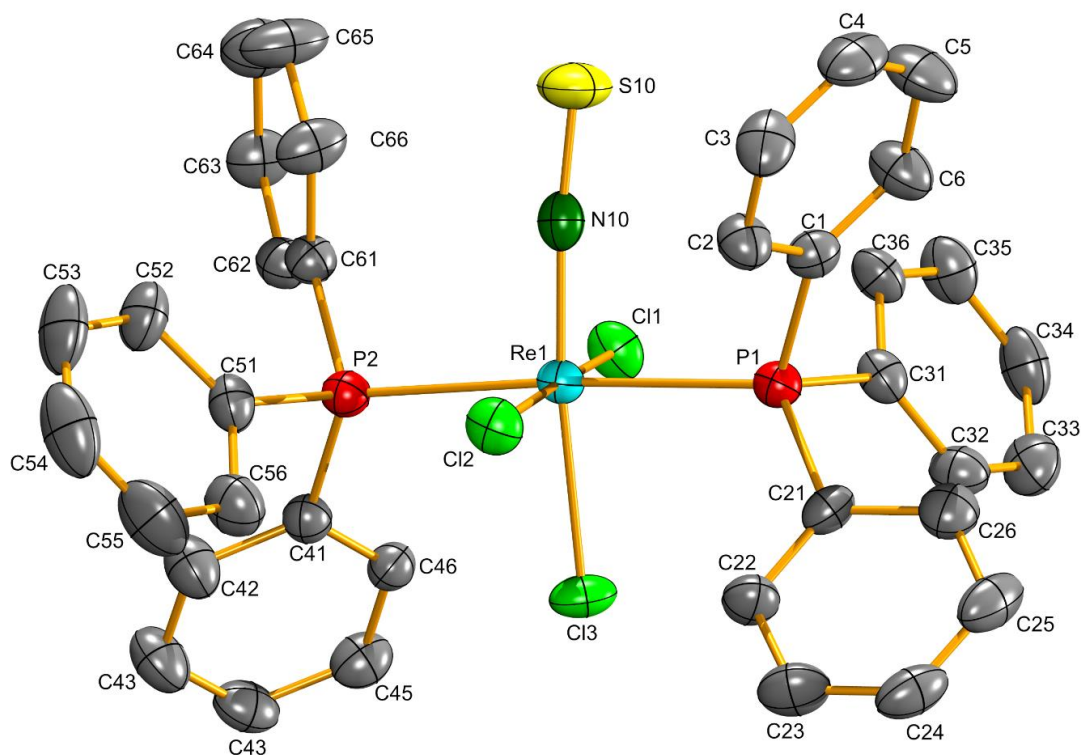
(136) Stoll, S.; Schweiger, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance* **2006**, *178*, 42–55. DOI: 10.1016/j.jmr.2005.08.013.

(137) MATLAB, **2010**. *version 7.10.0 (R2021b)*, Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc.

## 6. Kristallografischer Anhang

Tab.A1: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1a).

Verbindung	[Re(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> NP <sub>2</sub> ReS
Molare Masse	863.16
Messtemperatur [K]	243.0
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	9.6991(7)
b/Å	32.361(2)
c/Å	11.220(1)
α/°	90
β/°	104.600(6)
γ/°	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3408.0(4)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.682
μ/mm <sup>-1</sup>	3.983
F(000)	1700.0
Kristallgröße [mm]	0.25 × 0.14 × 0.02
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Bereich für die Messung [°]	6.536 bis 51.992
Indizes	-11 ≤ h ≤ 11, -39 ≤ k ≤ 39, -12 ≤ l ≤ 13
Aufgenommene Reflexe	18447
Unabhängige Reflexe	6480 [R <sub>int</sub> = 0.0639, R <sub>sigma</sub> = 0.0676]
Daten/Restraints/Parameter	6480/0/397
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	0.937
Finale R Indizes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0369, wR <sub>2</sub> = 0.0709
Finale R Indizes [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0618, wR <sub>2</sub> = 0.0764
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.81/-1.56
Diffraktometer	IPDS II T



**Abb.A1:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

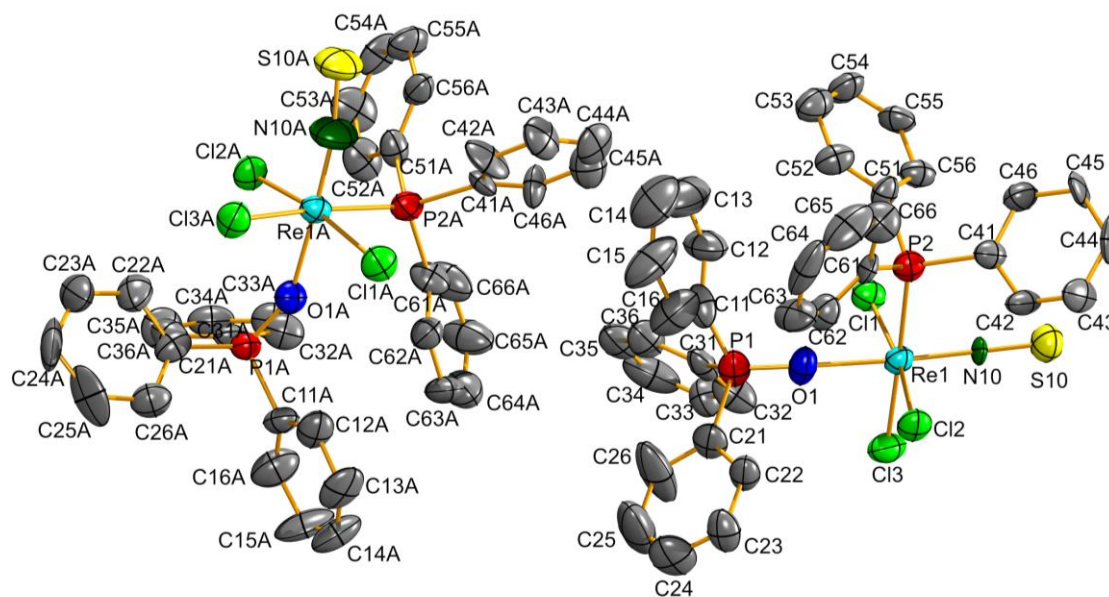
**Alert B:** Die fehlenden Reflexe unterhalb  $\Theta(\text{Min})$  sind ein Resultat der automatischen Datensammlung des IPDS II T.

**Tab.A2:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

<b>Bindungslängen</b>			
Re1-N10	1.795(5)	Re1-Cl3	2.4158(14)
N10-S10	1.518(5)	Re1-P1	2.5396(15)
Re1-Cl1	2.3525(13)	Re1-P2	2.5550(15)
Re1-Cl2	2.3403(14)		
<b>Bindungswinkel</b>			
Re1-N10-S10	174.4(3)	N10-Re1-Cl1	90.44(14)
N10-Re1-Cl3	174.00(16)	N10-Re1-P1	87.65(15)
Cl2-Re1-Cl1	174.76(5)	Cl1-Re1-Cl3	87.11(5)
P1-Re1-P2	175.70(5)	Cl1-Re-P1	94.18(5)

Tab.A3: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(OPPh<sub>3</sub>)]  
(1b).

<b>Verbindung</b>	[Re(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )(OPPh <sub>3</sub> )]
<b>Summenformel</b>	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> NOP <sub>2</sub> ReS
<b>Molare Masse</b>	879.16
<b>Messtemperatur [K]</b>	200
<b>Kristallsystem</b>	Triklin
<b>Raumgruppe</b>	P $\bar{1}$
<b>a/Å</b>	10.325(2)
<b>b/Å</b>	17.924(4)
<b>c/Å</b>	20.175(4)
<b><math>\alpha</math>/°</b>	90.08(3)
<b><math>\beta</math>/°</b>	90.94(3)
<b><math>\gamma</math>/°</b>	94.10(3)
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	3724(1)
<b>Z</b>	4
<b>Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.568
<b><math>\mu</math>/mm<sup>-1</sup></b>	3.649
<b>F(000)</b>	1732.0
<b>Kristallgröße [mm]</b>	0.23 × 0.15 × 0.08
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
<b>2<math>\theta</math> Bereich für die Messung [°]</b>	6.468 bis 58.768
<b>Indizes</b>	-12 ≤ h ≤ 14, -24 ≤ k ≤ 24, -27 ≤ l ≤ 27
<b>Aufgenommene Reflexe</b>	35757
<b>Unabhängige Reflexe</b>	19282 [R <sub>int</sub> = 0.1728, R <sub>sigma</sub> = 0.4746]
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	19282/0/817
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	0.611
<b>Finale R Indizes [<math>I \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0514, wR <sub>2</sub> = 0.0769
<b>Finale R Indizes [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.2479, wR <sub>2</sub> = 0.1133
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.35/-1.67
<b>Diffraktometer</b>	IPDS II T



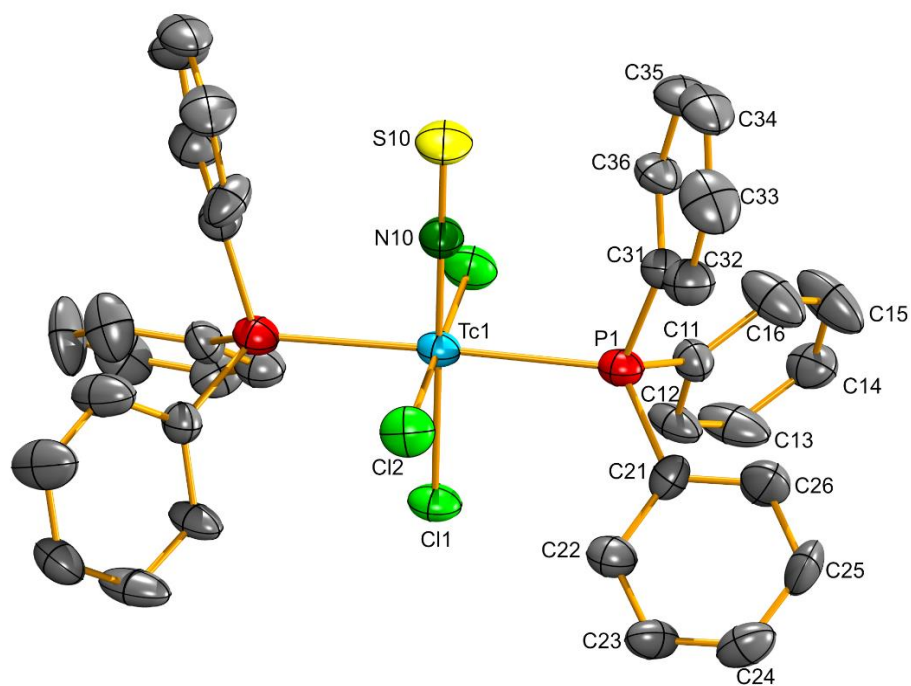
**Abb.A2:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

**Tab.A4:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$ .

<b>Bindungslängen</b>			
Re1-N10	1.775(9)	Re1A-N10A	1.777(13)
N10-S10	1.500(10)	N10A-S10A	1.523(14)
Re1-Cl1	2.331(3)	Re1A-Cl1A	2.335(4)
Re1-Cl2	2.365(3)	Re1A-Cl2A	2.338(3)
Re1-Cl3	2.349(4)	Re1A-Cl3A	2.363(4)
Re1-P2	2.584(4)	Re1A-P2A	2.508(4)
Re1-O1	2.106(9)	Re1A-O1A	2.092(9)
<b>Bindungswinkel</b>			
S10-N10-Re1	178.2(7)	S10A-N10A-Re1A	167.6(11)
N10-Re1-O1	177.1(4)	N10A-Re1A-O1A	177.5(6)
Cl1-Re1-Cl2	171.76(13)	Cl1A-Re1A-Cl2A	169.25(14)
Cl1-Re1-P2	91.38(12)	Cl1A-Re1A-P2A	174.80(13)
Cl3-Re1-P2	177.20(15)	Cl3A-Re1A-P2A	174.80(13)
N10-Re1-Cl2	94.5(3)	N10A-Re1A-Cl2A	93.2(5)
N10-Re1-Cl1	93.7(3)	N10A-Re1A-Cl1A	97.3(5)
N10-Re1-Cl3	94.7(3)	N10A-Re1A-Cl3A	92.6(6)

Tab.A5: Daten und Parameter der Strukturrechnung von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (2a).

Verbindung	$[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{NP}_2\text{STc}$
Molare Masse	774.96
Messtemperatur [K]	200
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
a/Å	24.862(7)
b/Å	9.412(2)
c/Å	16.211(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	117.07(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3378(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.524
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.848
F(000)	1572.0
Kristallgröße [mm]	0.26 × 0.26 × 0.18
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\theta$ Bereich für die Messung [°]	9.86 bis 51.056
Indizes	$-30 \leq h \leq 30, -11 \leq k \leq 9, -19 \leq l \leq 19$
Aufgenommene Reflexe	12111
Unabhängige Reflexe	3141 [ $R_{\text{int}} = 0.2151, R_{\text{sigma}} = 0.1889$ ]
Daten/ Restraints /Parameter	3141/0/201
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	0.882
Finale R Indizes [ $ I  \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0722, wR_2 = 0.1466$
Finale R Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.1466, wR_2 = 0.1712$
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	1.28/-0.92
Diffraktometer	IPDS II T



**Abb.A3:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

**Alert B:** Der  $R_{\text{int}}$ -Wert ist mit 0.215 zu groß. Dies lässt sich auf die niedrige Kristallqualität zurückführen.

**Alert B:** Die fehlenden Reflexe unterhalb  $\Theta(\text{Min})$  sind ein Resultat der automatischen Datensammlung des IPDS II T.

**Tab.A6:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

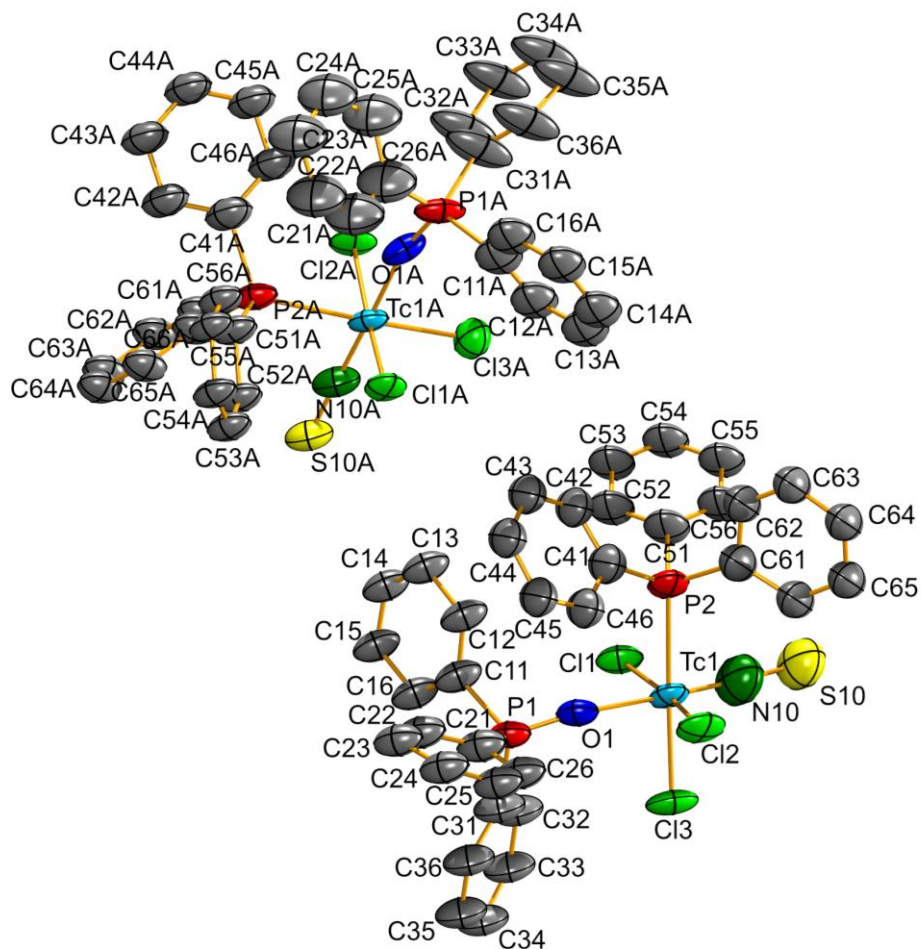
<b>Bindungslängen</b>			
Tc1-N10	1.771(10)	Tc1-Cl1	2.443(3)
N10-S10	1.512(11)	Tc1-Cl2	2.357(2)
Tc1-P1	2.569(2)		
<b>Bindungswinkel</b>			
S10-N10-Tc1	180.0	N10-Tc1-Cl2	90.29(7)
P1-Tc1-P1 <sup>1</sup>	178.23(13)	N10 Tc1-P1	90.88(7)
Cl2-Tc1-Cl2 <sup>1</sup>	179.42(15)	N10-Tc1-Cl1	180.0

<sup>1</sup>1-X,+Y,3/2-Z



Tab.A7: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(OPPh<sub>3</sub>)]  
(2b).

<b>Verbindung</b>	[Tc(NS)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )(OPPh <sub>3</sub> )]
<b>Summenformel</b>	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> NOP <sub>2</sub> STc
<b>Molare Masse</b>	790.96
<b>Messtemperatur [K]</b>	200
<b>Kristallsystem</b>	Triklin
<b>Raumgruppe</b>	P $\bar{1}$
<b>a/Å</b>	10.288(2)
<b>b/Å</b>	17.973(4)
<b>c/Å</b>	20.178(5)
<b><math>\alpha</math>/°</b>	90.11(2)
<b><math>\beta</math>/°</b>	91.01(2)
<b><math>\gamma</math>/°</b>	94.450(2)
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	3719(1)
<b>Z</b>	4
<b>Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.413
<b><math>\mu</math>/mm<sup>-1</sup></b>	0.773
<b>F(000)</b>	1604.0
<b>Kristallgröße [mm]</b>	0.3 × 0.173 × 0.03
<b>Strahlung</b>	Mo K $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
<b>2<math>\theta</math> Bereich für die Messung [°]</b>	6.61 bis 52
<b>Indizes</b>	-12 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 24
<b>Aufgenommene Reflexe</b>	30024
<b>Unabhängige Reflexe</b>	14525 [R <sub>int</sub> = 0.3698, R <sub>sigma</sub> = 0.7771]
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	14525/88/409
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	0.702
<b>Finale R Indizes [<math>I \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	R <sub>1</sub> = 0.1010, wR <sub>2</sub> = 0.1911
<b>Finale R Indizes [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.3946, wR <sub>2</sub> = 0.2885
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	0.96/-0.95
<b>Diffraktometer</b>	IPDS II T



**Abb.A4:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

**Alert A:** Der  $R_{\text{int}}$ -Wert ist mit 0.370 zu groß. Dies lässt sich auf die niedrige Qualität und die schwache Streuwirkung des Kristalls zurückführen.

**Alert A:** Das Verhältnis von beobachteten Reflexen zu unabhängigen Reflexen ist (zu) niedrig. Dies lässt sich auf die niedrige Qualität und die schwache Streuwirkung des Kristalls zurückführen.

**Alert A:** Die Elementarzelle enthält lösungsmittelzugängliche Hohlräume. Dies resultiert aus der Packung des Kristalls. Es befinden sich keine Lösungsmittel in der Elementarzelle.

**Alert B:** Die fehlenden Reflexe unterhalb  $\Theta(\text{Min})$  sind ein Resultat der automatischen Datensammlung des IPDS II T.

**Alert B:** Niedrige Bindungsgenauigkeit der C-C Bindungen. Dies lässt sich auf die niedrige Qualität und die schwache Streuwirkung des Kristalls zurückführen.

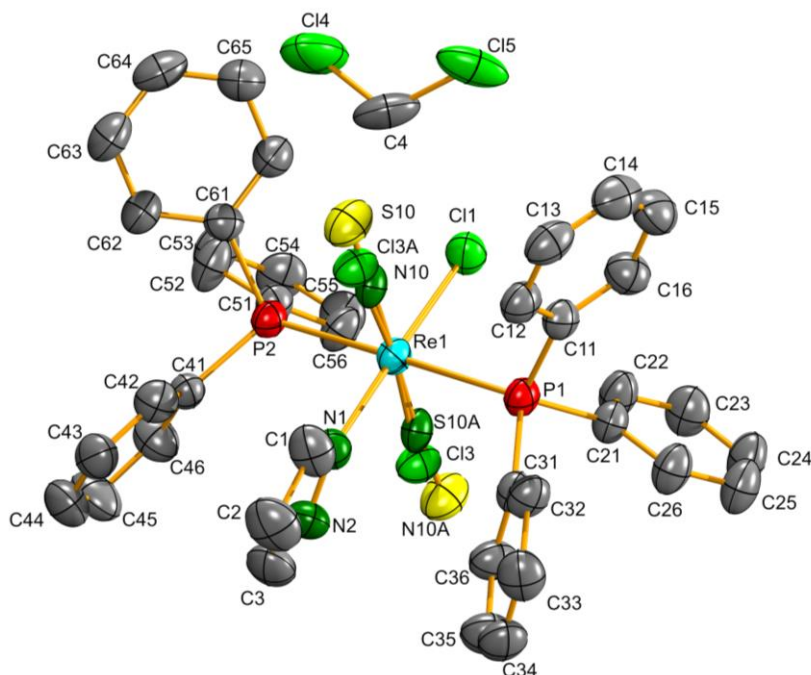
**Tab.A8:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von [Tc(NS)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(OPPh<sub>3</sub>)].

<b>Bindungslängen</b>			
Tc1-N10	1.68(2)	Tc1A-N10A	1.800(19)
S10-N10	1.55(2)	S10A-N10A	1.461(19)
Tc1-Cl1	2.346(6)	Tc1A-Cl1A	2.333(6)
Tc1-Cl2	2.357(6)	Tc1A-Cl2A	2.378(5)
Tc1-Cl3	2.369(6)	Tc1A-Cl3A	2.355(6)
Tc1-P2	2.551(7)	Tc1A-P2A	2.577(6)
Tc1-O1	2.086(14)	Tc1A-O1A	2.129(14)
<b>Bindungswinkel</b>			
S10-N10-Tc1	174.4(19)	S10A-N10A-Tc1A	173.6(14)
N10-Tc1-O1	174.9(10)	N10A-Tc1A-O1A	178.0(8)
Cl1-Tc1-Cl2	170.1(2)	Cl1A-Tc1A-Cl2A	172.9(2)
Cl3-Tc1-P2	175.0(2)	Cl3A-Tc1A-P2A	177.7(2)
N10-Tc1-Cl1	88.8(9)	N10A-Tc1A-Cl1A	95.0(6)
N10-Tc1-P2	89.0(9)	N10A-Tc1A-P2A	88.6(6)
N10-Tc1-Cl2	100.3(9)	N10A-Tc1A-Cl2A	91.9(6)
N10-Tc1-Cl3	91.9(8)	N10A-Tc1A-Cl3A	92.5(6)



**Tab.A9: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NS)Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Pyrazol)] • 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3a).**

<b>Verbindung</b>	Re(NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Pyrazol) • 0.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>Summenformel</b>	C <sub>39.5</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> ReS
<b>Molare Masse</b>	938.25
<b>Messtemperatur [K]</b>	240
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin
<b>Raumgruppe</b>	P2 <sub>1</sub> /n
<b>a/Å</b>	14.3065(8)
<b>b/Å</b>	14.0034(5)
<b>c/Å</b>	19.759(1)
<b>α/°</b>	90
<b>β/°</b>	94.338(4)
<b>γ/°</b>	90
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	3947.2(3)
<b>Z</b>	4
<b>Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.579
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	3.448
<b>F(000)</b>	1860.0
<b>Kristallgröße [mm]</b>	0.3 × 0.147 × 0.06
<b>Strahlung</b>	Mo Kα (λ = 0.71073)
<b>2θ Bereich für die Messung [°]</b>	9.342 bis 52
<b>Indizes</b>	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -24 ≤ l ≤ 23
<b>Aufgenommene Reflexe</b>	23019
<b>Unabhängige Reflexe</b>	7717 [R <sub>int</sub> = 0.0882, R <sub>sigma</sub> = 0.0612]
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	7717/17/473
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.009
<b>Finale R Indizes [I ≥ 2σ (I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0452, wR <sub>2</sub> = 0.1313
<b>Finale R Indizes [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0605, wR <sub>2</sub> = 0.1401
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.81/-1.81
<b>Diffraktometer</b>	IPDS II T



**Abb.A5:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Pyrazol})] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

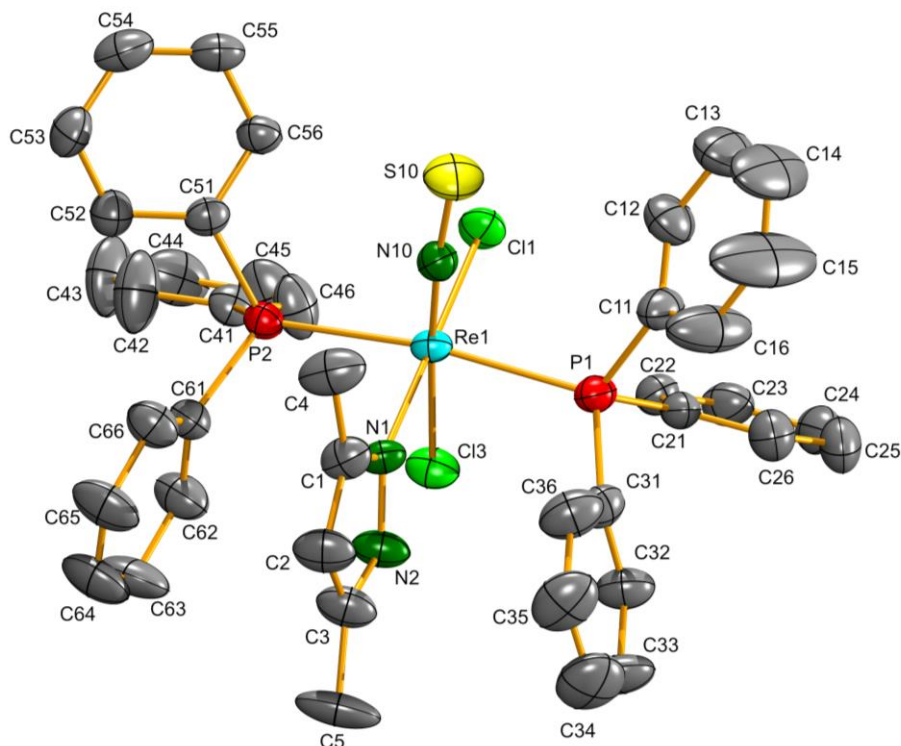
**Alert B:** Die fehlenden Reflexe unterhalb  $\Theta(\text{Min})$  sind ein Resultat der automatischen Datensammlung des IPDS II T.

**Tab.A10:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Pyrazol})] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

<b>Bindungslängen</b>			
S10-N10	1.555(7)	Re1-P2	2.470(2)
Re1-N10	1.739(8)	Re1-N1	2.141(6)
Re1-Cl1	2.437(2)	S10A-N10A	1.532(17)
Re1-Cl3	2.487(4)	Re1-N10A	1.74(2)
Re1-P1	2.476(2)	Re1-Cl3A	2.465(18)
<b>Bindungswinkel</b>			
S10-N10-Re1	178.1(3)	N1-Re1-Cl1	177.30(19)
N10-Re1-Cl3	174.7(2)	N10-Re1-P1	92.82(18)
P2-Re1-P1	176.07(14)	N10-Re1-P2	91.05(18)
N10-Re1-Cl1	92.0(2)	N10-Re1-N1	90.7(2)

Tab.A11: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NS)Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(3,5-Dimethylpyrazol)] (3b).

<b>Verbindung</b>	[Re(NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (3,5-Dimethylpyrazol)]
<b>Summenformel</b>	C <sub>41</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> ReS
<b>Molare Masse</b>	923.84
<b>Messtemperatur [K]</b>	240
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin
<b>Raumgruppe</b>	C2/c
<b>a/Å</b>	31.571(2)
<b>b/Å</b>	15.274(8)
<b>c/Å</b>	20.732(2)
<b>α/°</b>	90
<b>β/°</b>	123.211(9)
<b>γ/°</b>	90
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	8364(1)
<b>Z</b>	8
<b>Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.467
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	3.191
<b>F(000)</b>	3680.0
<b>Kristallgröße [mm]</b>	0.32 × 0.25 × 0.17
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)
<b>2θ Bereich für die Messung [°]</b>	9.504 bis 52.054
<b>Indizes</b>	-38 ≤ h ≤ 38, -18 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25
<b>Aufgenommene Reflexe</b>	24287
<b>Unabhängige Reflexe</b>	8153 [R <sub>int</sub> = 0.0943, R <sub>sigma</sub> = 0.0878]
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	8153/0/453
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	0.896
<b>Finale R Indizes [I&gt;=2σ (I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0376, wR <sub>2</sub> = 0.0869
<b>Finale R Indizes [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0597, wR <sub>2</sub> = 0.0919
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.20/-1.19
<b>Diffraktometer</b>	IPDS II T



**Abb.A6:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Dimethylpyrazol})]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

**Alert A:** Die Elementarzelle enthält lösungsmittelzugängliche Hohlräume. Dies resultiert aus der Packung des Kristalls. Es befinden sich keine Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle.

**Alert B:** Die fehlenden Reflexe unterhalb  $\Theta(\text{Min})$  sind ein Resultat der automatischen Datensammlung des IPDS II T.

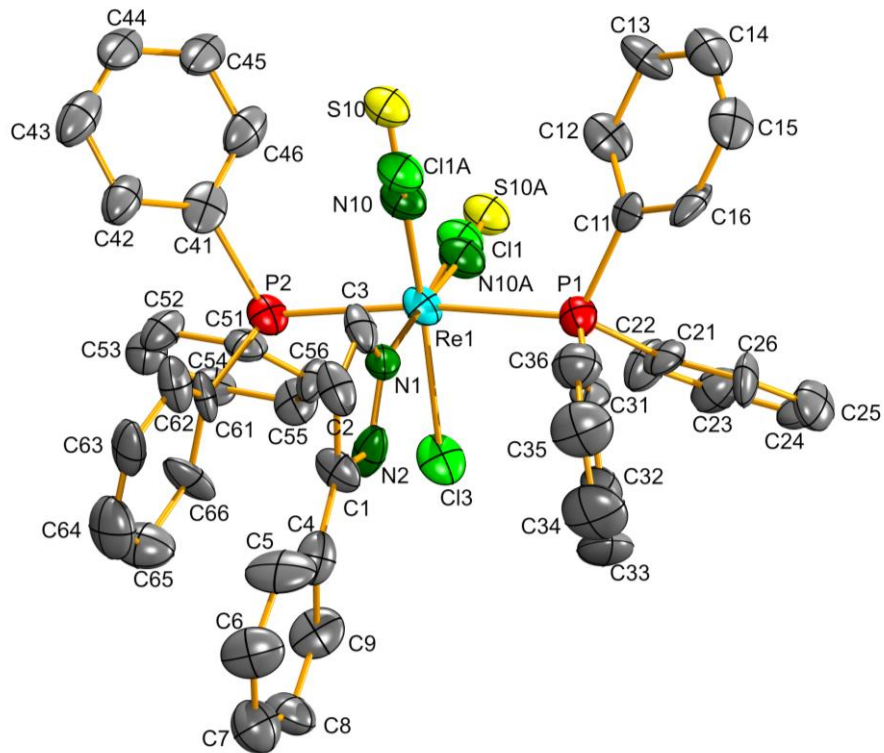
**Tab.A12:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Dimethylpyrazol})]$ .

<b>Bindungslängen</b>			
S10-N10	1.581(5)	Re1-P1	2.4640(16)
Re1-N10	1.735(5)	Re1-P2	2.4955(15)
Re1-Cl1	2.4447(12)	Re1-N1	2.155(4)
Re1-Cl3	2.4676(14)		
<b>Bindungswinkel</b>			
S10-N10-Re1	172.3(3)	N1-Re1-Cl1	175.08(13)
N10-Re1-Cl3	176.76(18)	N10-Re1-P1	91.25(17)
P1-Re1-P2	170.97(5)	N10-Re1-P2	97.60(17)
N10-Re1-Cl1	89.21(15)	N10-Re1-N1	95.47(18)



**Tab.A13: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NS)Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(5-Phenylpyrazol)] (3c).**

<b>Verbindung</b>	[Re(NS)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (5-Phenylpyrazol)]
<b>Summenformel</b>	C <sub>45</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> ReS
<b>Molare Masse</b>	971.88
<b>Messtemperatur [K]</b>	200
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin
<b>Raumgruppe</b>	P2 <sub>1</sub> /n
<b>a/Å</b>	13.931(2)
<b>b/Å</b>	18.490(2)
<b>c/Å</b>	15.755(2)
<b>α/°</b>	90
<b>β/°</b>	96.597(9)
<b>γ/°</b>	90
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	4031.2(8)
<b>Z</b>	4
<b>Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.601
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	3.315
<b>F(000)</b>	1936.0
<b>Kristallgröße [mm]</b>	0.3 × 0.02 × 0.02
<b>Strahlung</b>	Mo Kα (λ = 0.71073)
<b>2θ Bereich für die Messung [°]</b>	6.646 bis 50.996
<b>Indizes</b>	-12 ≤ h ≤ 16, -22 ≤ k ≤ 22, -18 ≤ l ≤ 18
<b>Aufgenommene Reflexe</b>	19926
<b>Unabhängige Reflexe</b>	7425 [R <sub>int</sub> = 0.2081, R <sub>sigma</sub> = 0.3345]
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	7425/40/479
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	0.775
<b>Finale R Indizes [I&gt;=2σ (I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0731, wR <sub>2</sub> = 0.1180
<b>Finale R Indizes [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.2029, wR <sub>2</sub> = 0.1518
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	2.00/-1.28
<b>Diffraktometer</b>	IPDS II T



**Abb.A7:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2(5\text{-Phenylpyrazol})]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

**Alert A:** Der  $R_{\text{int}}$ -Wert ist mit 0.208 zu groß. Dies lässt sich auf die niedrige Qualität und die schwache Streuwirkung des Kristalls zurückführen.

**Alert A:** Das Verhältnis von beobachteten Reflexen zu Einzigartigen Reflexen ist (zu) niedrig. Dies lässt sich auf die niedrige Qualität und die schwache Streuwirkung des Kristalls zurückführen.

**Alert A:** Die Elementarzelle enthält lösungsmittelzugängliche Hohlräume. Dies resultiert aus der Packung des Kristalls. Es befinden sich keine Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle.

**Alert B:** Die fehlenden Reflexe unterhalb  $\Theta(\text{Min})$  sind ein Resultat der automatischen Datensammlung des IPDS II T.

**Alert B:** Niedrige Bindungsgenauigkeit der C-C Bindungen. Dies lässt sich auf die niedrige Qualität und die schwache Streuwirkung des Kristalls zurückführen.

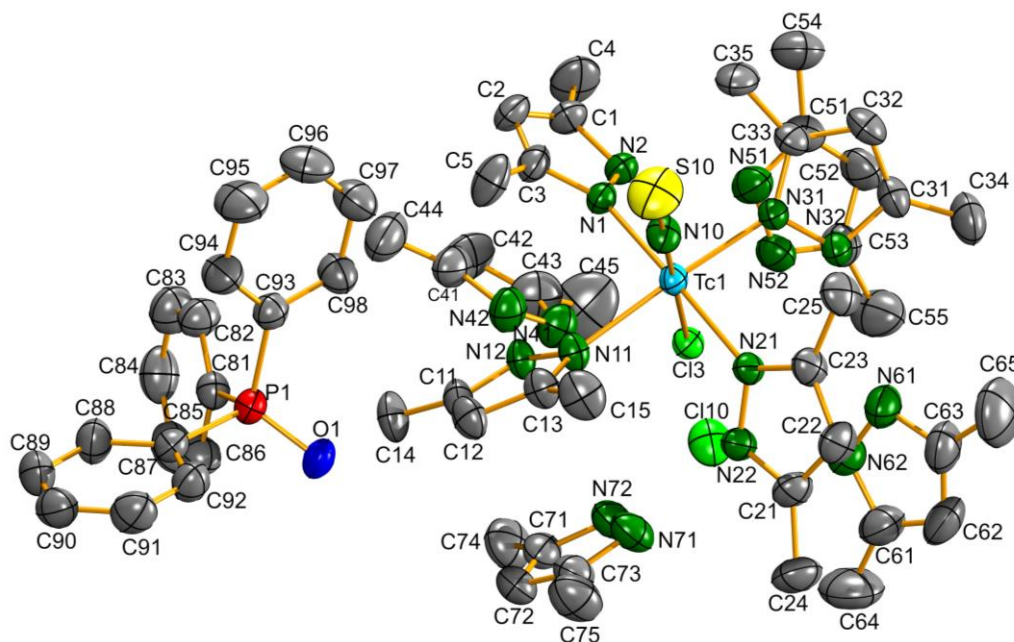
**Tab.A15:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von [Re(NS)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(5-Phenylpyrazol)].

<b>Bindungslängen</b>			
S10-N10	1.58(2)	Re1-P2	2.470(4)
Re1-N10	1.77(2)	Re1-N1	2.184(15)
Re1-Cl1	2.419(8)	S10A-N10A	1.57(2)
Re1-Cl3	2.450(4)	Re1-N10A	1.74(2)
Re1-P1	2.477(4)	Re1-Cl1'	2.341(11)
<b>Bindungswinkel</b>			
S10-N10-Re1	176.4(18)	N10-Re1-N1	88.6(9)
N10-Re1-Cl3	174.1(9)	N10-Re1-P1	95.7(8)
P2-Re1-P1	173.02(15)	N10-Re1-P2	90.9(8)
N10-Re1-Cl1	90.0(9)	N10A-Re1-N1	175.0(14)
N1-Re1-Cl1	177.5(4)	S10A-N10A-Re1	173(3)
N1-Re1-P1	88.0(4)	N2-N1-Re1	124.1(10)



Tab.A16: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NS)Cl(Pyrazol)<sub>4</sub>][Cl(Pyrazol)<sub>4</sub>] · OPh<sub>3</sub> (4).

Verbindung	[Tc(NS)Cl(Pyrazol) <sub>4</sub> ][Cl(Pyrazol) <sub>4</sub> ] · OPh <sub>3</sub>
Summenformel	C <sub>58</sub> H <sub>79</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>17</sub> OPSTc
Molare Masse	1262.31
Messtemperatur [K]	240
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a/Å	13.8262(8)
b/Å	13.8488(8)
c/Å	18.161(1)
$\alpha$ /°	89.534(6)
$\beta$ /°	70.525(5)
$\gamma$ /°	87.403(5)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3275.0(4)
Z	2
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.280
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.409
F(000)	1324.0
Kristallgröße [mm]	0.28 × 0.17 × 0.02
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
2 $\theta$ Bereich für die Messung [°]	6.718 bis 58.478
Indizes	-18 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 24
Aufgenommene Reflexe	37322
Unabhängige Reflexe	17556 [R <sub>int</sub> = 0.0869, R <sub>sigma</sub> = 0.0826]
Daten/Restraints/Parameter	17556/0/730
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	0.929
Finale R Indizes [I ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0512, wR <sub>2</sub> = 0.1314
Finale R Indizes [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0703, wR <sub>2</sub> = 0.1378
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	1.04/-1.75
Diffraktometer	IPDS II T



**Abb.A8:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}(\text{Pyrazol})_4][\text{Cl}(\text{Pyrazol})_4] \cdot \text{OPPh}_3$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

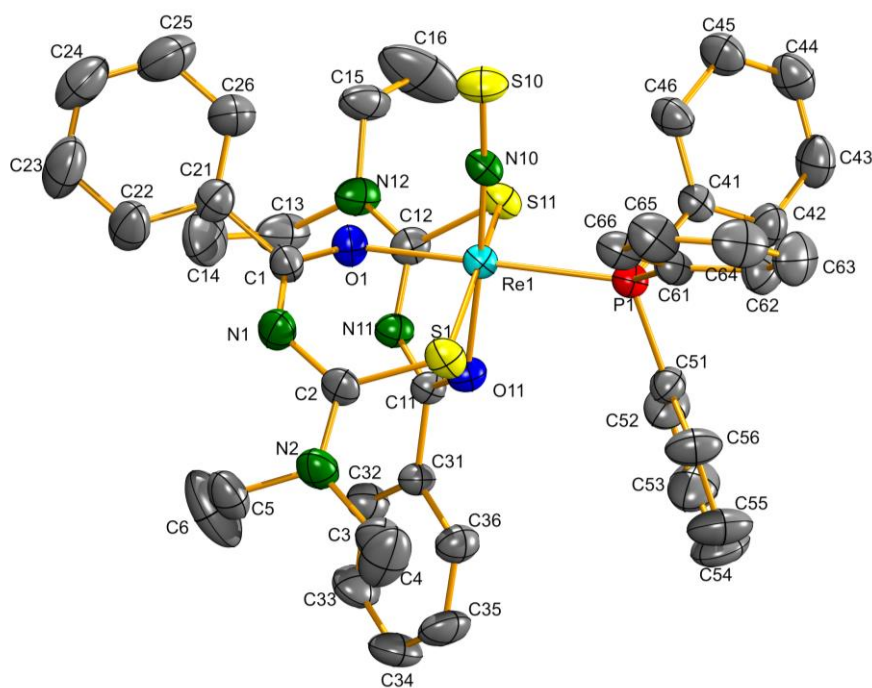
**Alert B:** Die fehlenden Reflexe unterhalb  $\Theta(\text{Min})$  sind ein Resultat der automatischen Datensammlung des IPDS II T.

**Tab.A17:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}(\text{Pyrazol})_4][\text{Cl}(\text{Pyrazol})_4] \cdot \text{OPPh}_3$ .

<b>Bindungslängen</b>			
S10-N10	1.575(2)	Tc1-N11	2.137(2)
Tc1-N10	1.730(2)	Tc1-N21	2.145(2)
Tc1-Cl3	2.4255(6)	Tc1-N31	2.133(2)
Tc1-N1	2.134(2)		
<b>Bindungswinkel</b>			
S10-N10-Tc1	179.53(18)	N1-Tc1-N11	87.84(8)
N10-Tc1-Cl3	179.58(8)	N10-Tc1-N1	94.15(9)
N1-Tc1-N21	171.79(8)	N10-Tc1-N31	94.63(10)
N31-Tc1-N11	169.69(8)	N11-Tc1-N21	91.76(8)

**Tab.A18: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NS)(PPh<sub>3</sub>)(Et<sub>2</sub>bth)] (5).**

<b>Verbindung</b>	[Re(NS)(PPh <sub>3</sub> )(Et <sub>2</sub> bth)]
<b>Summenformel</b>	C <sub>42</sub> H <sub>45</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> PReS <sub>3</sub>
<b>Molare Masse</b>	965.18
<b>Messtemperatur [K]</b>	240
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin
<b>Raumgruppe</b>	P2 <sub>1</sub> /c
<b>a/Å</b>	14.007(3)
<b>b/Å</b>	12.674(3)
<b>c/Å</b>	24.416(5)
<b>α/°</b>	90
<b>β/°</b>	93.15(3)
<b>γ/°</b>	90
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	4328(2)
<b>Z</b>	4
<b>Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.481
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	3.030
<b>F(000)</b>	1944.0
<b>Kristallgröße [mm]</b>	0.5 × 0.27 × 0.02
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)
<b>2θ Bereich für die Messung [°]</b>	6.644 bis 51.998
<b>Indizes</b>	-17 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -30 ≤ l ≤ 30
<b>Aufgenommene Reflexe</b>	25298
<b>Unabhängige Reflexe</b>	8491 [R <sub>int</sub> = 0.0909, R <sub>sigma</sub> = 0.0634]
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	8491/0/567
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.003
<b>Finale R Indizes [I &gt;= 2σ (I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0527, wR <sub>2</sub> = 0.1222
<b>Finale R Indizes [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0621, wR <sub>2</sub> = 0.1265
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.88/-4.36
<b>Diffraktometer</b>	IPDS II T



**Abb.A9:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Re}(\text{NS})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{bth})]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

**Alert A:** Die vermeintliche Restelektronendichte ist eine Folge der starken Absorption des Rheniumatoms.

**Alert B:** Die fehlenden Reflexe unterhalb  $\Theta(\text{Min})$  sind ein Resultat der automatischen Datensammlung des IPDS II T.

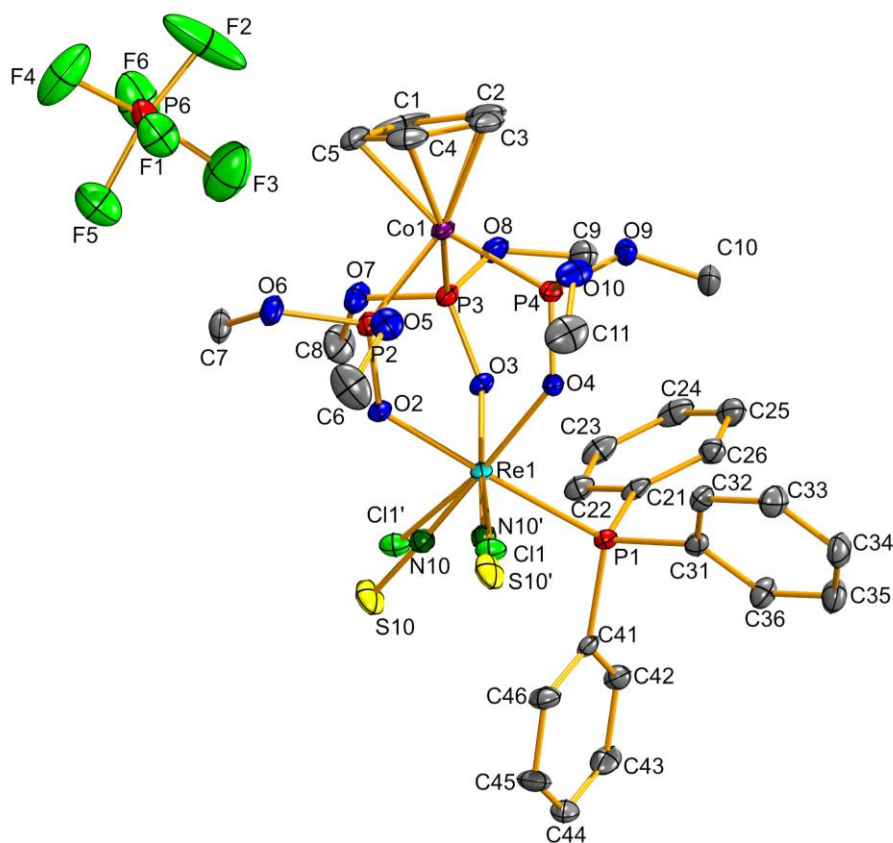
**Tab.A19:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $[\text{Re}(\text{NS})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{bth})]$ .

Bindungslängen			
S10-N10	1.570(5)	S1-C2	1.750(6)
Re1-N10	1.750(4)	S11-C12	1.759(6)
Re1-O1	2.101(4)	O1-C1	1.294(7)
Re1-O11	2.099(4)	O11-C11	1.272(6)
Re1-S1	2.3985(14)	N1-C1	1.300(8)
Re1-S11	2.4367(14)	N1-C2	1.357(8)
Re1-P1	2.3625(14)	N11-C11	1.321(6)
Bindungswinkel			
S10-N10-Re1	176.6(3)	N10-Re1-O1	93.14(19)
N10-Re1-O11	176.24(17)	N10-Re1-S1	97.29(14)
O1-Re1-P1	172.74(11)	N10-Re1-P1	91.04(15)
S1-Re1-S11	162.48(6)	N10-Re1-S11	99.57(14)



Tab.A20: Daten und Parameter der Strukturrechnung von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{PF}_6$  (6a).

<b>Verbindung</b>	$[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{PF}_6$
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{ClCoF}_6\text{NO}_9\text{P}_5\text{ReS}$
<b>Molare Masse</b>	1126.09
<b>Messtemperatur [K]</b>	100
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$\text{P2}_1/\text{c}$
<b>a/Å</b>	9.318(1)
<b>b/Å</b>	23.024(3)
<b>c/Å</b>	18.644(5)
<b><math>\alpha/^\circ</math></b>	90
<b><math>\beta/^\circ</math></b>	92.946(8)
<b><math>\gamma/^\circ</math></b>	90
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	3995(1)
<b>Z</b>	4
<b>Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.872
<b><math>\mu/\text{mm}^{-1}</math></b>	3.840
<b>F(000)</b>	2220.0
<b>Kristallgröße [mm]</b>	0.38 × 0.08 × 0.03
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
<b>2<math>\theta</math> Bereich für die Messung [°]</b>	4.16 bis 53.446
<b>Indizes</b>	$-11 \leq h \leq 11, -29 \leq k \leq 28, -23 \leq l \leq 23$
<b>Aufgenommene Reflexe</b>	88184
<b>Unabhängige Reflexe</b>	8474 [ $R_{\text{int}} = 0.0757, R_{\text{sigma}} = 0.0333$ ]
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	8474/4/503
<b>Goodness-of-fit von <math>F^2</math></b>	1.139
<b>Finale R Indizes [<math>I \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0384, wR_2 = 0.0831$
<b>Finale R Indizes [alle Daten]</b>	$R_1 = 0.0425, wR_2 = 0.0849$
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.66/-2.18
<b>Diffraktometer</b>	IPDS II T



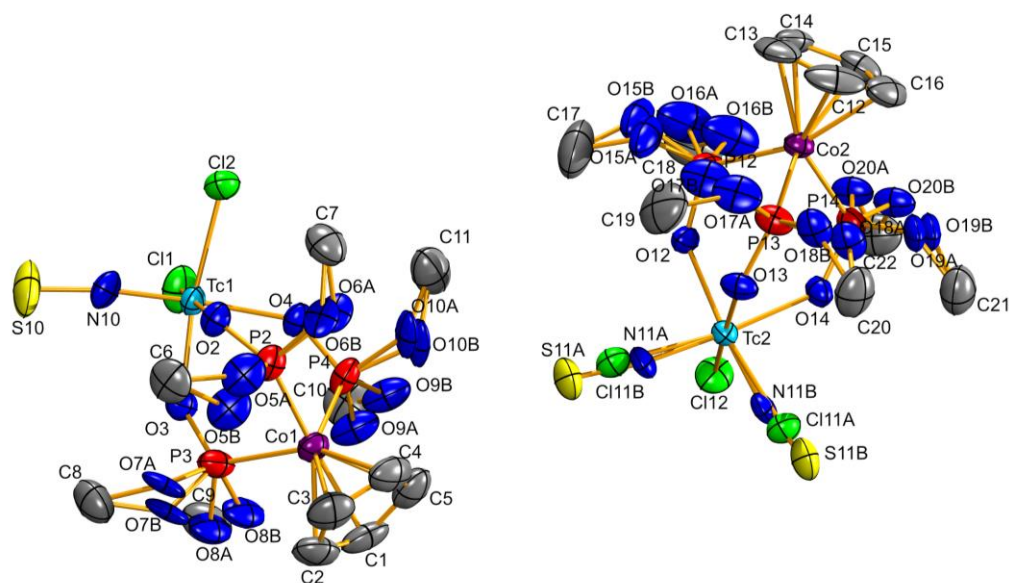
**Abb.A10:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{PF}_6$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

**Tab.A21:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{PF}_6$ .

<b>Bindungslängen</b>					
S10-N10	1.554(5)	Re1-Cl1'	2.351(15)		
Re1-N10	1.752(5)	Re1-P1	2.4745(12)		
S10'-N10'	1.529(18)	Re1-O2	2.072(3)		
Re1-N10'	1.698(18)	Re1-O3	2.032(3)		
Re1-Cl1	2.3374(13)	Re1-O4	2.083(3)		
<b>Bindungswinkel</b>					
S10	N10	Re1	175.4(3)	Cl1-Re1-P1	90.33(4)
S10'	N10'	Re1	163(4)	O3-Re1-Cl1	168.02(9)
N10	Re1	O4	176.05(17)	O2-Re1-P1	178.00(9)
N10	Re1	Cl1	97.37(15)	O3-Re1-O2	86.00(13)
N10	Re1	P1	88.18(14)	O2-Re1-Cl1	90.35(10)

Tab.A22: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NS)Cl<sub>2</sub>(L<sup>OMe</sup>)] (7b).

Verbindung	[[Tc(NS)Cl <sub>2</sub> (L <sup>OMe</sup> )]
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> CoNO <sub>9</sub> P <sub>3</sub> STc
Molare Masse	666.10
Messtemperatur [K]	240.0
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a/Å	8.866(1)
b/Å	15.762(3)
c/Å	17.118(3)
$\alpha$ /°	83.92(2)
$\beta$ /°	77.98(1)
$\gamma$ /°	88.93(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2326.6(8)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.902
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	1.874
F(000)	1332.0
Kristallgröße [mm]	0.2 × 0.18 × 0.07
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
2 $\theta$ Bereich für die Messung [°]	6.758 bis 49.996
Indizes	-10 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20
Aufgenommene Reflexe	17726
Unabhängige Reflexe	8152 [R <sub>int</sub> = 0.1083, R <sub>sigma</sub> = 0.1392]
Daten/Restraints/Parameter	8152/36/570
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	0.908
Finale R Indizes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0594, wR <sub>2</sub> = 0.1105
Finale R Indizes [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.1180, wR <sub>2</sub> = 0.1275
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.80/-0.95
Diffraktometer	IPDS II T



**Abb.A11:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

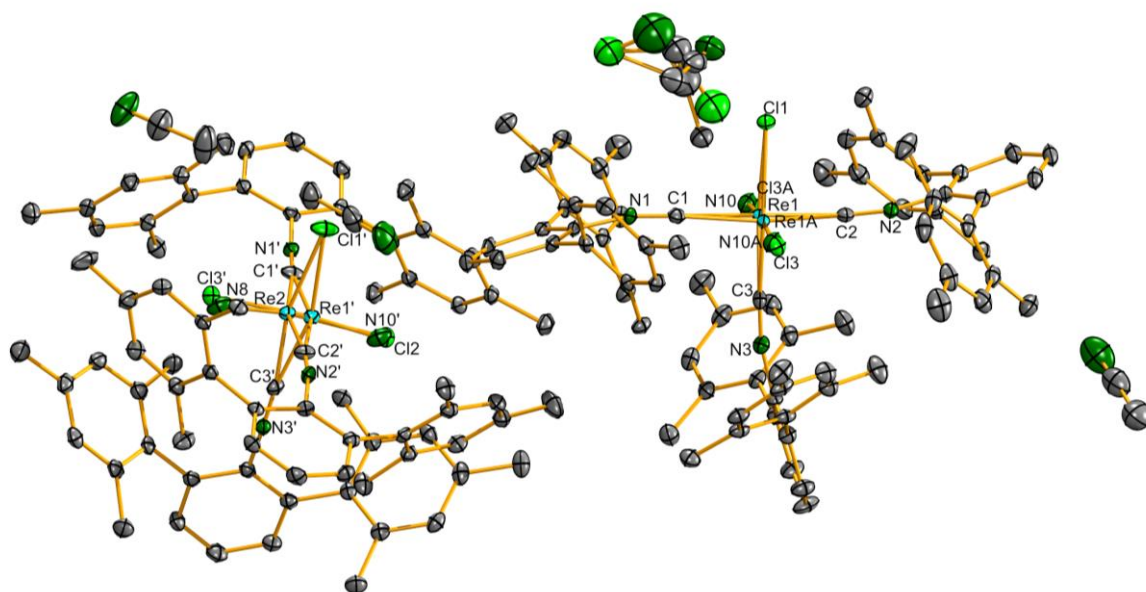
**Alert B:** Die fehlenden Reflexe unterhalb Theta(Min) sind ein Resultat der automatischen Datensammlung des IPDS II T.

**Tab.A23:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$ .

<b>Bindungslängen</b>			
S10-N10	1.541(7)	Tc1-Cl1	2.339(3)
S11A-N11A	1.535(10)	Tc1-Cl2	2.343(2)
S11B-N11B	1.54(2)	Tc1-O3	2.048(6)
Tc1-N10	1.731(7)	Tc1-O2	2.060(6)
Tc2-N11A	1.747(10)	Tc1-O4	2.096(5)
Tc2-N11B	1.72(2)		
<b>Bindungswinkel</b>			
S10-N10-Tc1	171.7(6)	N10-Tc1-Cl1	91.4(3)
S11A-N11A-Tc2	172.0(8)	N10-Tc1-O3	91.7(3)
S11B-N11B-Tc2	158(3)	N10-Tc1-O2	95.5(3)
N10-Tc1-O4	176.5(3)	N10-Tc1-Cl2	95.8(3)
O2-Tc1-Cl2	172.14(17)	O2-Tc1-Cl2	89.59(18)
O3-Tc1-Cl2	171.66(17)	Cl1-Tc1-Cl2	93.41(11)

Tab.A24: Daten und Parameter der Strukturrechnung von  $[\text{ReNCI}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}_2})_3] \cdot 2.25 \text{ MeCN} \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$  (8a).

Verbindung	$[\text{ReNCI}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}_2})_3] \cdot 2.25 \text{ MeCN} \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$
Summenformel	$\text{C}_{79.75}\text{H}_{82.25}\text{Cl}_{2.5}\text{N}_{6.25}\text{Re}$
Molare Masse	1403.09
Messtemperatur [K]	100
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a/Å	14.130(8)
b/Å	23.69(2)
c/Å	23.76(2)
$\alpha/^\circ$	106.23(3)
$\beta/^\circ$	103.51(2)
$\gamma/^\circ$	105.31(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6949(9)
Z	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.341
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.893
F(000)	2888.0
Kristallgröße [mm]	0.52 × 0.09 × 0.05
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\theta$ Bereich für die Messung [°]	4.016 bis 54.34
Indizes	$-18 \leq h \leq 17, -30 \leq k \leq 30, -30 \leq l \leq 30$
Aufgenommene Reflexe	289975
Unabhängige Reflexe	30784 [ $R_{\text{int}} = 0.0549, R_{\text{sigma}} = 0.0257$ ]
Daten/Restraints/Parameter	30784/3/1680
Goodness-of-fit von $F^2$	1.202
Finale R Indizes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0397, wR_2 = 0.0762$
Finale R Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0440, wR_2 = 0.0775$
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	1.27/-1.22
Diffraktometer	IPDS II T



**Abb.A12:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{ReNCI}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3] \cdot 2.25 \text{ MeCN} \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

**Alert B:** Die fehlenden Reflexe unterhalb  $\Theta(\text{Min})$  sind ein Resultat der automatischen Datensammlung des IPDS II T.

**Tab.A25a:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von  $[\text{ReNCI}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3] \cdot 2.25 \text{ MeCN} \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ .

Bindungslängen			
N10-Re1	1.667(13)	Re2-N8	1.677(9)
N10A-Re1A	1.674(11)	N10'-Re1'	1.76(2)
Cl1-Re1	2.4359(16)	C1'-Re1'	2.107(3)
Cl1-Re1A	2.4408(15)	C1'-Re2	2.105(3)
Cl3-Re1	2.533(5)	C2'-Re1'	2.111(3)
C1-Re1	2.088(3)	C2'-Re2	2.094(3)
C1-Re1A	2.115(3)	Cl3'-Re1'	2.522(5)
C2-Re1	2.113(3)	C3'-Re1'	2.088(3)
C2-Re1A	2.099(3)	C3'-Re2	2.044(3)
C3-Re1	2.071(3)	N1'-C1'	1.134(4)
C3-Re1A	2.049(3)	N2'-C2'	1.138(3)
N1-C1	1.142(4)	N3'-C3'	1.145(3)
C2-N2	1.140(4)		

**Tab.A25b:** Ausgewählte Bindungswinkel [°] von  $[\text{ReNCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3] \cdot 2.25 \text{ MeCN} \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ .

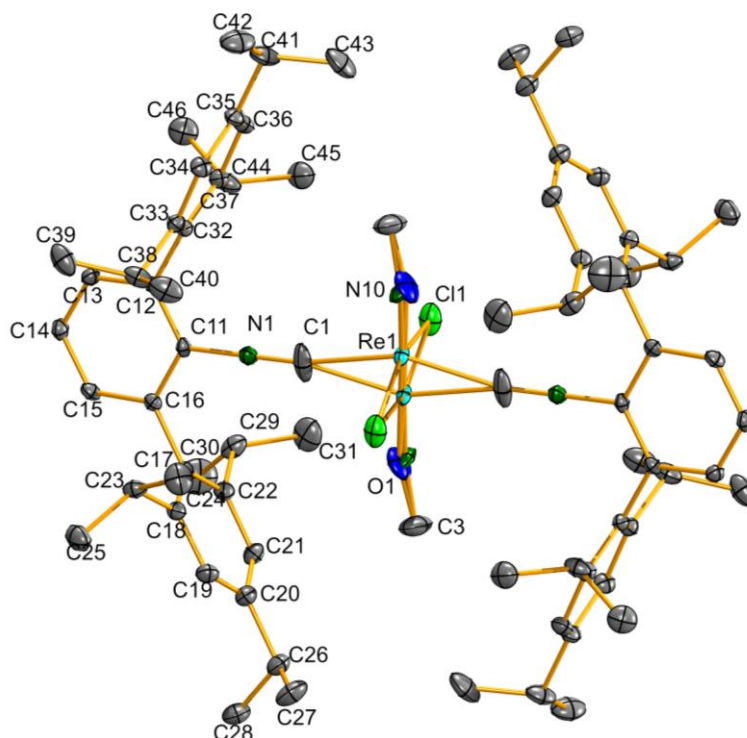
<b>Bindungswinkel</b>			
N10-Re1-Cl3	172.5(4)	C1-N1-C11	167.0(3)
N10-Re1-Cl1	101.1(4)	C2-Re1-Cl1	86.70(9)
N10-Re1-C1	97.0(4)	C2-Re1-Cl3	82.48(12)
N10-Re1-C2	96.8(4)	C3-Re1-C2	89.03(11)
N10-Re1-C3	94.5(4)	C3-Re1-C1	91.84(11)
N1-C1-Re1	170.3(2)	C3-Re1-Cl3	78.05(12)
N2-C2-Re1	169.6(3)	C1-Re1-C2	166.04(13)
N3-C3-Re1	171.1(2)	Cl1-Re1-Cl3	86.28(11)
C3-Re1-Cl1	164.17(10)	C1-Re1-Cl3	84.07(12)





Tab.A26: Daten und Parameter der Strukturrechnung von  $\text{ReNCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2(\text{MeOH})$  (8b).

<b>Verbindung</b>	$[\text{ReNCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2(\text{MeOH})]$
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{75}\text{H}_{98}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{ORe}$
<b>Molare Masse</b>	1314.66
<b>Messtemperatur [K]</b>	100
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/c$
<b>a/Å</b>	12.7497(8)
<b>b/Å</b>	17.1403(9)
<b>c/Å</b>	16.8730(8)
<b><math>\alpha/^\circ</math></b>	90
<b><math>\beta/^\circ</math></b>	106.881(2)
<b><math>\gamma/^\circ</math></b>	90
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	3528.4(3)
<b>Z</b>	2
<b>Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.237
<b><math>\mu/\text{mm}^{-1}</math></b>	1.841
<b>F(000)</b>	1372.0
<b>Kristallgröße [mm]</b>	0.25 × 0.25 × 0.25
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
<b>2<math>\theta</math> Bereich für die Messung [°]</b>	4.098 bis 54.25
<b>Indizes</b>	$-16 \leq h \leq 16, -21 \leq k \leq 21, -21 \leq l \leq 21$
<b>Aufgenommene Reflexe</b>	83196
<b>Unabhängige Reflexe</b>	7794 [ $R_{\text{int}} = 0.0484, R_{\text{sigma}} = 0.0212$ ]
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	7794/0/399
<b>Goodness-of-fit von <math>F^2</math></b>	1.085
<b>Finale R Indizes [<math> I  \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0272, wR_2 = 0.0602$
<b>Finale R Indizes [alle Daten]</b>	$R_1 = 0.0311, wR_2 = 0.0620$
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	0.49/-0.76
<b>Diffraktometer</b>	Bruker D8 Venture



**Abb.A13:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{ReCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2(\text{MeOH})]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

**Tab.27:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von  $[\text{ReCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2(\text{MeOH})]$ .

**Bindungslängen**

Re1-N10	1.519(15)	Re1-C1 <sup>1</sup>	2.131(2)
Re1-Cl1	2.3632(5)	Re1-O1	2.528(15)
Cl1-Re1 <sup>1</sup>	2.4262(5)	O1-C3	1.316(16)
Re1-C1	2.098(2)	N1-C1	1.141(3)

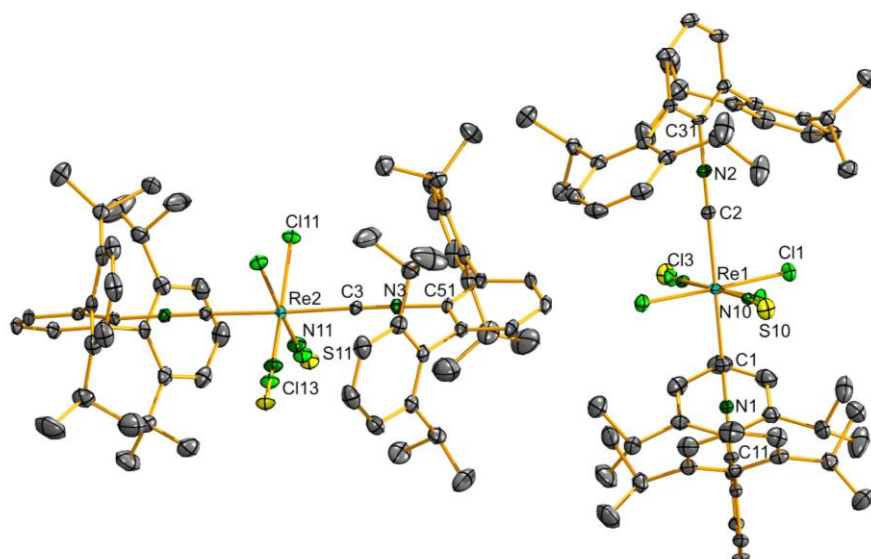
**Bindungswinkel**

N10-Re1-O1	177.6(13)	N10-Re1-C1	102.8(7)
C1-Re1-C1 <sup>1</sup>	154.42(3)	Cl1-Re1-O1	80.0(4)
Cl1-Re1-Cl1 <sup>1</sup>	157.493(8)	N10-Re1-C1 <sup>1</sup>	102.8(7)
N10-Re1-Cl1	98.3(8)	C1-Re1-Cl1	89.76(6)

<sup>1</sup>2-X,-Y,2-Z

Tab.A28: Daten und Parameter der Strukturrechnung von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$   
(8a).

<b>Verbindung</b>	$[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{ReS}$
<b>Molare Masse</b>	1185.85
<b>Messtemperatur [K]</b>	100.0
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin
<b>Raumgruppe</b>	C2/c
<b>a/Å</b>	24.216(2)
<b>b/Å</b>	24.142(2)
<b>c/Å</b>	20.943(2)
<b><math>\alpha/^\circ</math></b>	90
<b><math>\beta/^\circ</math></b>	108.356(3)
<b><math>\gamma/^\circ</math></b>	90
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	11621(2)
<b>Z</b>	8
<b>Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.356
<b><math>\mu/\text{mm}^{-1}</math></b>	2.305
<b>F(000)</b>	4872.0
<b>Kristallgröße [mm]</b>	0.2 × 0.18 × 0.15
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
<b>2<math>\theta</math> Bereich für die Messung [°]</b>	4.268 bis 54.998
<b>Indizes</b>	$-31 \leq h \leq 31, -31 \leq k \leq 31, -27 \leq l \leq 27$
<b>Aufgenommene Reflexe</b>	112467
<b>Unabhängige Reflexe</b>	13316 [ $R_{\text{int}} = 0.0498, R_{\text{sigma}} = 0.0258$ ]
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	13316/0/667
<b>Goodness-of-fit von <math>F^2</math></b>	1.056
<b>Finale R Indizes [<math> I  \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0270, wR_2 = 0.0587$
<b>Finale R Indizes [alle Daten]</b>	$R_1 = 0.0320, wR_2 = 0.0608$
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.61/-1.54
<b>Diffraktometer</b>	Bruker D8 Venture



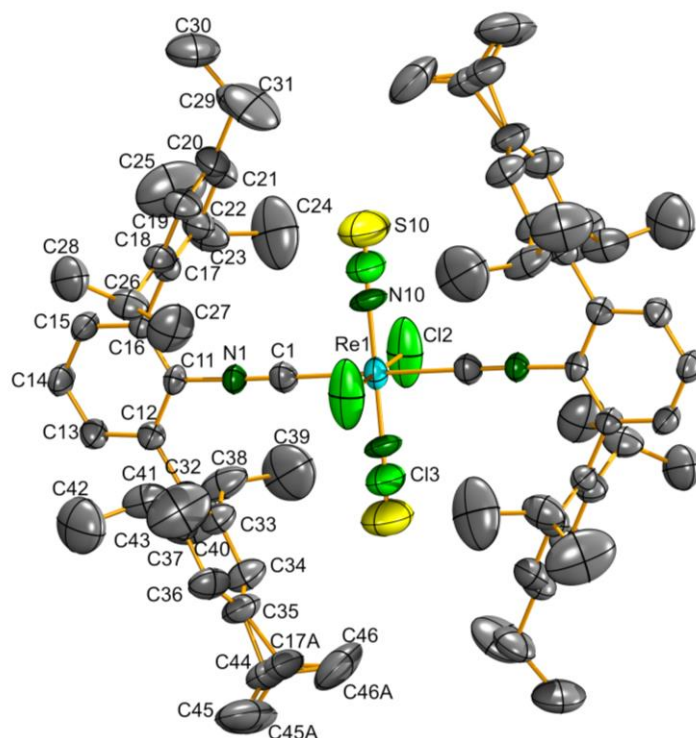
**Abb.A14:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

**Tab.A29:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$ .

<b>Bindungslängen</b>			
S10-N10	1.521(8)	Re2-Cl11	2.3769(6)
S11-N11	1.532(5)	Re1-C1	2.096(3)
Re1-N10	1.872(8)	Re1-C2	2.104(3)
Re2-N11	1.811(5)	Re2-C3	2.100(2)
Re1-Cl1	2.3418(6)	N1-C1	1.154(4)
Re1-Cl3	2.3289(19)	N2-C2	1.144(4)
Re2-Cl13	2.3188(13)	N3-C3	1.145(3)
<b>Bindungswinkel</b>			
S10-N10-Re1	169.5(7)	N10-Re1-C1	88.9(3)
S11-N11-Re2	168.2(4)	N10-Re1-C2	91.1(3)
C1-Re1-C2	180.0	C1-Re1-Cl3	90.74(8)
Cl11-Re1-Cl1	178.43(3)	C1-Re1-Cl1	90.788(15)
N10-Re1-Cl1	86.2(3)	N11-Re2-C3	91.97(19)

Tab.A30: Daten und Parameter der Strukturrechnung von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$  (10c).

<b>Verbindung</b>	$[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{74}\text{H}_{98}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{ReS}$
<b>Molare Masse</b>	1354.16
<b>Messtemperatur [K]</b>	200.0
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/c$
<b>a/Å</b>	12.876(3)
<b>b/Å</b>	17.444(4)
<b>c/Å</b>	17.198(3)
<b><math>\alpha/^\circ</math></b>	90
<b><math>\beta/^\circ</math></b>	106.53(3)
<b><math>\gamma/^\circ</math></b>	90
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	3703(1)
<b>Z</b>	2
<b>Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.214
<b><math>\mu/\text{mm}^{-1}</math></b>	1.817
<b>F(000)</b>	1410.0
<b>Kristallgröße [mm]</b>	0.42 × 0.23 × 0.06
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
<b>2<math>\theta</math> Bereich für die Messung [°]</b>	6.592 bis 51.998
<b>Indizes</b>	$-15 \leq h \leq 15, -21 \leq k \leq 21, -21 \leq l \leq 21$
<b>Aufgenommene Reflexe</b>	21503
<b>Unabhängige Reflexe</b>	7259 [ $R_{\text{int}} = 0.0546, R_{\text{sigma}} = 0.0544$ ]
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	7259/60/402
<b>Goodness-of-fit von <math>F^2</math></b>	0.938
<b>Finale R Indizes [<math> I  \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0351, wR_2 = 0.0704$
<b>Finale R Indizes [alle Daten]</b>	$R_1 = 0.0700, wR_2 = 0.0795$
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	0.68/-0.99
<b>Diffraktometer</b>	IPDS II T



**Abb.A15:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp}2})]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

**Alert B:** Die hohen  $U_{eq}$ -Werte für Re1 und C23 entstehen aufgrund der großen Freiheitsgrade. Das Phänomen lässt sich am besten mit einer Oszillation der Ellipsoide beschreiben.

Auch die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Moleküls haben zeigen starke thermische Vibrationen.

**Alert B:** Die fehlenden Reflexe unterhalb  $\Theta(\text{Min})$  sind ein Resultat der automatischen Datensammlung des IPDS II T.

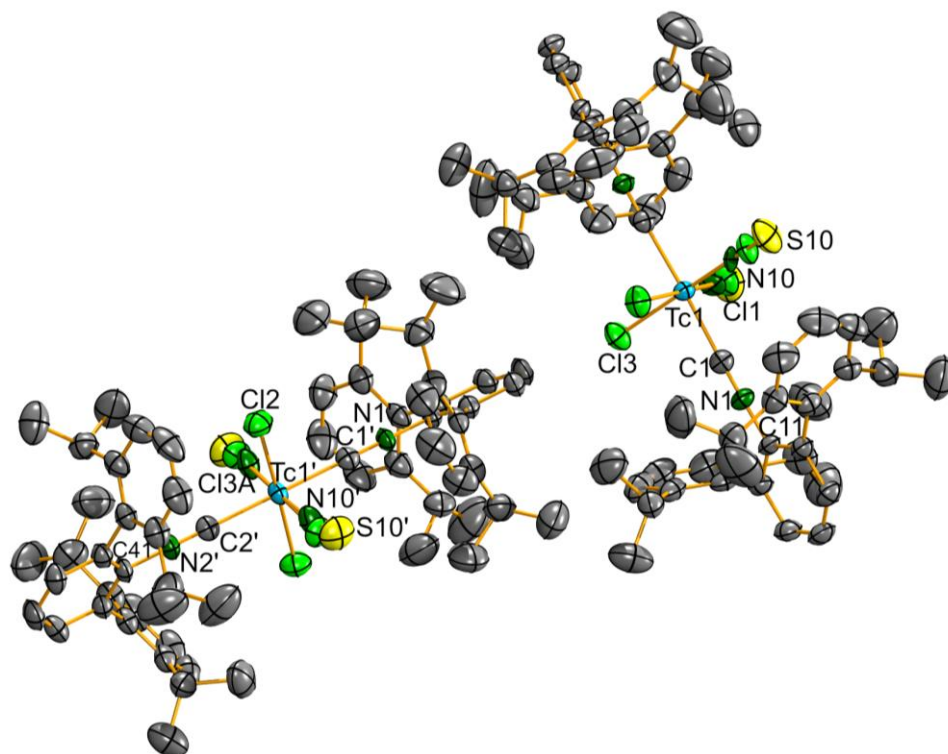
**Tab.A31:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp}2})]$ .

<b>Bindungslängen</b>			
S10-N10	1.583(10)	Re1-Cl3	2.370(5)
Re1-N10	1.647(10)	Re1-C1	2.113(4)
Re1-Cl2	2.3238(13)	N1-C1	1.126(4)
<b>Bindungswinkel</b>			
S10-N10-Re1	176.6(11)	C1-Re1-C1 <sup>1</sup>	180.0
N10-Re1-Cl3	177.3(6)	N10-Re1-Cl2	87.9(5)
Cl2 <sup>1</sup> -Re1-Cl2	180.0	N10-Re1-C1	89.4(4)
Cl2-Re1-Cl3	89.40(15)	N1-C1-Re1	179.0(3)

<sup>1</sup>-X,1-Y,1-Z

Tab.A32: Daten und Parameter der Strukturrechnung von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$  (11b).

<b>Verbindung</b>	$[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp}2})_2]$
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{STc}$
<b>Molare Masse</b>	1097.65
<b>Messtemperatur [K]</b>	200
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin
<b>Raumgruppe</b>	C2/c
<b>a/Å</b>	24.388(1)
<b>b/Å</b>	24.395(1)
<b>c/Å</b>	21.186(1)
<b><math>\alpha/^\circ</math></b>	90
<b><math>\beta/^\circ</math></b>	108.191(5)
<b><math>\gamma/^\circ</math></b>	90
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	11974(1)
<b>Z</b>	8
<b>Berechnete Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.218
<b><math>\mu/\text{mm}^{-1}</math></b>	0.448
<b>F(000)</b>	4616.0
<b>Kristallgröße [mm]</b>	0.2 × 0.2 × 0.08
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
<b>2<math>\theta</math> Bereich für die Messung [°]</b>	9.526 bis 52
<b>Indizes</b>	$-30 \leq h \leq 29, -30 \leq k \leq 28, -26 \leq l \leq 26$
<b>Aufgenommene Reflexe</b>	47970
<b>Unabhängige Reflexe</b>	11695 [ $R_{\text{int}} = 0.0974, R_{\text{sigma}} = 0.0796$ ]
<b>Daten/Restraints/Parameter</b>	11695/0/679
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	0.931
<b>Finale R Indizes [<math> I  \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0469, wR_2 = 0.0798$
<b>Finale R Indizes [alle Daten]</b>	$R_1 = 0.0977, wR_2 = 0.0920$
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	0.28/-0.56
<b>Diffraktometer</b>	IPDS II T



**Abb.A16:** Ellipsoiddarstellung von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

**Alert A:** Die fehlenden Reflexe unterhalb  $\Theta(\text{Min})$  sind ein Resultat der automatischen Datensammlung des IPDS II T.

**Tab.A33:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})]$ .

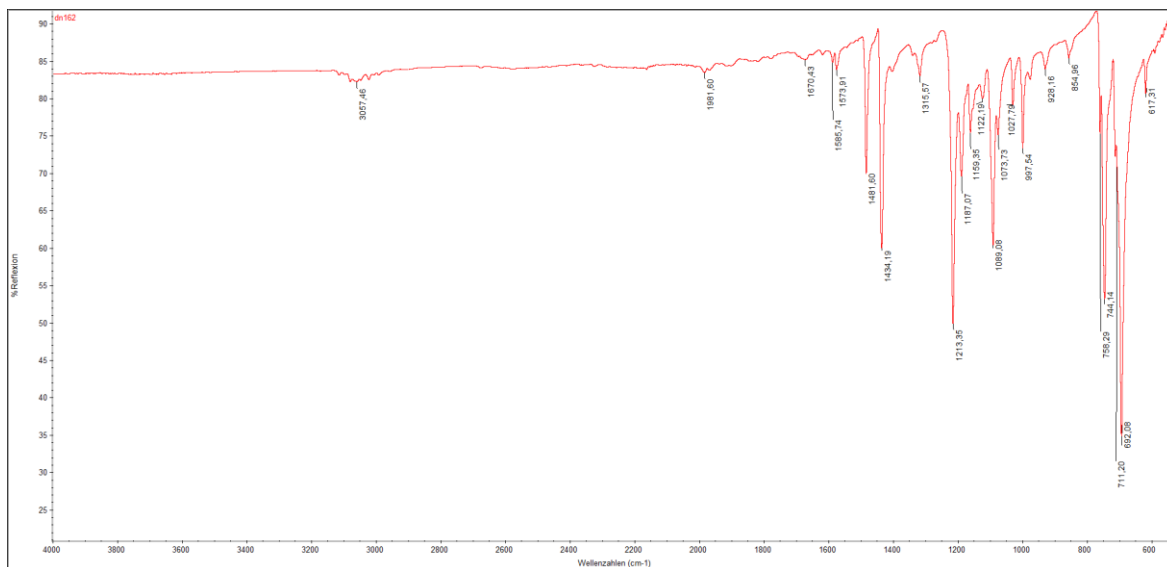
Bindungslängen							
S10	N10	1.551(9)	Tc1'	Cl3A1	2.306(2)		
S10'	N10'	1.557(10)	Tc1	C1	2.116(3)		
Tc1	N10	1.776(9)	Tc1'	C1'	2.110(4)		
Tc1'	N10'	1.810(9)	N1	C1	1.133(3)		
Tc1	Cl1	2.293(3)	N1'	C1'	1.153(5)		
Tc1'	Cl2'	2.3313(9)	Tc1'	C2'	2.129(4)		
Tc1	Cl3	2.3686(9)	N2'	C2'	1.135(5)		
Bindungswinkel							
S10	N10	Tc1	170.1(9)	N10	Tc1	C1	91.4(4)
S10'	N10'	Tc1'	167.3(10)	N10	Tc1	Cl31	85.8(4)
N10	Tc1	Cl3	173.7(4)	C1	Tc1	Cl3	89.77(8)
Cl1	Tc1	Cl3	177.53(11)	C2'	Tc1'	Cl2'	89.16(3)
C1'	Tc1	C1	177.73(17)	C1'	Tc1'	C2'	180.0

<sup>1</sup>1-X,+Y,3/2-Z

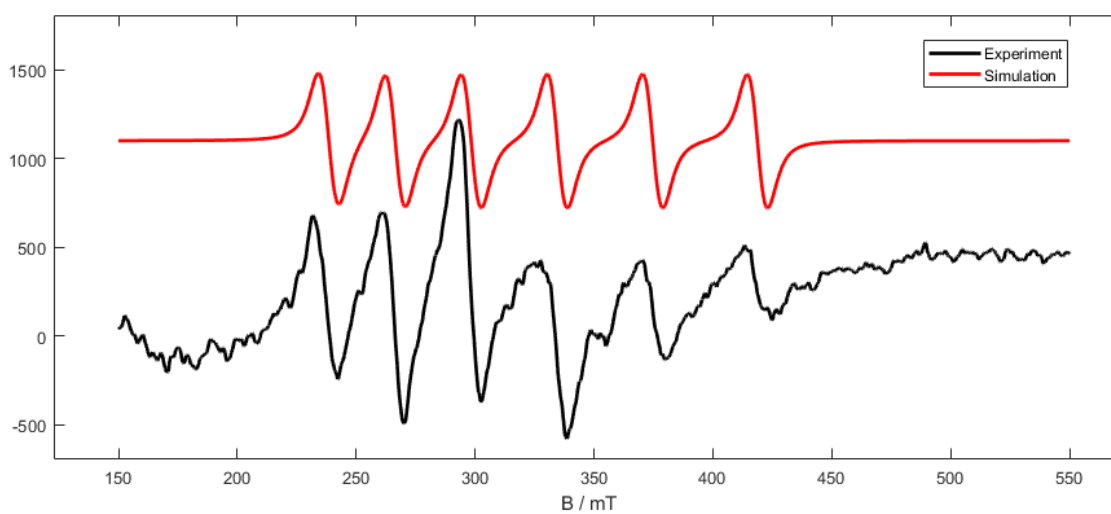


## 7. Spektrenanhang

### 7.1 Spektren von $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$



**Abb.A17:** IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .



**Abb.A18:** X-Band-EPR-Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  bei RT ( $\text{CHCl}_3$ ).

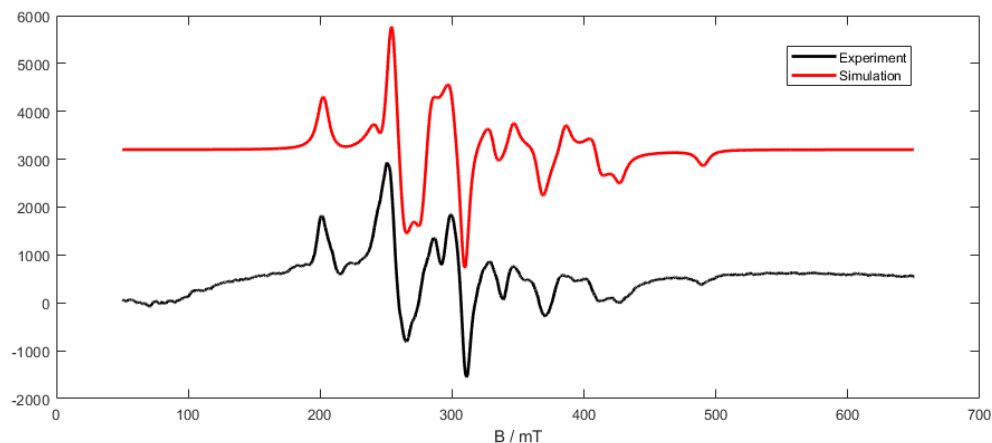


Abb.A19: X-Band-EPR-Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  bei 77K ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

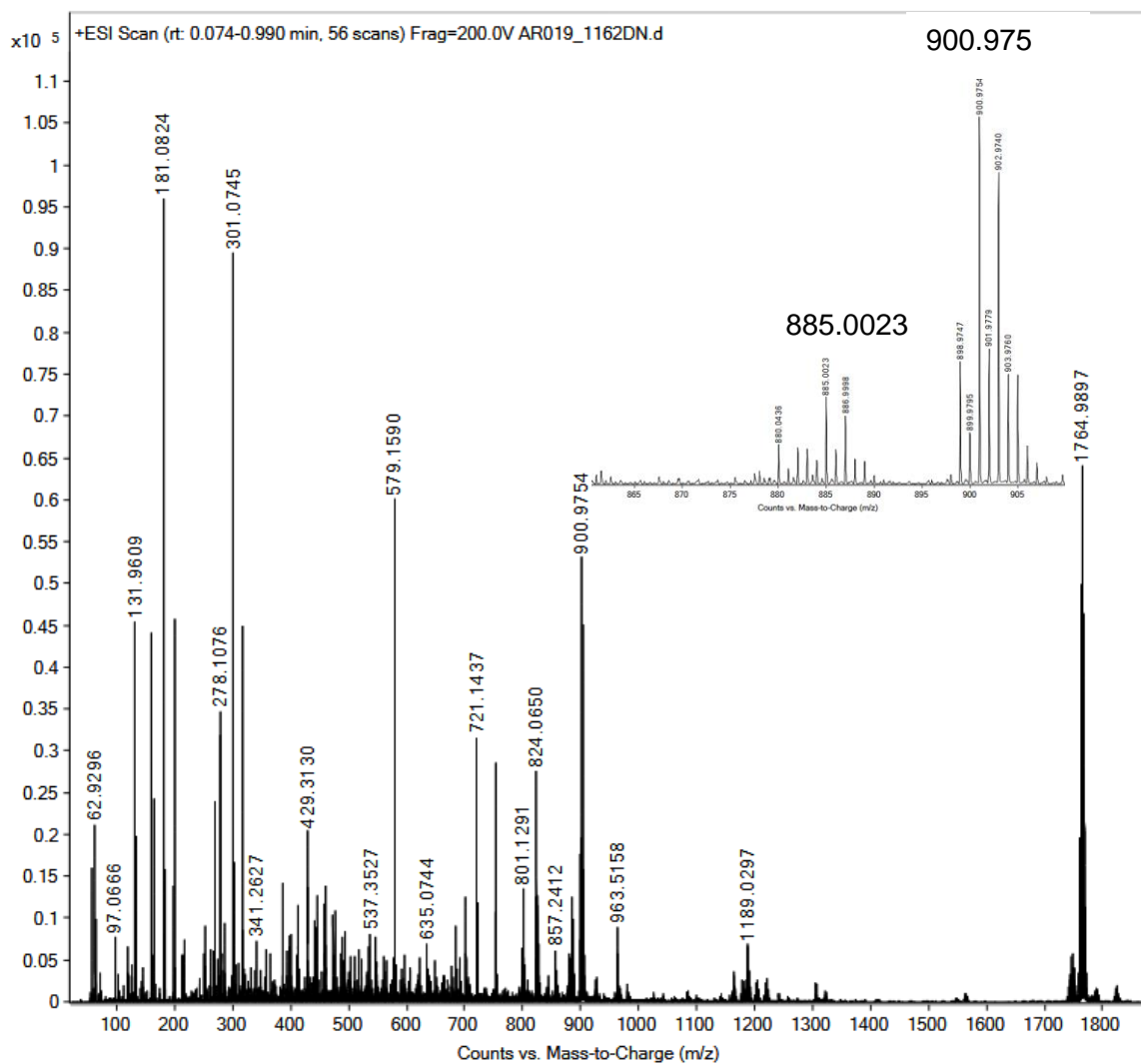
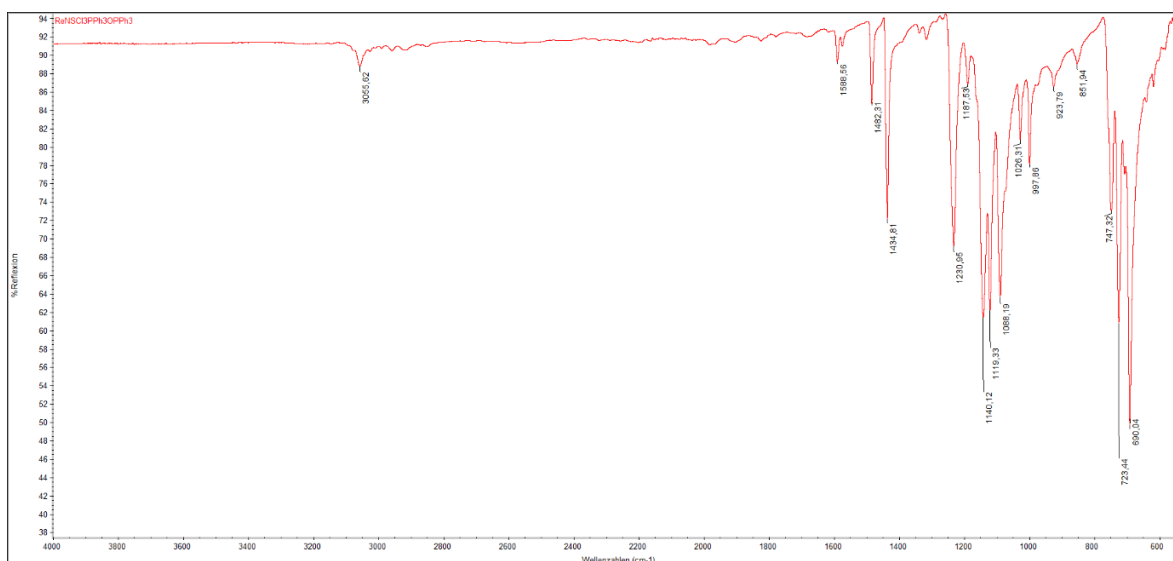
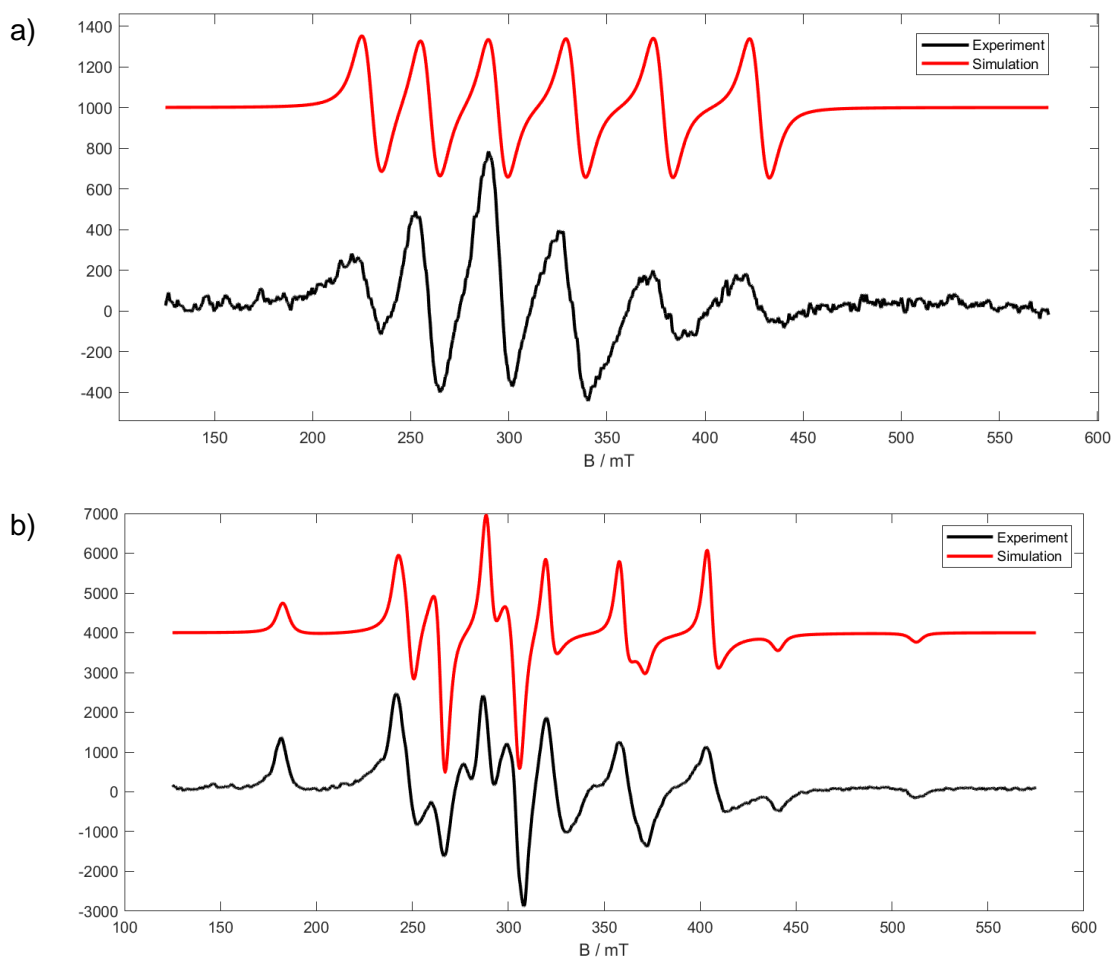


Abb.A20: ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  in MeCN.

## 7.2 Spektren von $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$

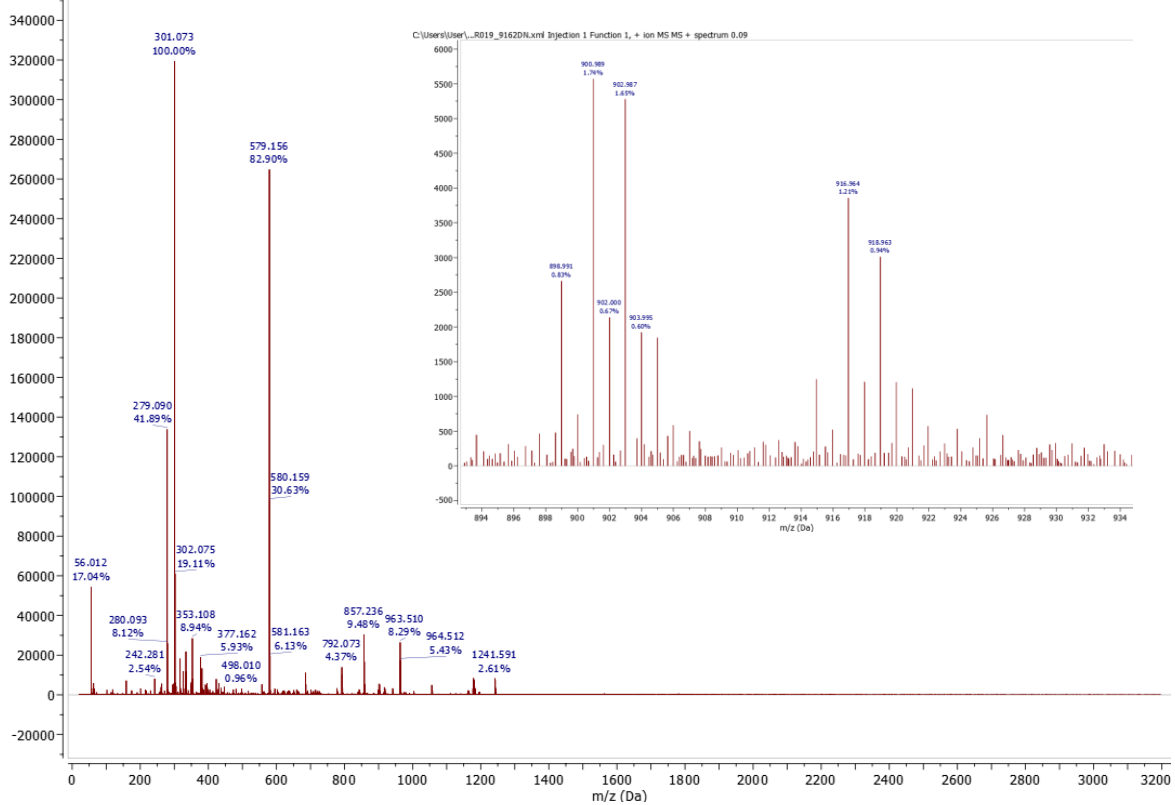


**Abb.A21:** IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$ .



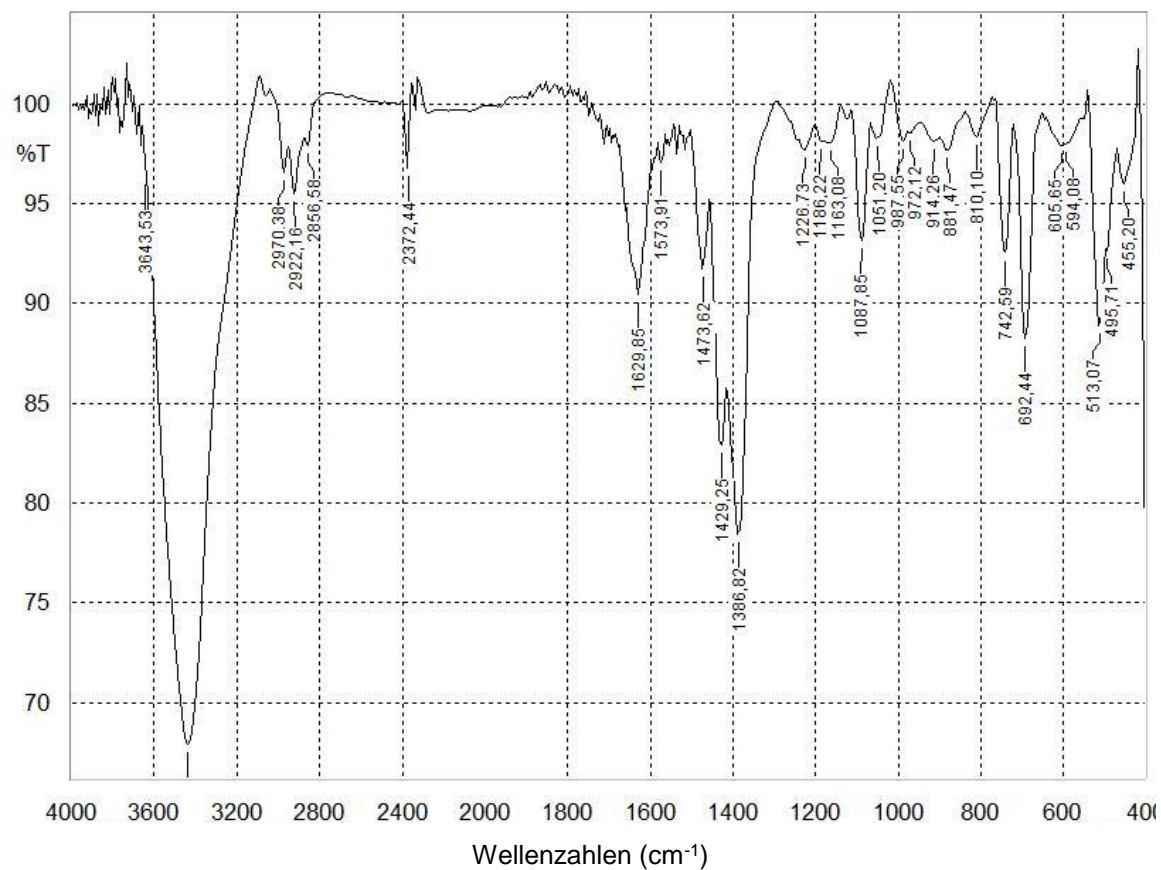
**Abb.A22:** X-Band-EPR-Spektren von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$  bei a)  $T = \text{RT}$  (Aceton) und b)  $T = 77\text{K}$  (Aceton).

C:\Users\User\...R019\_9162DN.xml Injection 1 Function 1, + ion MS MS + spectrum 0.09

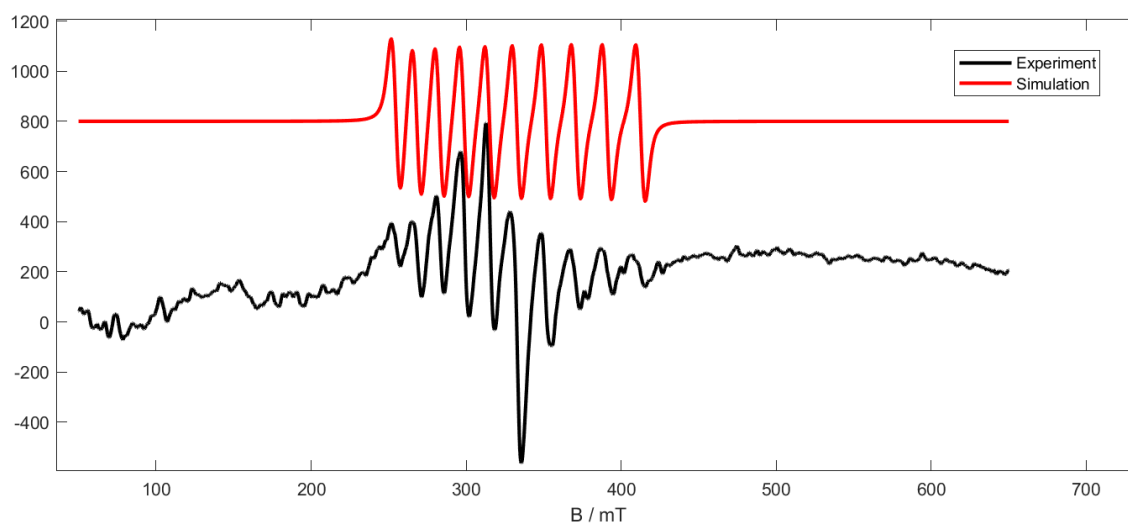


**Abb.A23:** ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$  in MeCN.

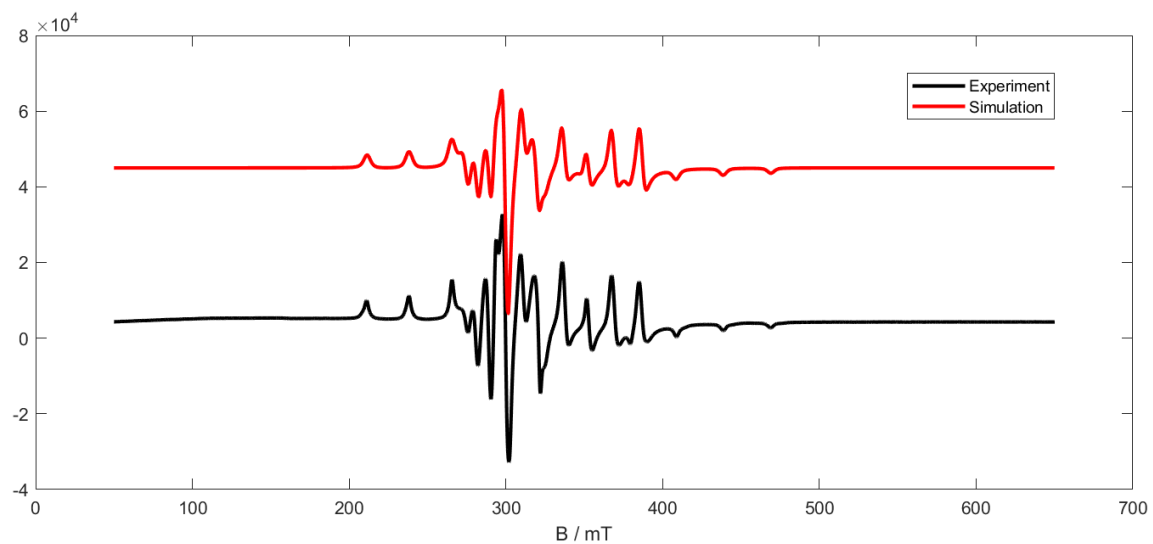
### 7.3 Spektren von $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$



**Abb.A24:** IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

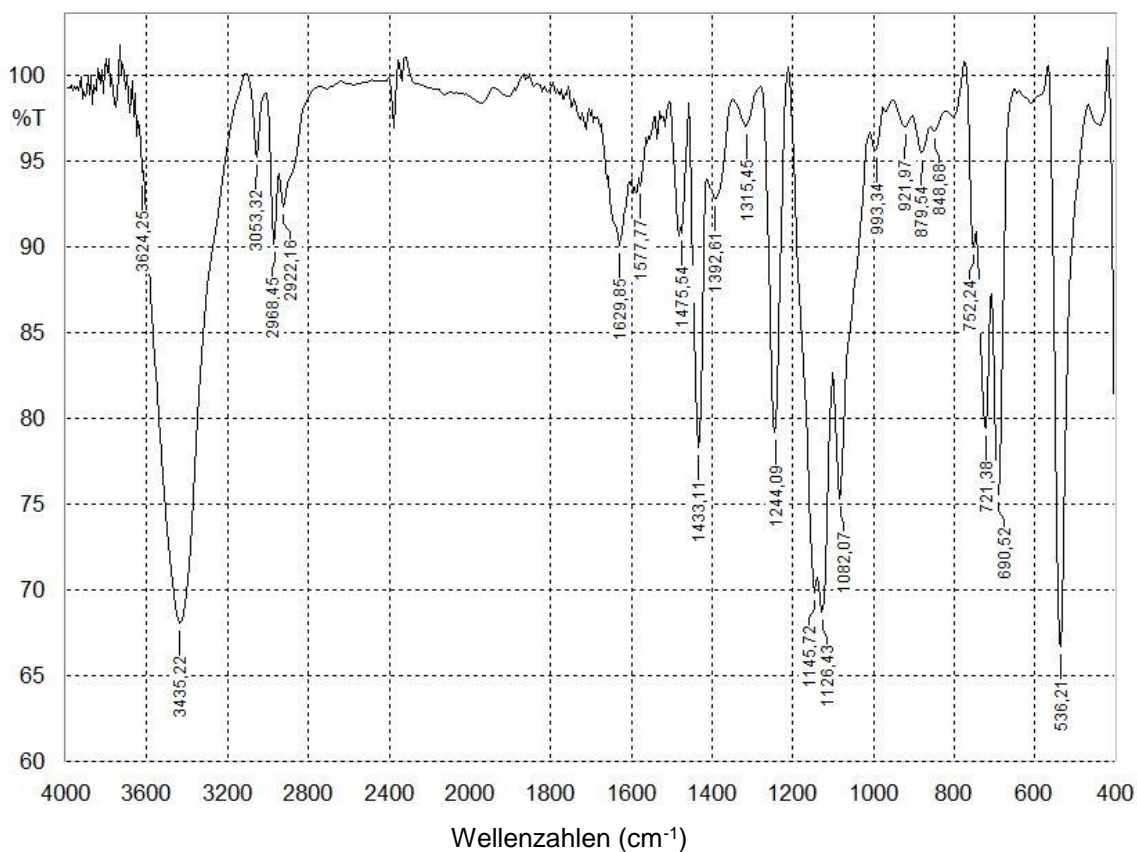


**Abb.A25:** X-Band-EPR-Spektrum von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  bei  $T = \text{RT}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

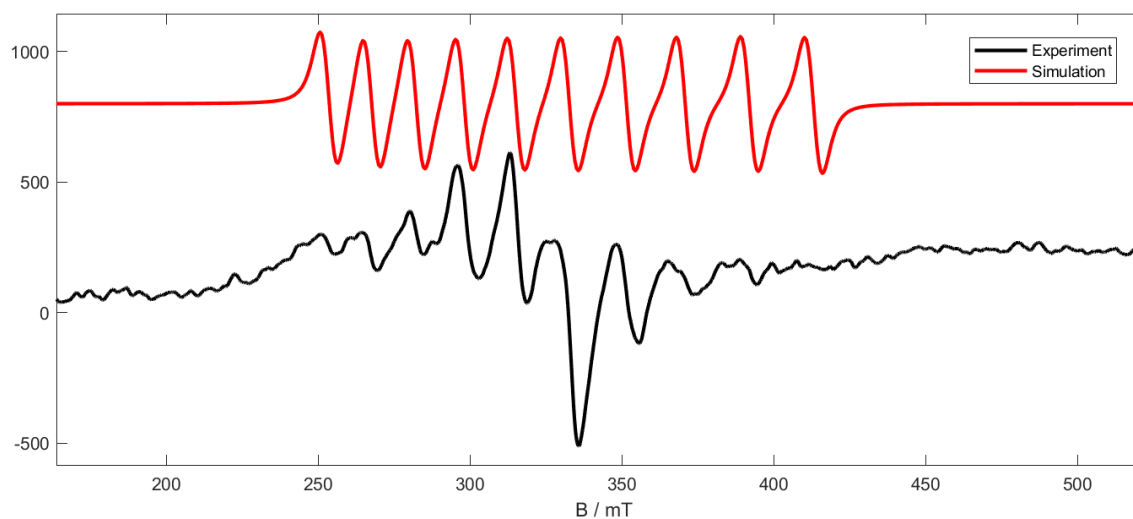


**Abb.A26:** X-Band-EPR-Spektrum von  $[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  bei  $T = 77\text{K}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

## 7.4 Spektren von $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$



**Abb.A27:** IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$ .



**Abb.A28:** X-Band-EPR-Spektrum von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$  bei  $T = \text{RT}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

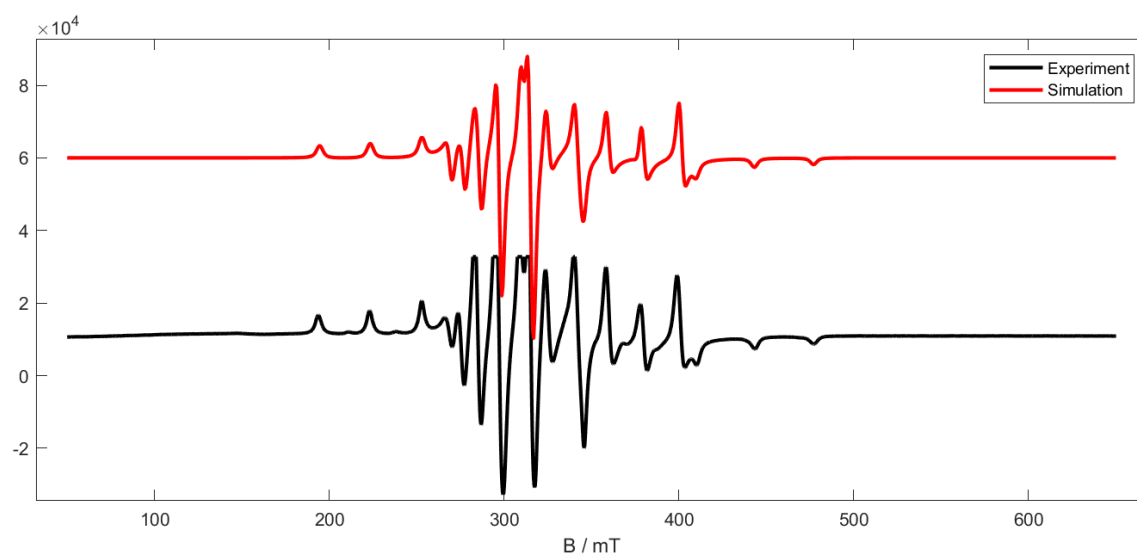
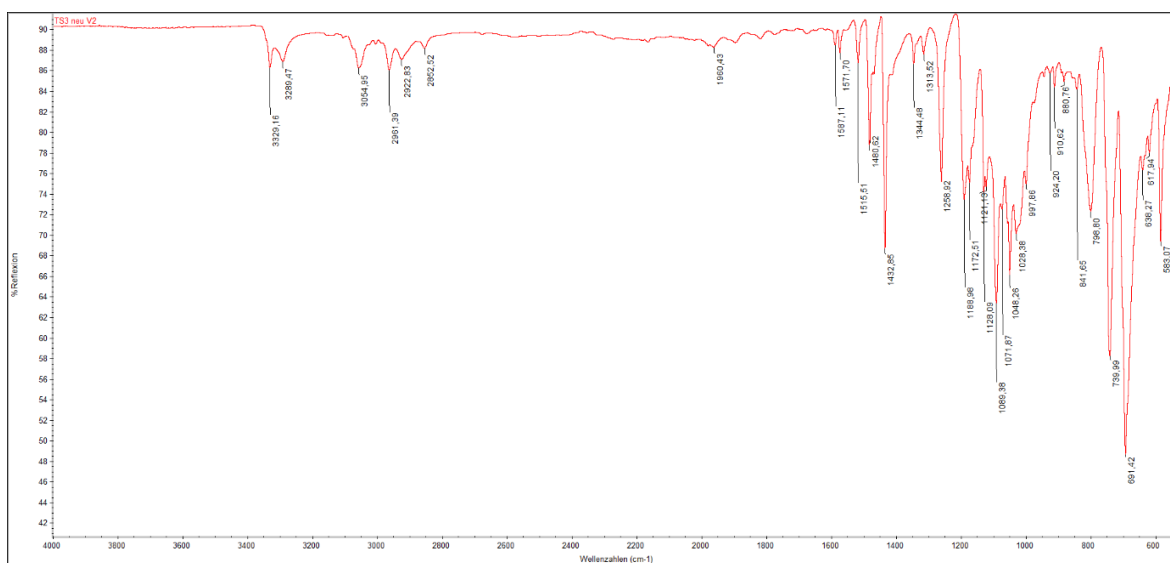
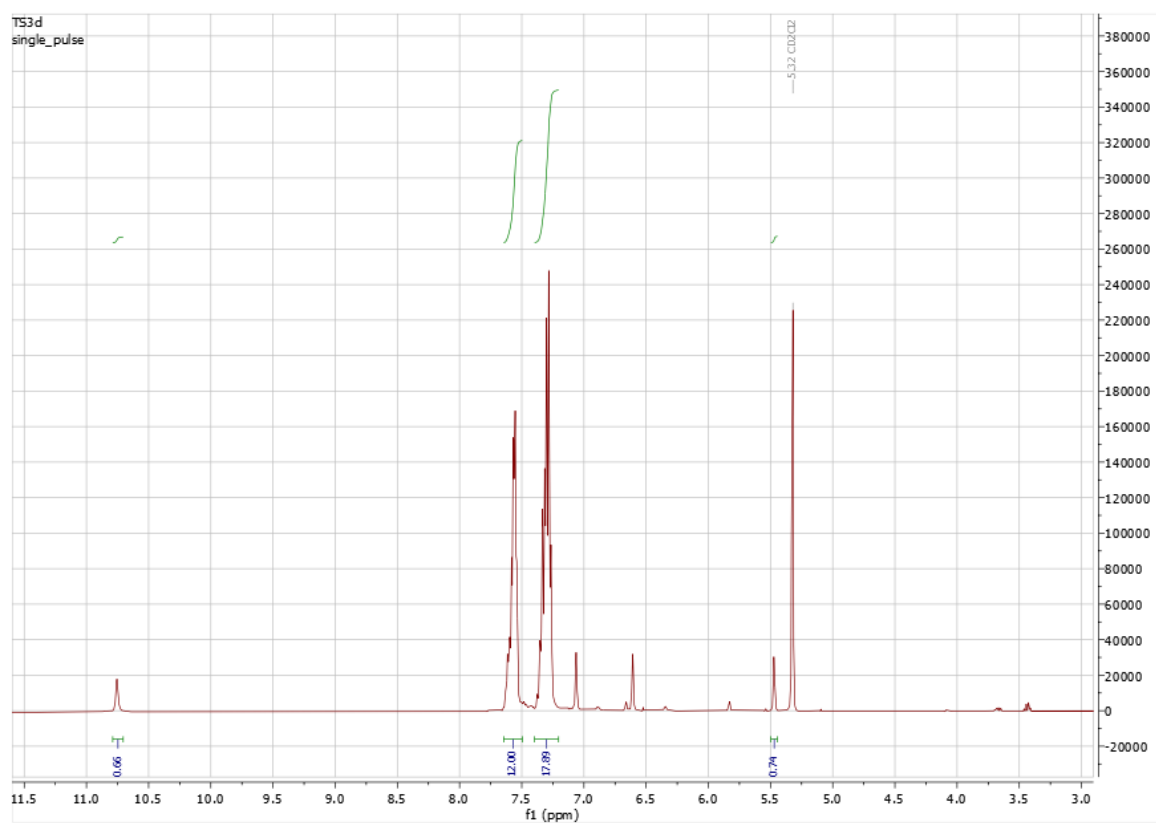


Abb.A29: X-Band-EPR-Spektrum von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$  bei  $T = 77\text{K}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).



7.10 Spektren von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Pyrazol})]$ Abb.A30: IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Pyrazol})]$ .Abb.A31:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Pyrazol})]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

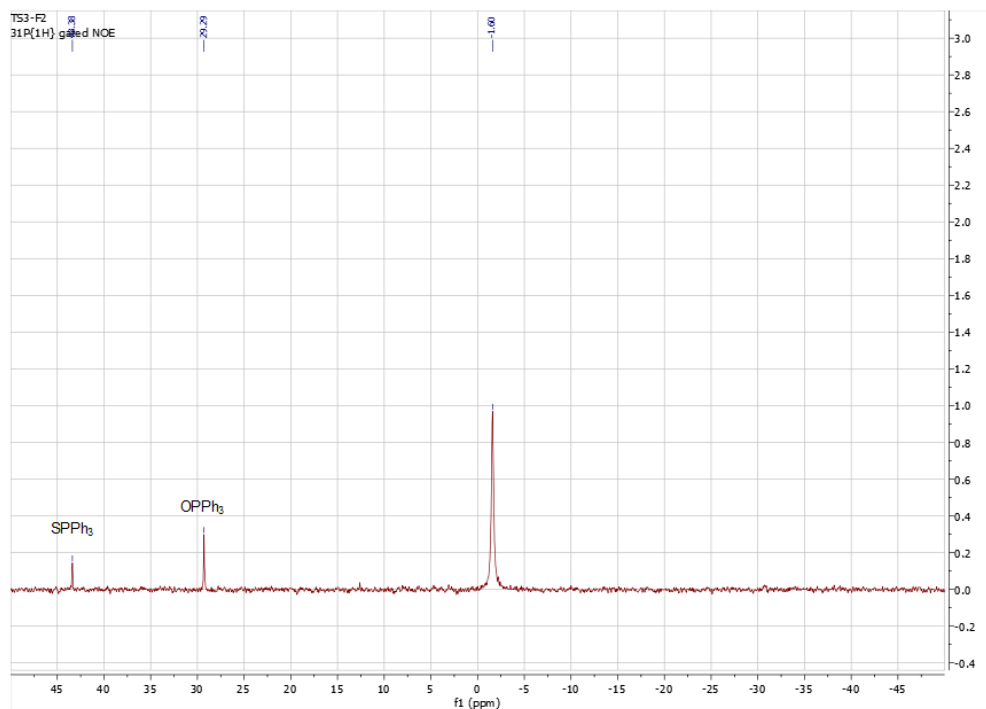


Abb.A32:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Pyrazol})]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

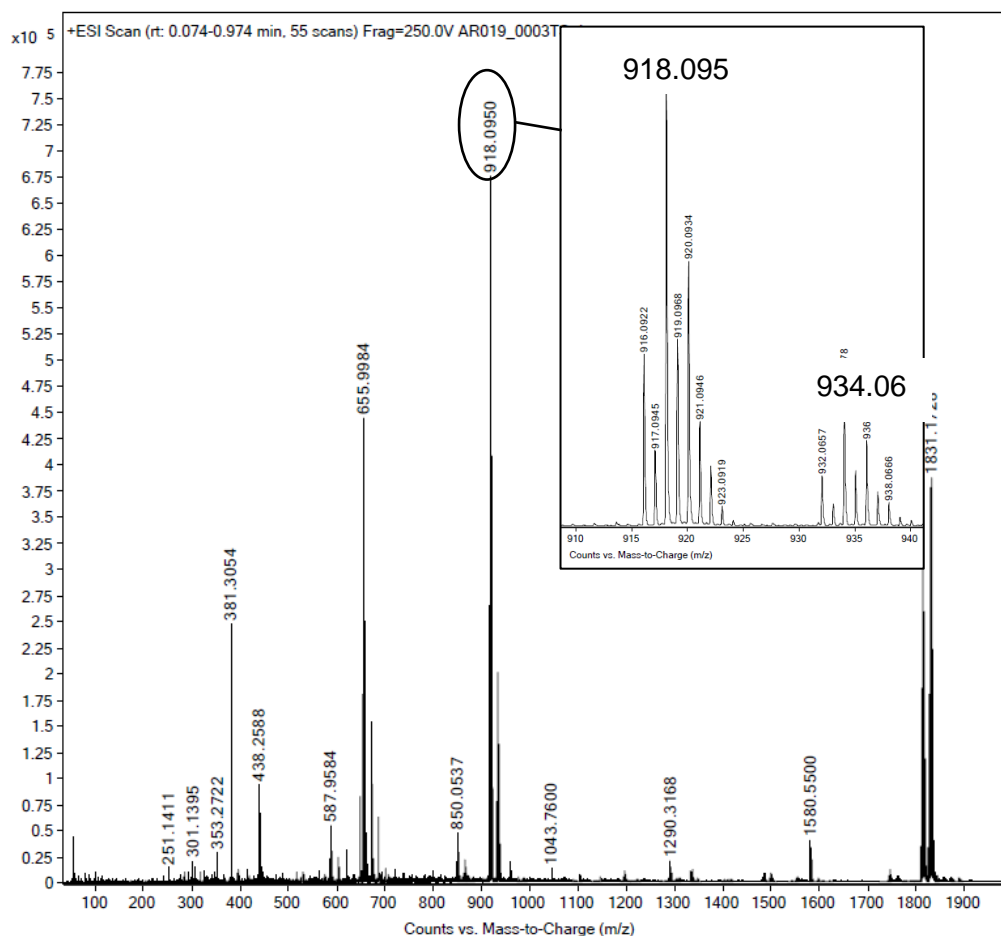


Abb.A33: ESI $^+$ -Massenspektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Pyrazol})]$  in MeCN.

## 7.11 Spektren von $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Dimethylpyrazol})]$

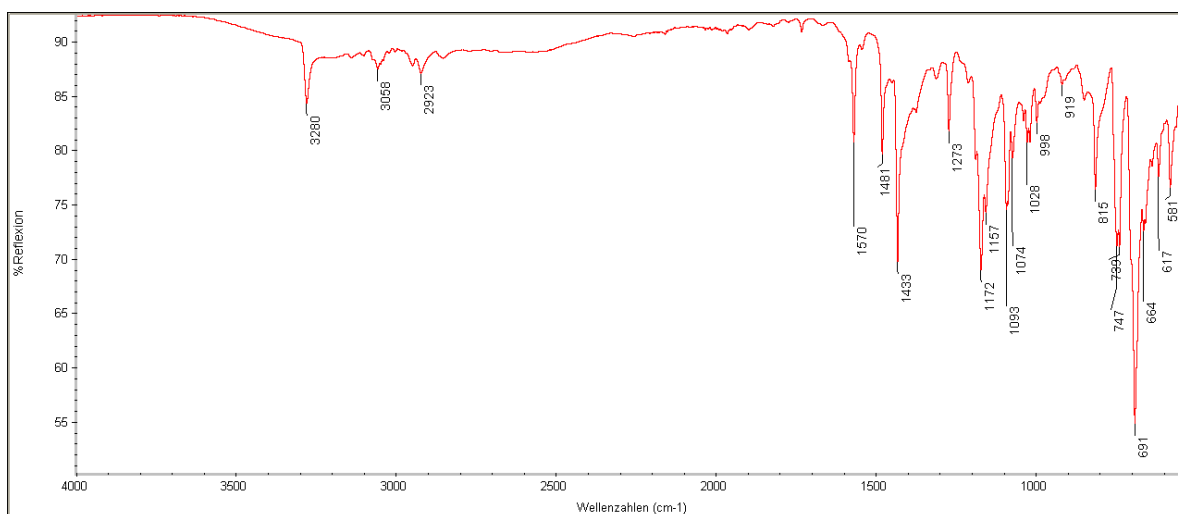


Abb.A34: IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Dimethylpyrazol})]$ .

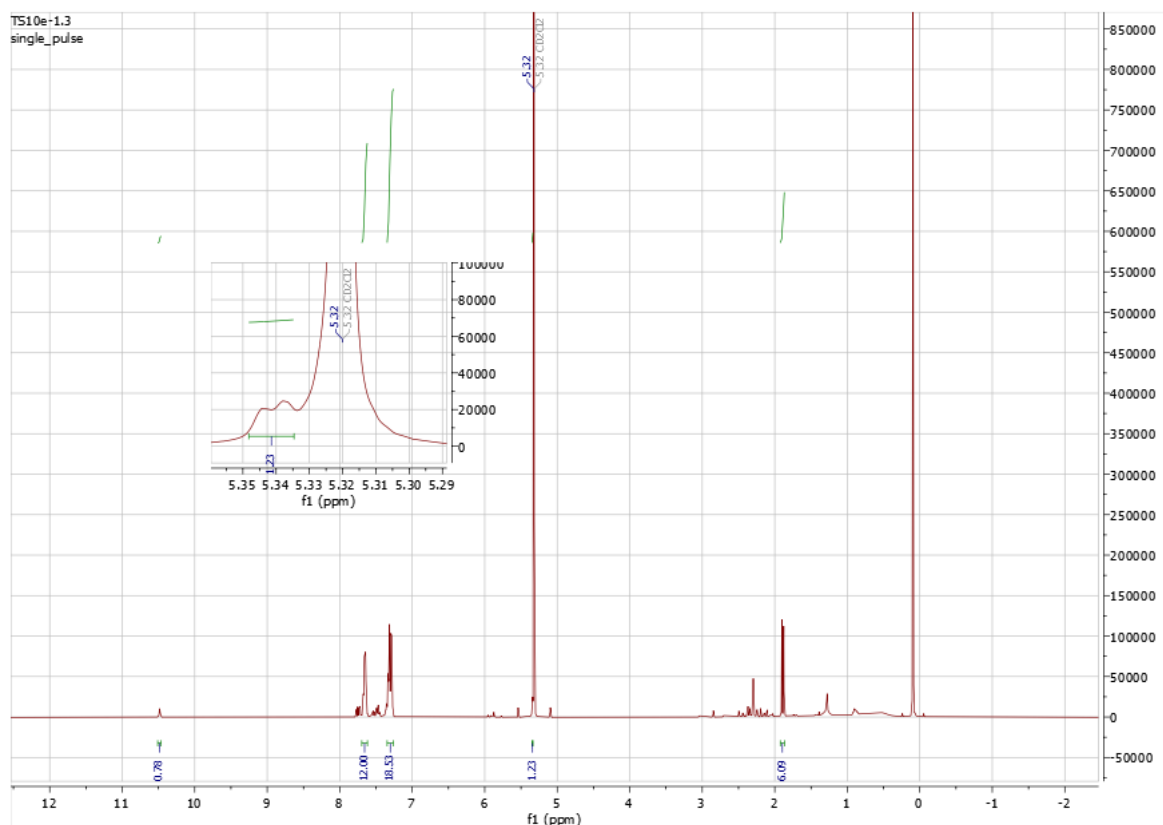


Abb.A35:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Dimethylpyrazol})]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

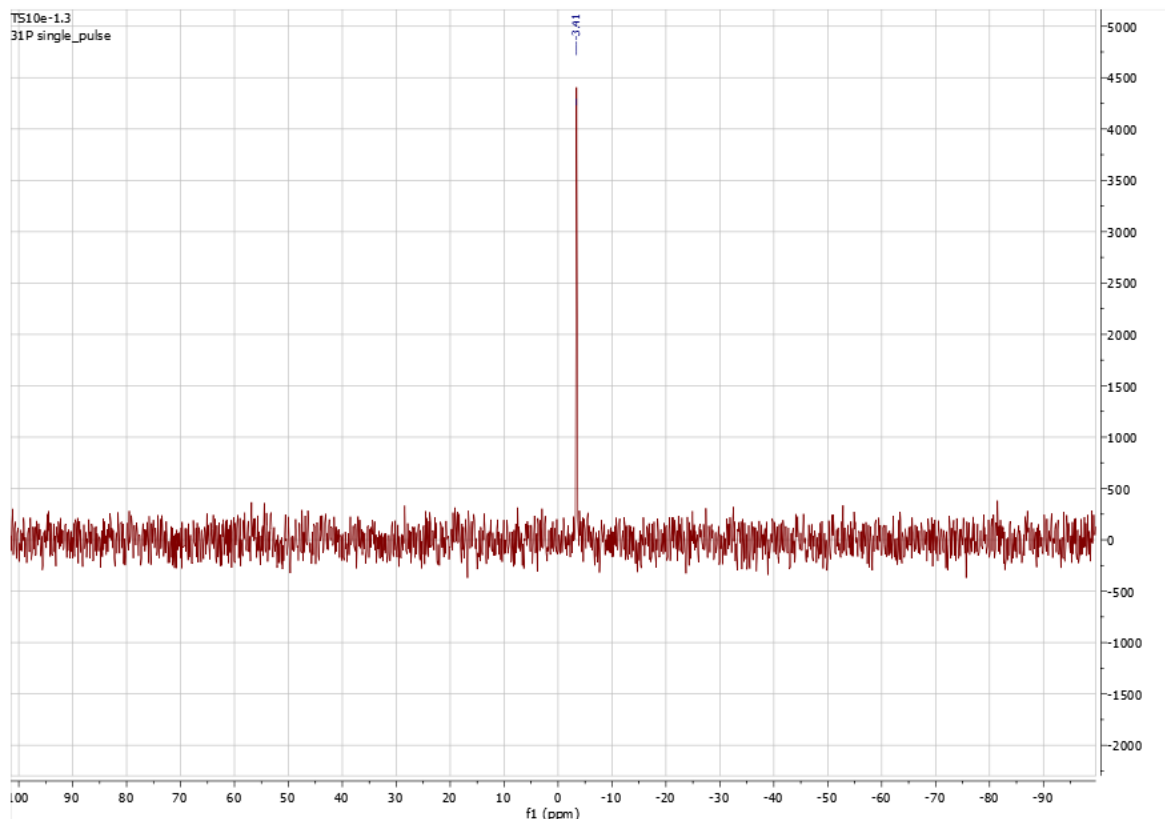


Abb.A36:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Dimethylpyrazol})]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

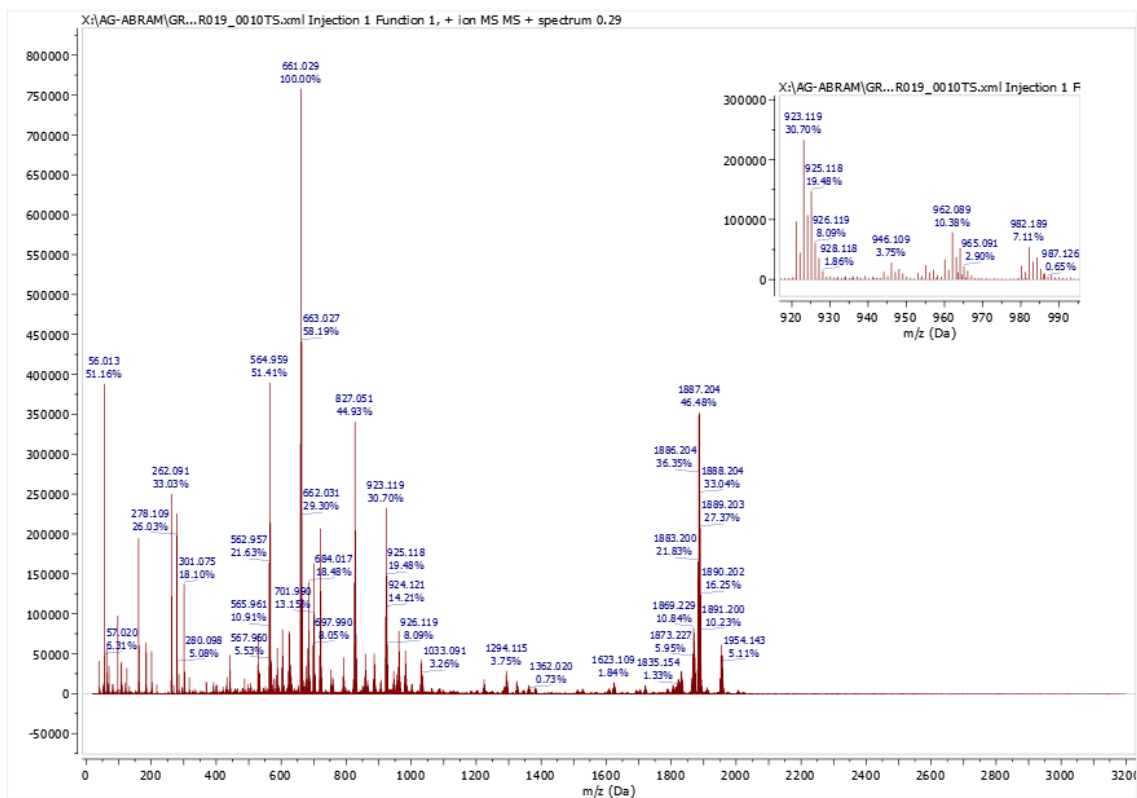
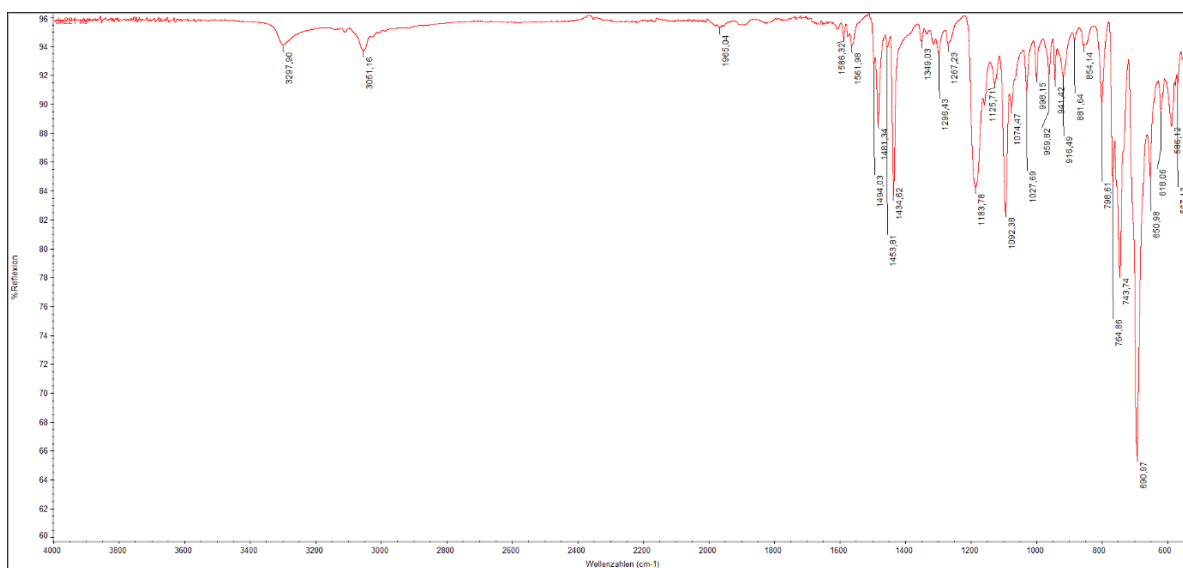
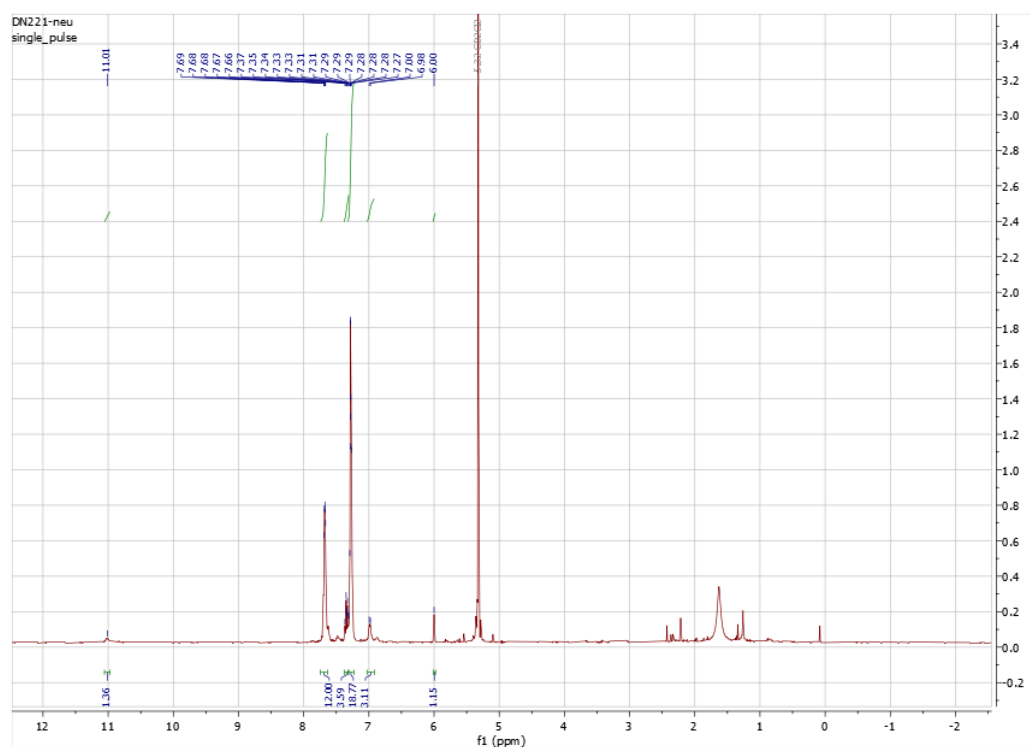


Abb.A37: ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(3,5\text{-Dimethylpyrazol})]$  in MeCN.

7.12 Spektren von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(5\text{-Phenylpyrazol})]$ Abb.A38: IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(5\text{-Phenylpyrazol})]$ Abb.A39:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(5\text{-Phenylpyrazol})]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

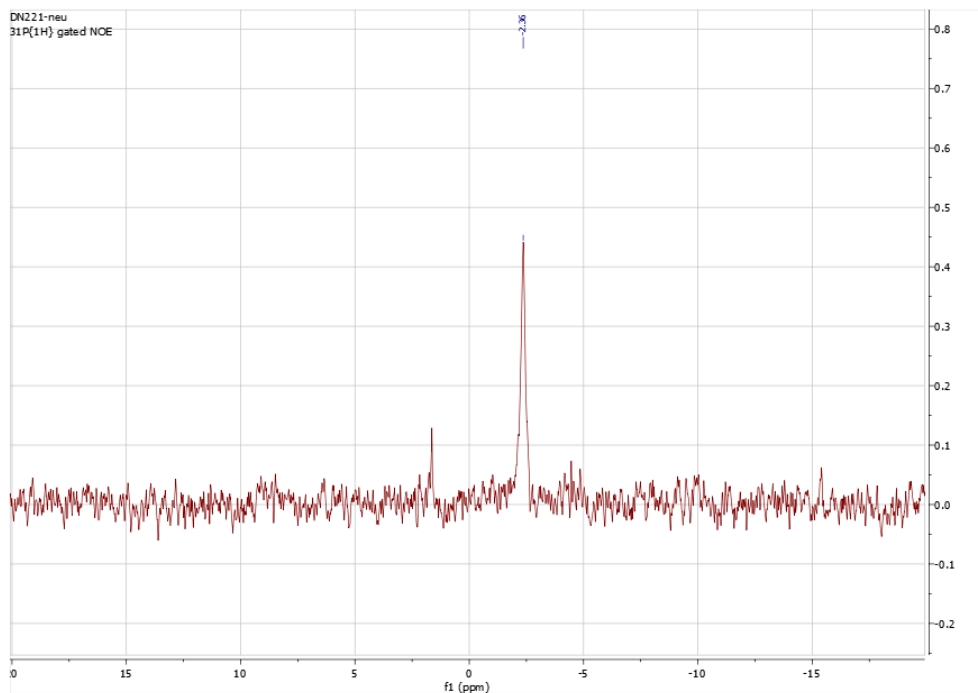


Abb.A40:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(5\text{-Phenylpyrazol})]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

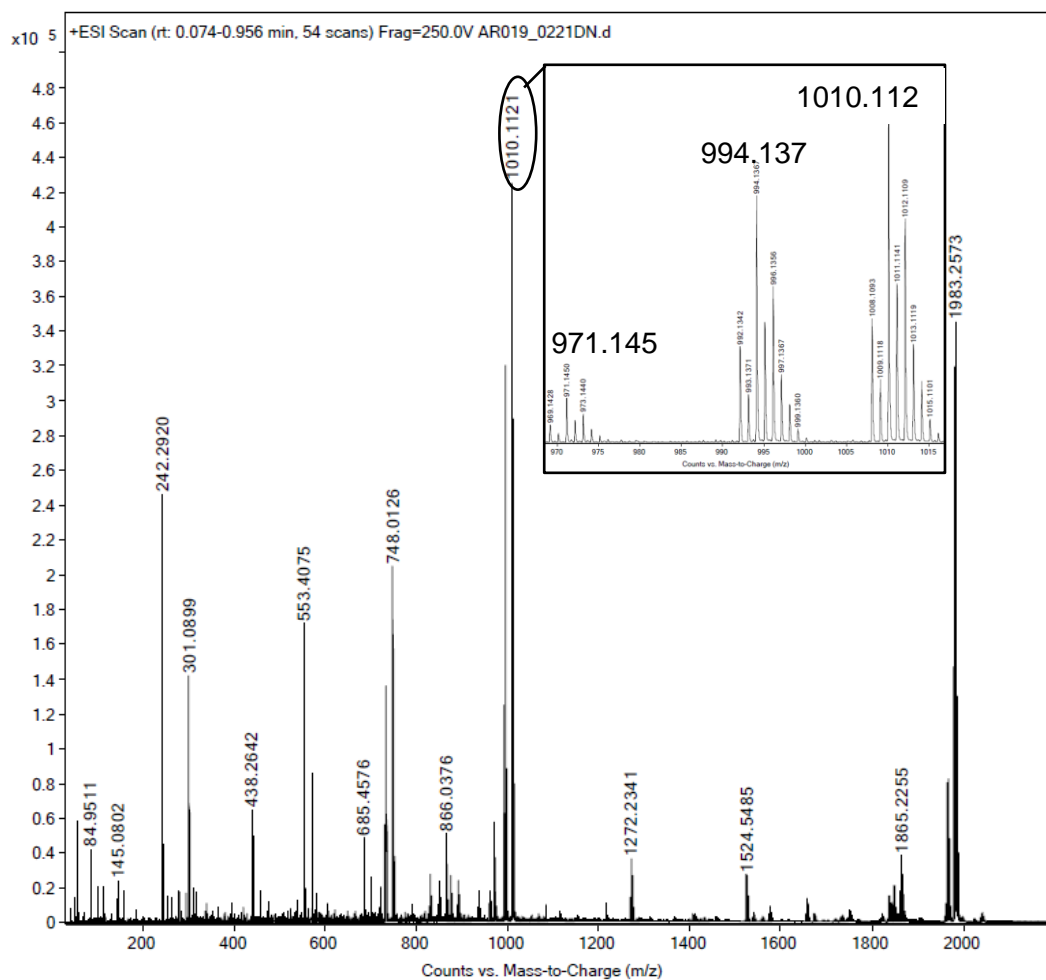


Abb.A41: ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(5\text{-Phenylpyrazol})]$  in MeCN.

### 7.13 Spektren von $[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4][\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4]$

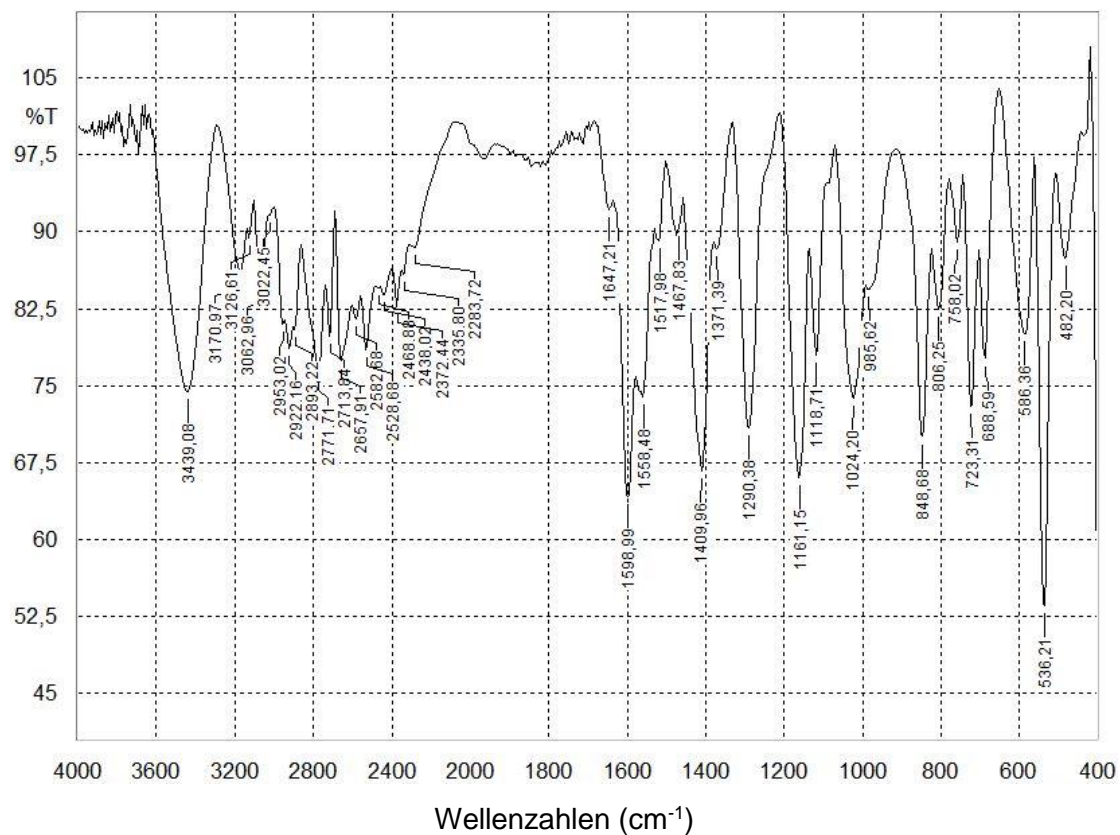


Abb.A42: IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4][\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4]$ .

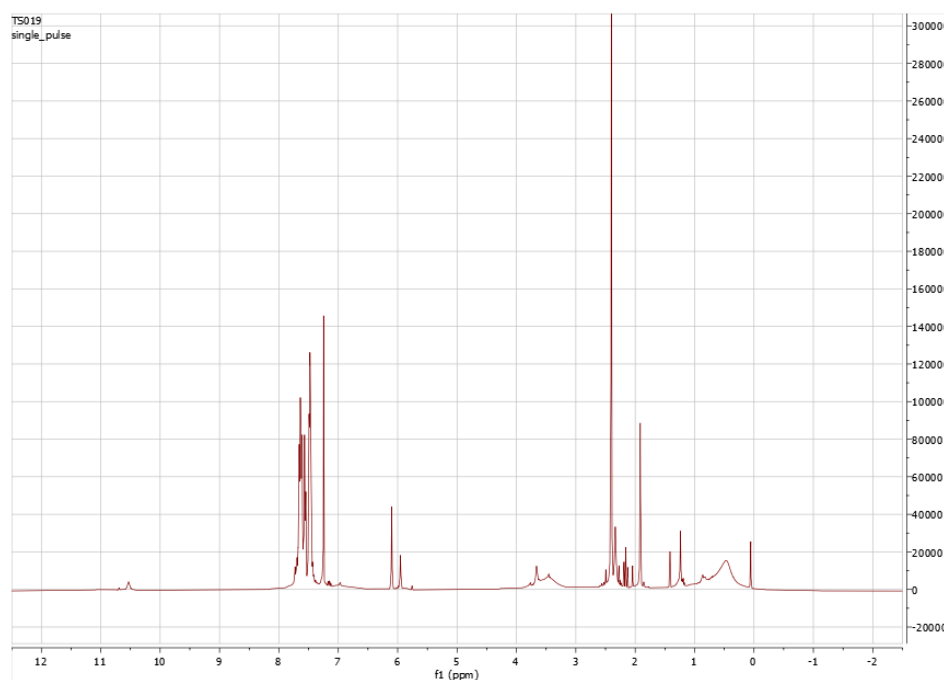
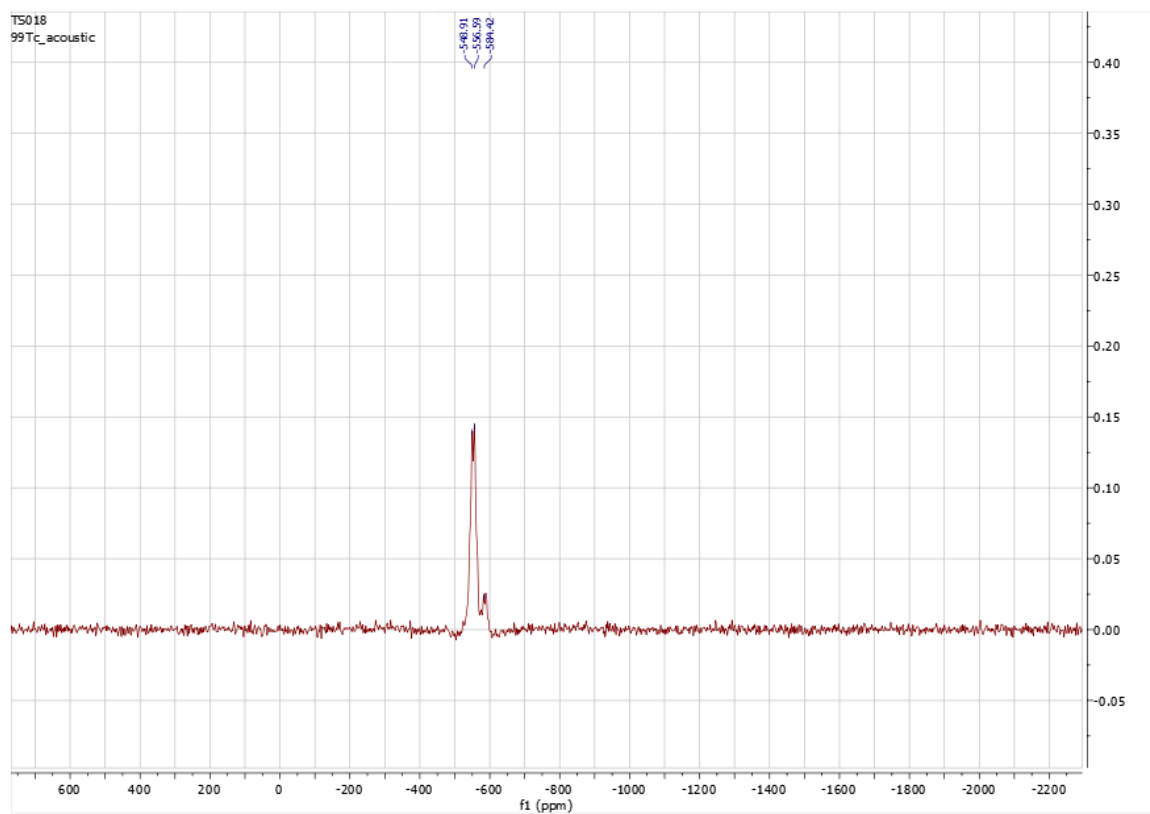
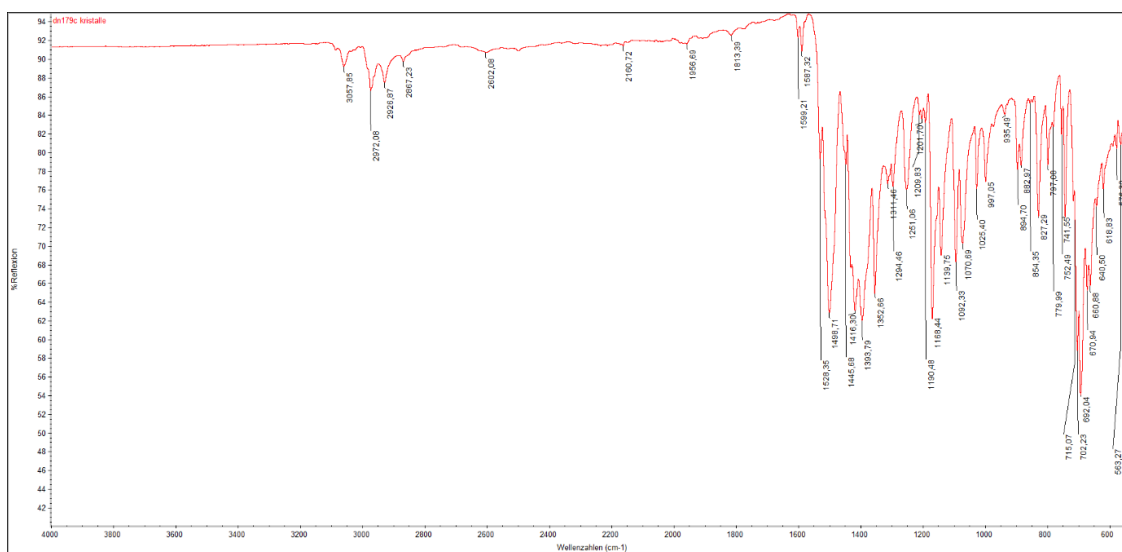
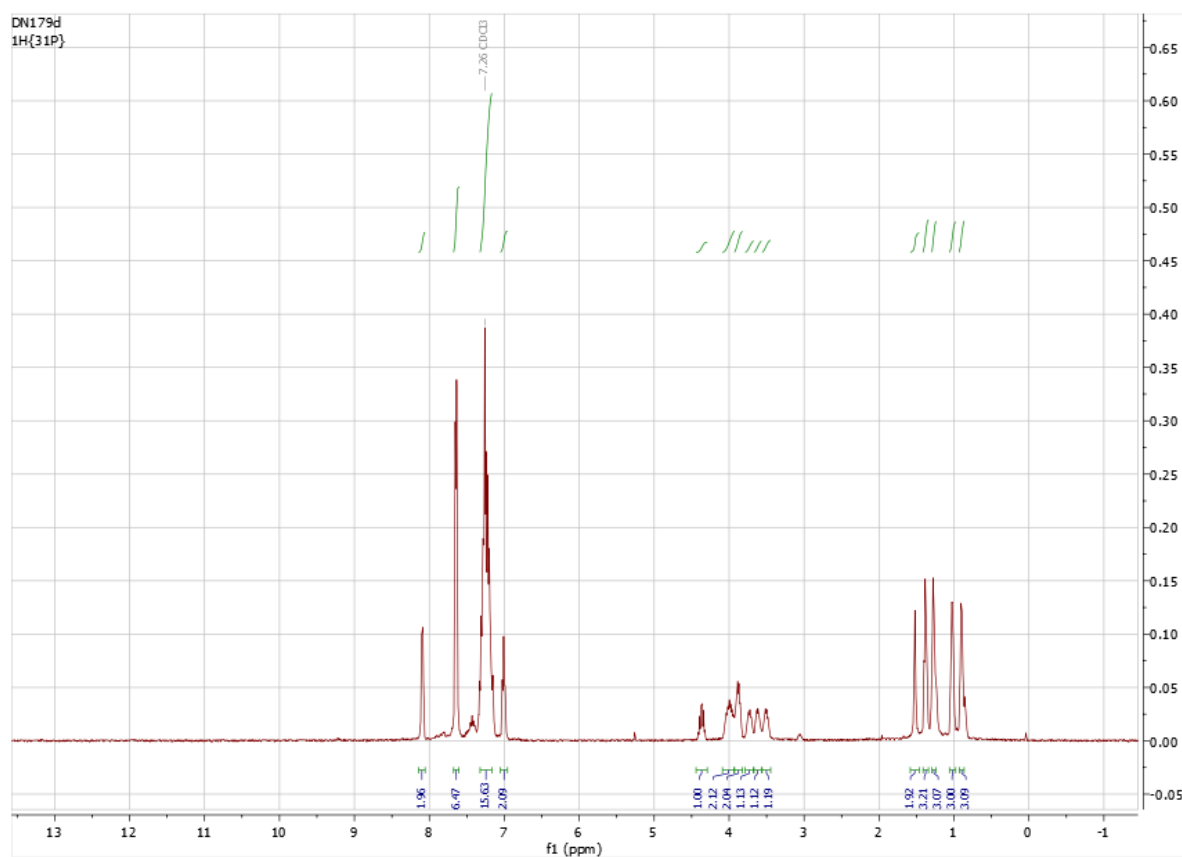


Abb.A43:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4][\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4]$  in  $\text{CDCl}_3$ .



**Abb.A44:**  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4][\text{Cl}(\text{3,5-dimethylpyrazol})_4]$  in  $\text{CDCl}_3$ .



7.14 Spektren von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{bth})_2]$ Abb.A45: IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{bth})_2]$ .Abb.A46:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{bth})_2]$  in  $\text{CDCl}_3$ .

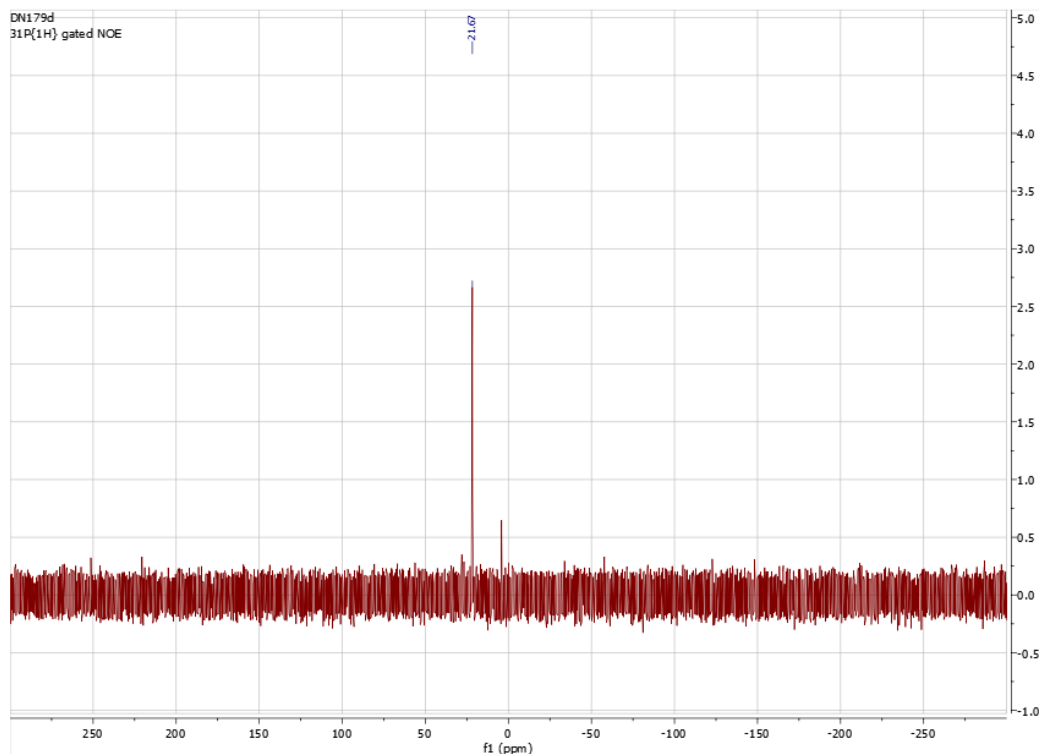


Abb.A47:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{bth})_2]$  in  $\text{CDCl}_3$ .

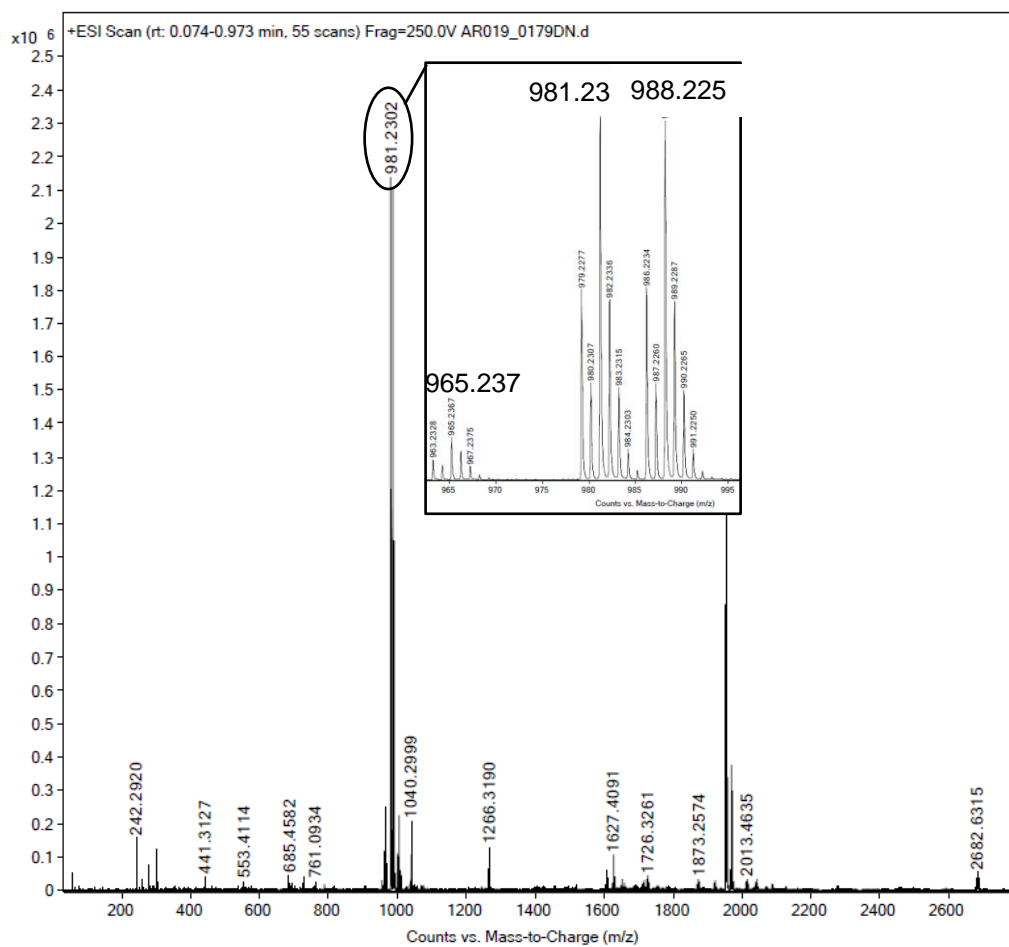
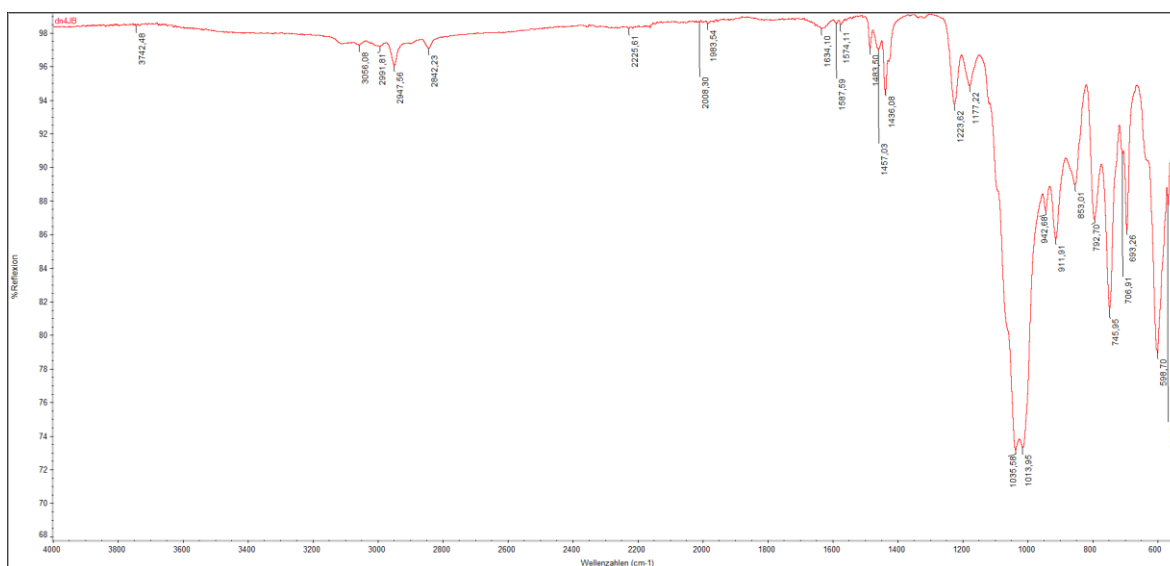
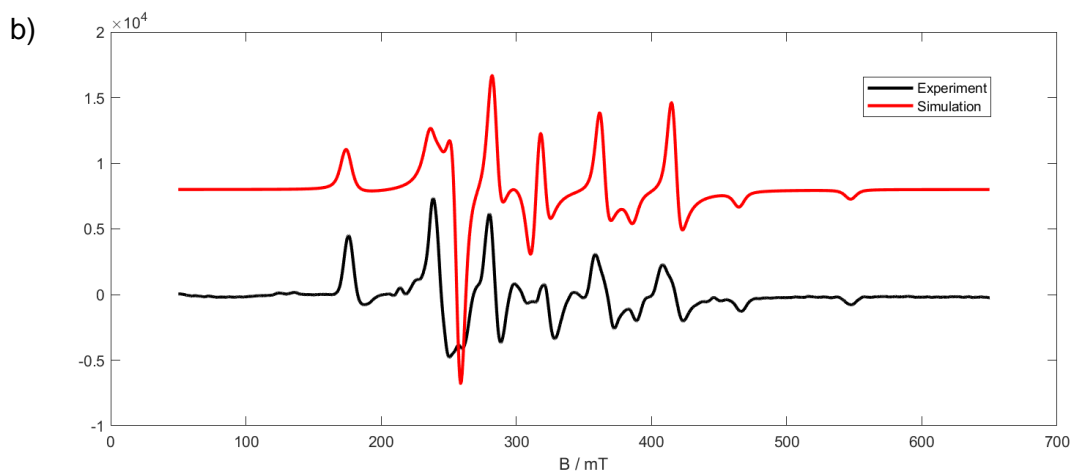
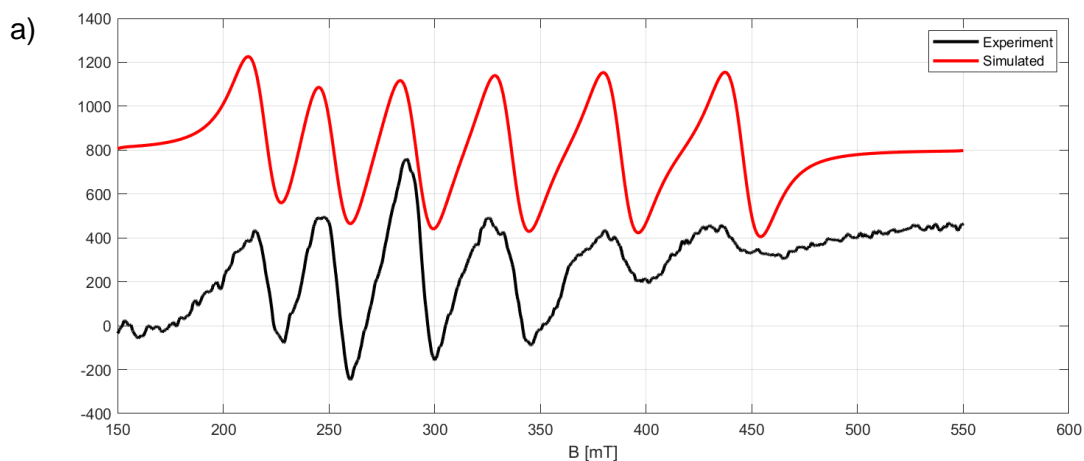


Abb.A48: ESI<sup>+</sup> Massenspektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{bth})_2]$  in MeCN.

## 7.5 Spektren von $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$



**Abb.A49:** IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$ .



**Abb.A50:** X-Band-EPR-Spektren von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$  bei a)  $T = \text{RT}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und b)  $T = 77\text{K}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

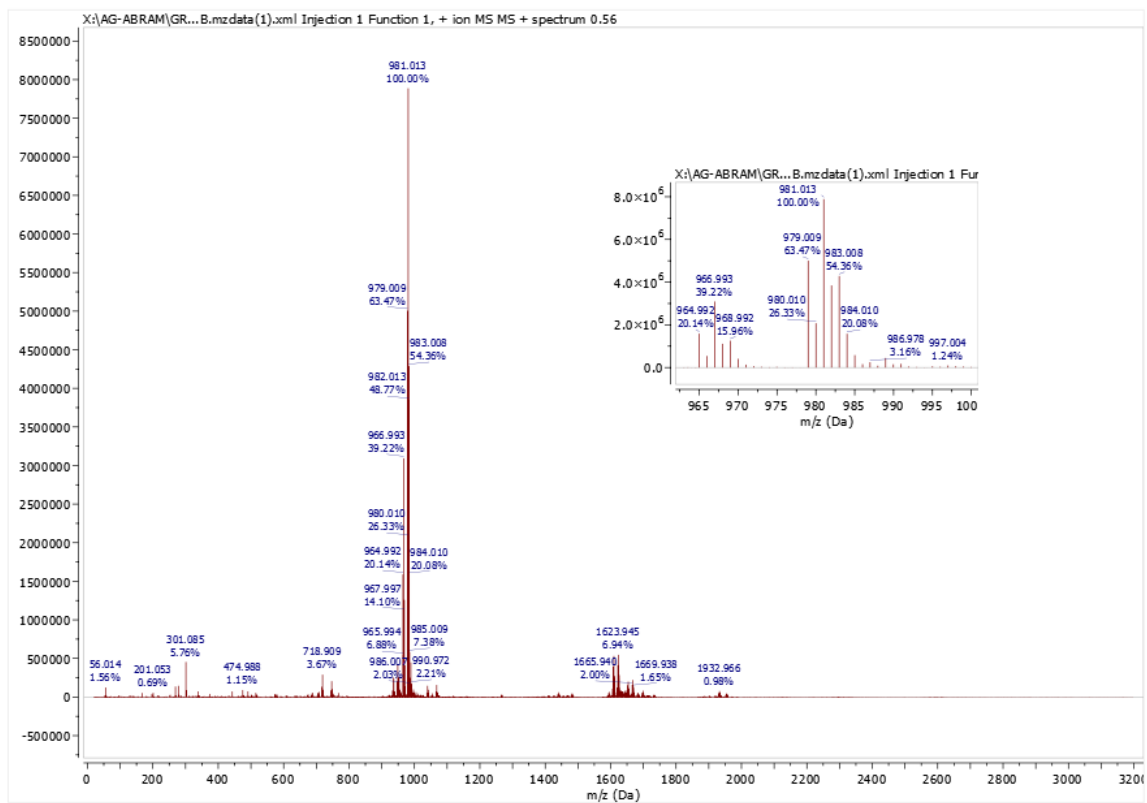


Abb.A51: ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum von [Re<sup>II</sup>(NS)Cl(PPh<sub>3</sub>)(L<sup>OMe</sup>)]Cl in MeCN.

## 7.6 Spektren von $\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{PF}_6$

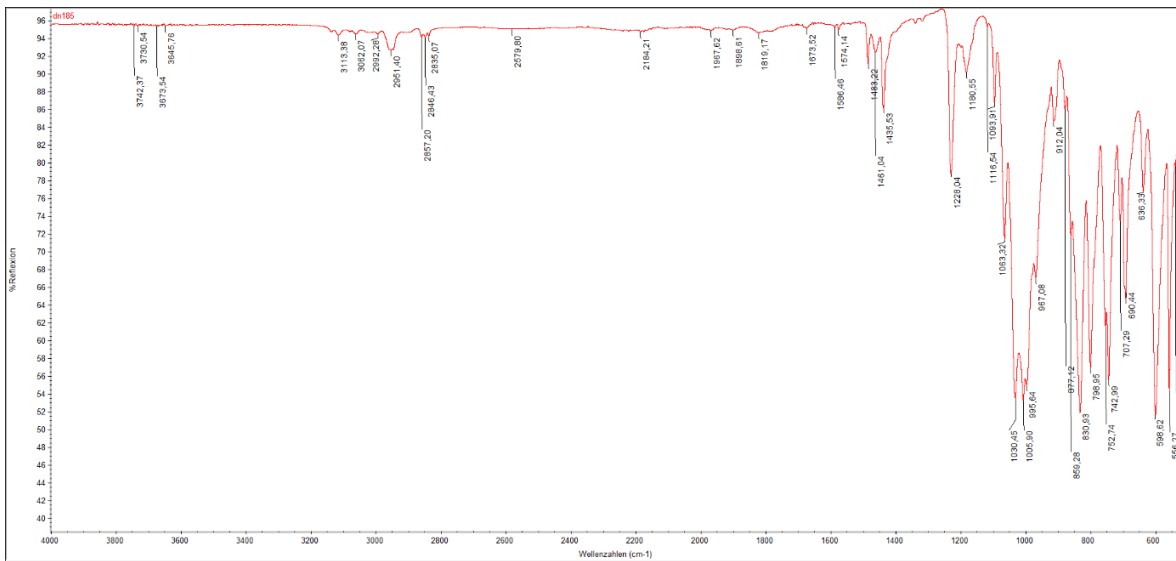


Abb.A52: IR-Spektrum (ATR) von  $\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{PF}_6$ .

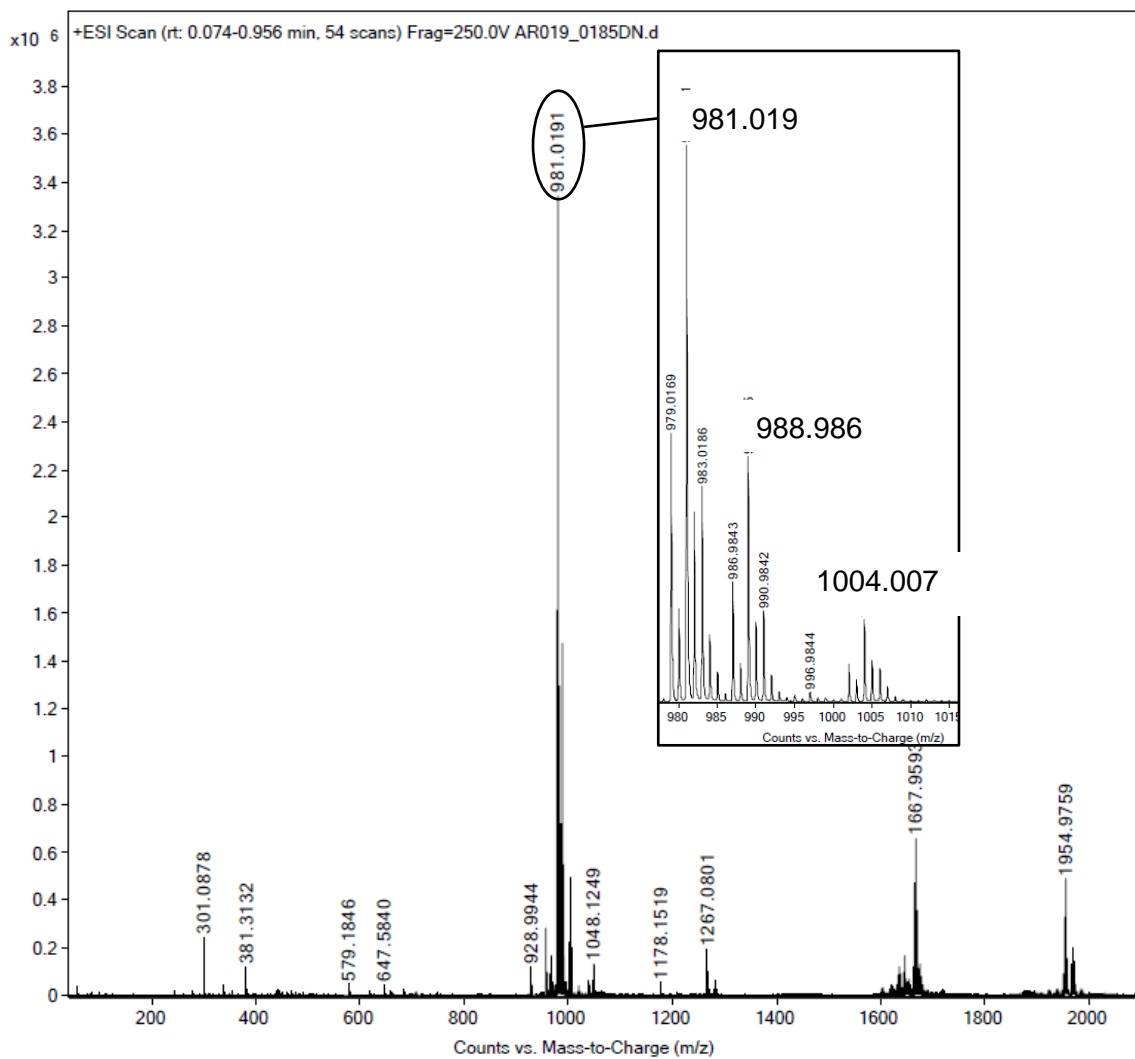


Abb.A53: ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum von  $\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{PF}_6$ .



## 7.7 Spektren von $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$

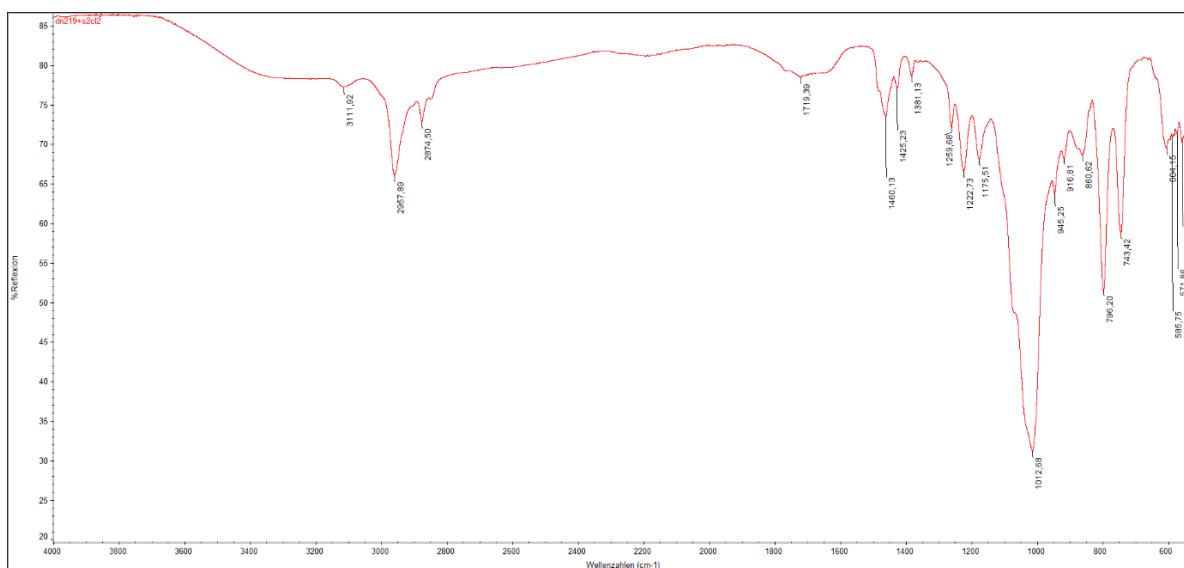


Abb.A54: IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$

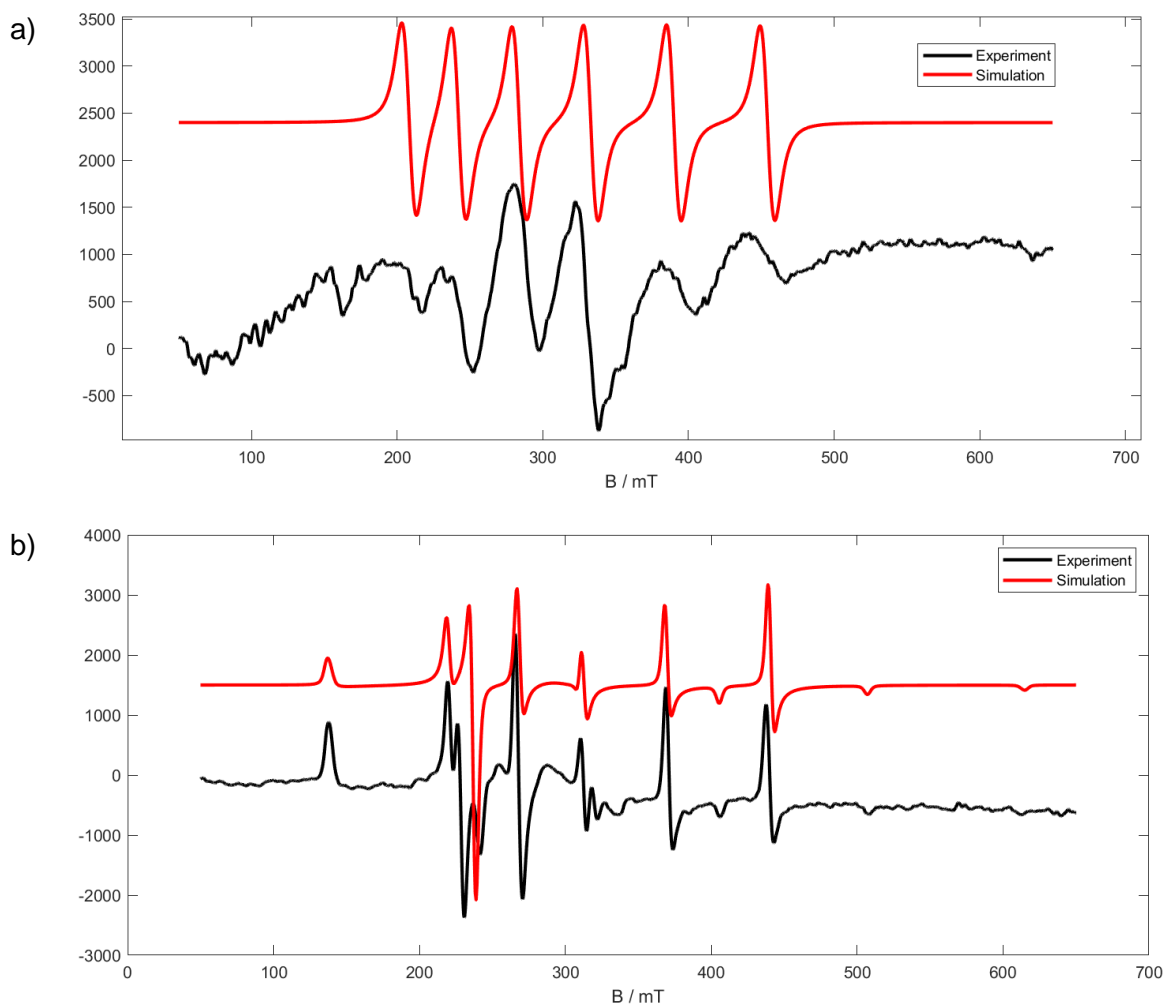


Abb.A55: X-band-EPR-Spektren von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$  bei a)  $T = \text{RT}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und b)  $T = 77\text{K}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

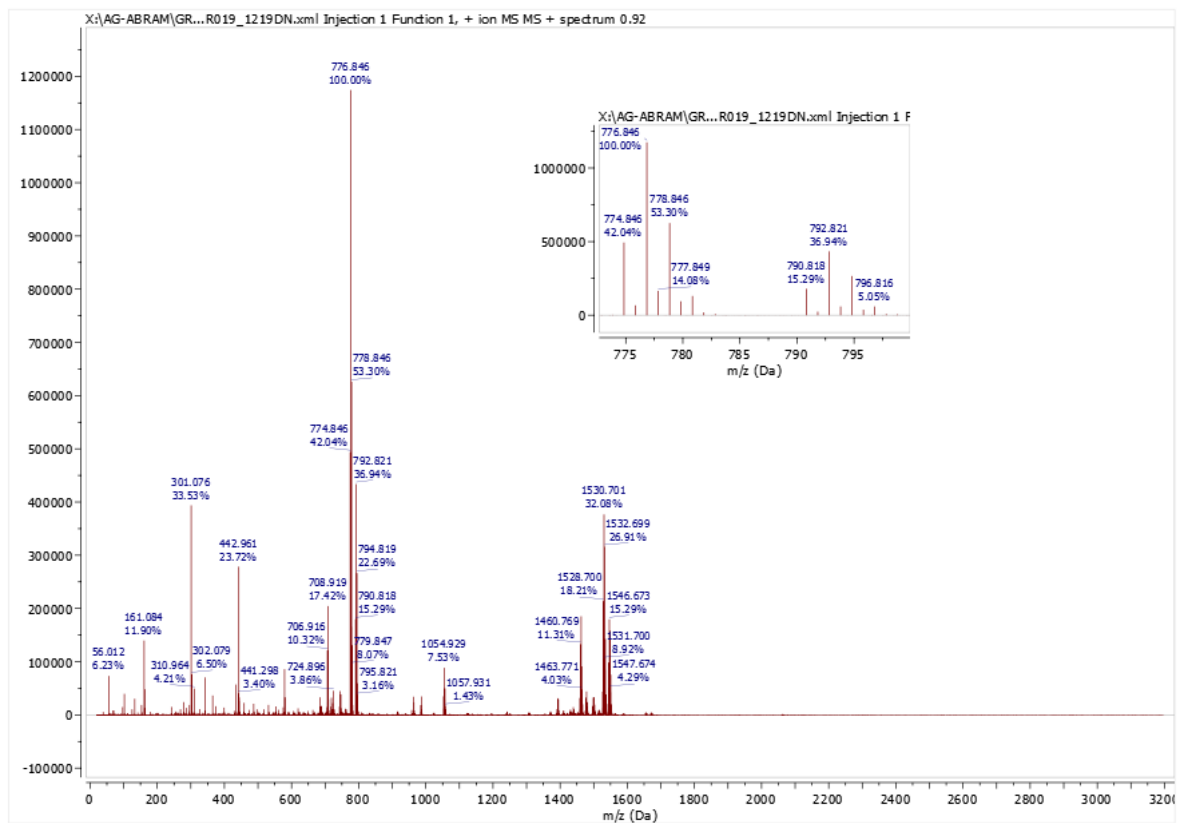
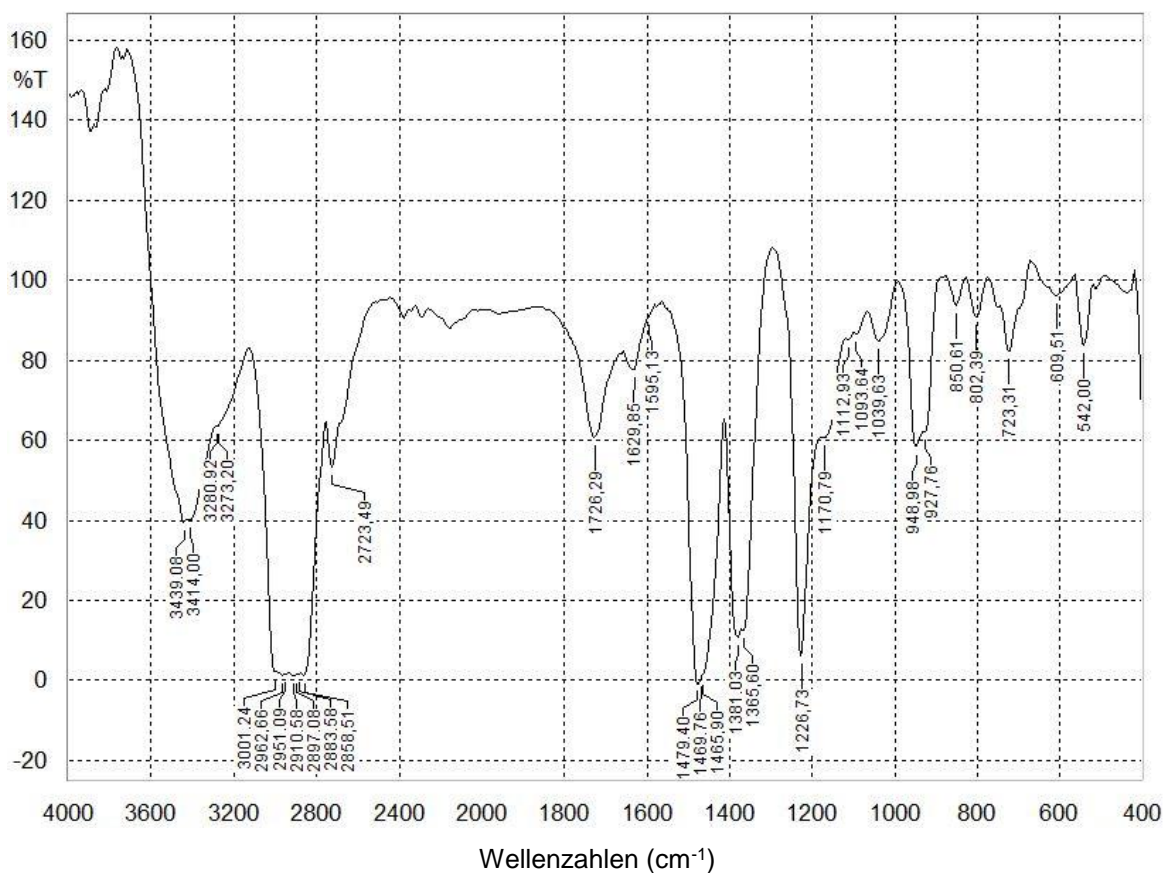
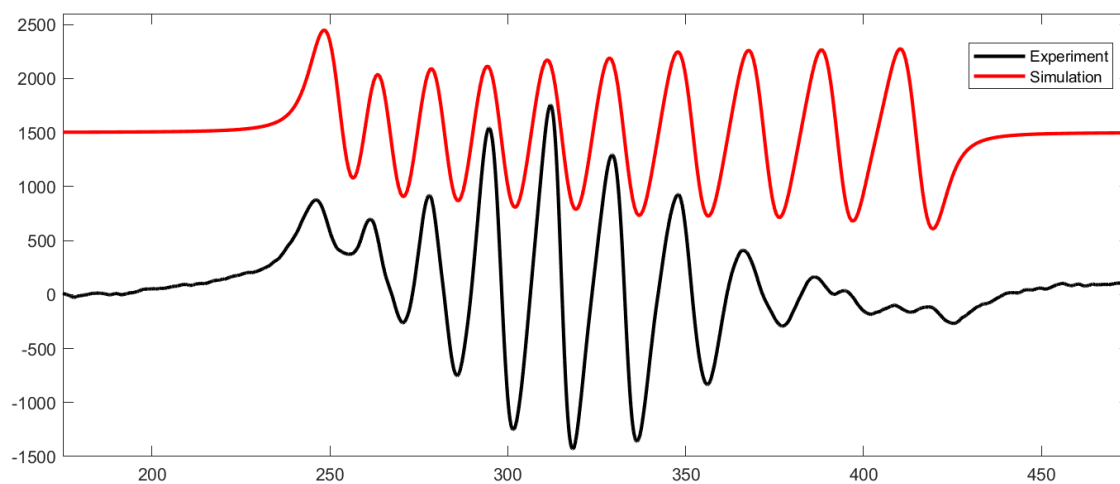
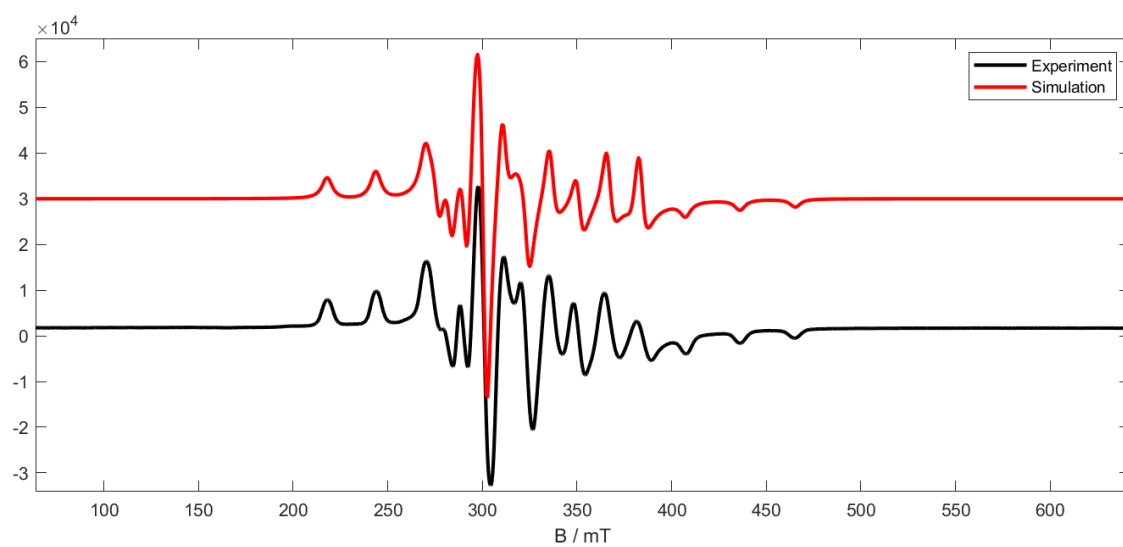


Abb.A56: ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum von [Re<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>2</sub>(L<sup>OMe</sup>)] in MeCN.

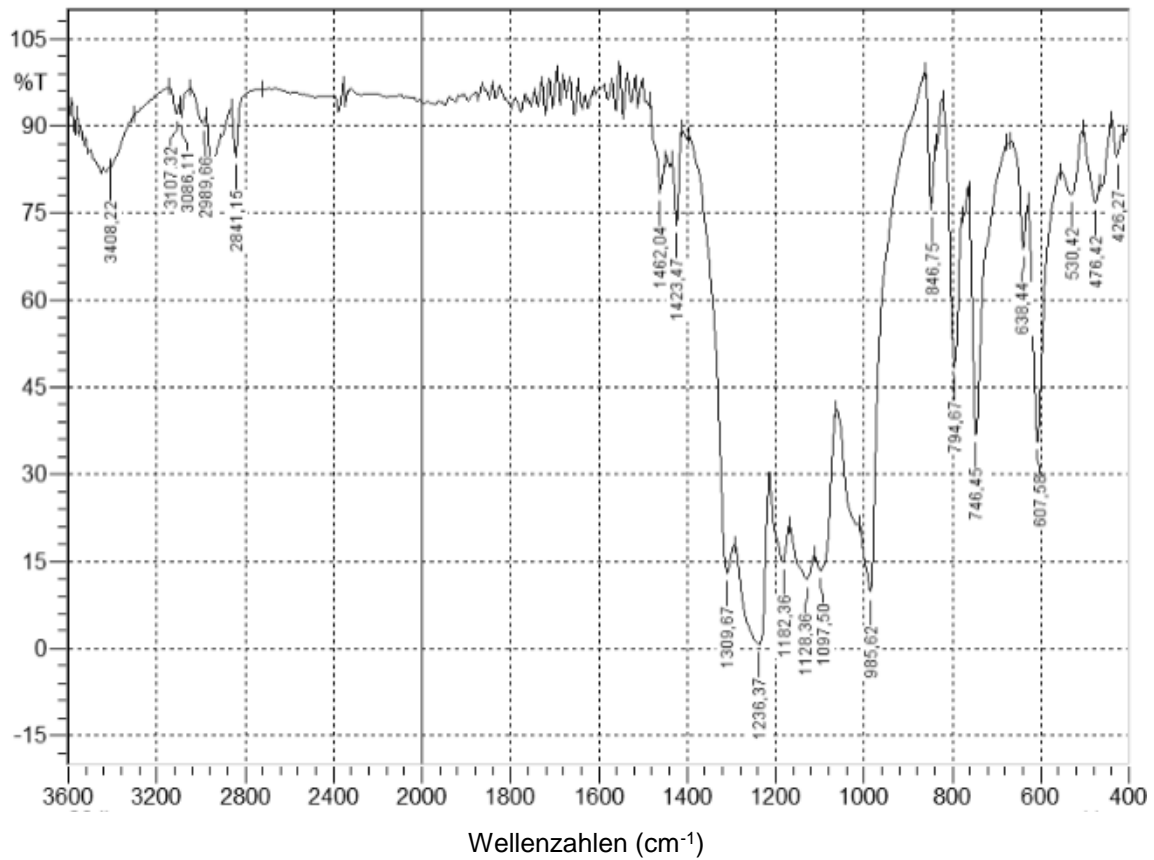


7.8 Spektren von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$ Abb.A57: IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$ .Abb.A58: X-Band-EPR-Spektrum von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$  bei  $T = \text{RT}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

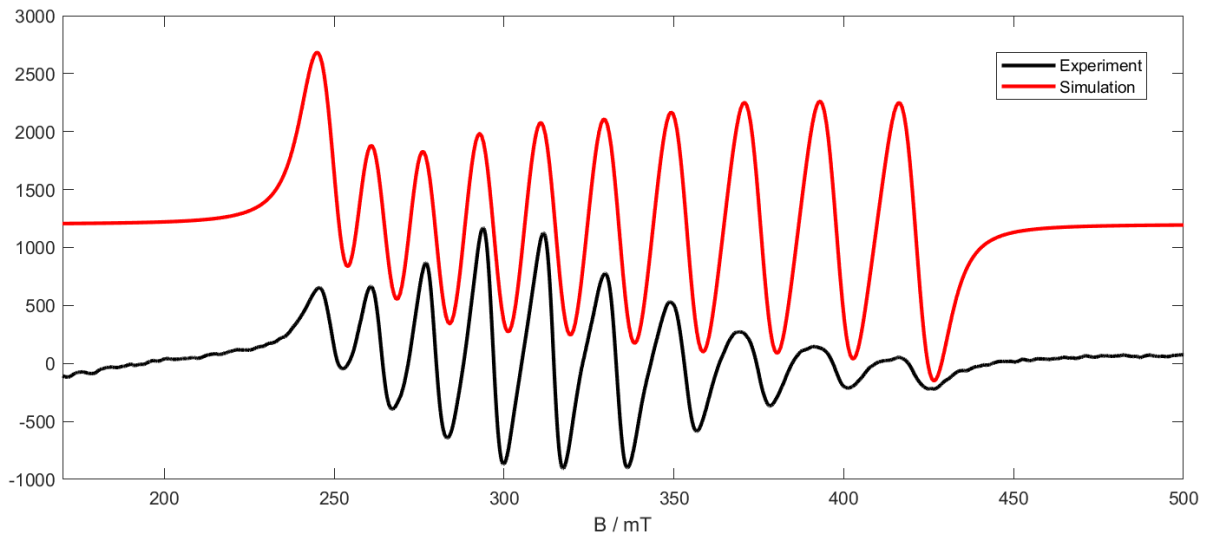


**Abb.A59:** X-Band-EPR-Spektrum von  $[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$  bei  $T = 77\text{K}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

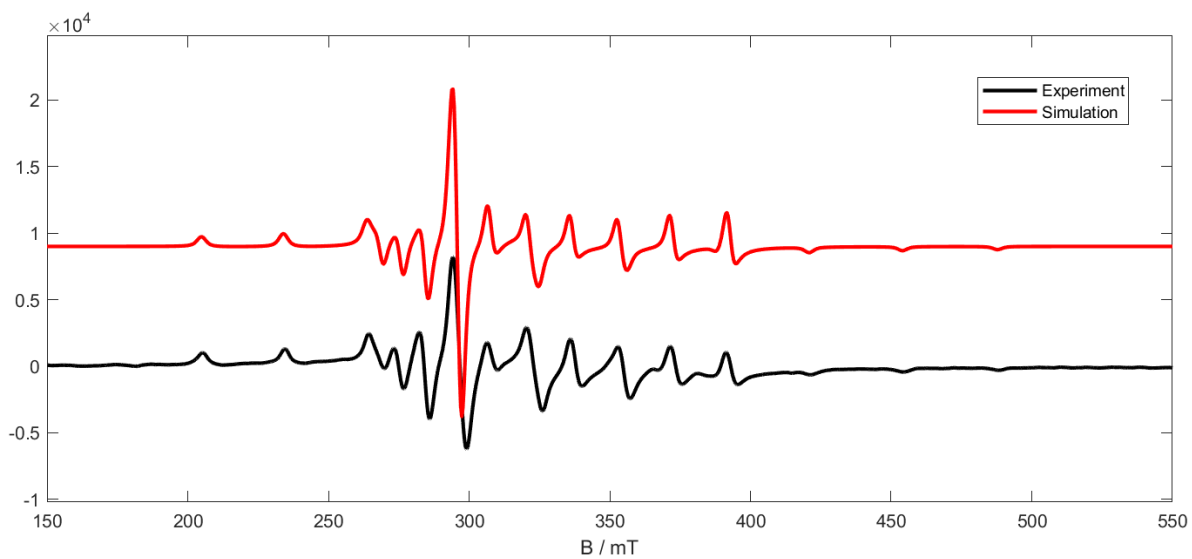
## 7.9 Spektren von $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$



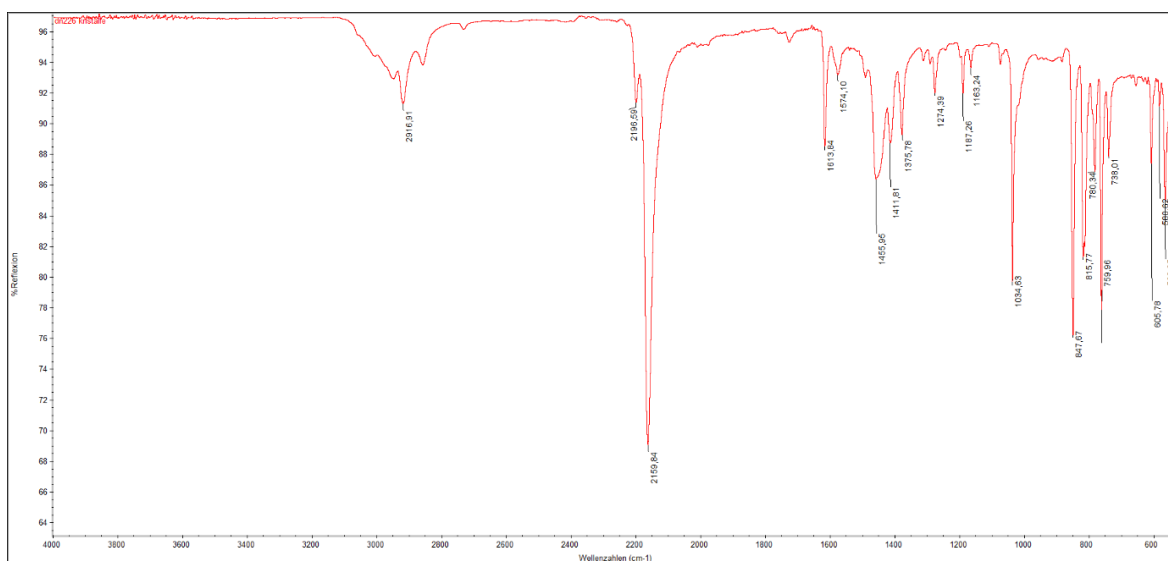
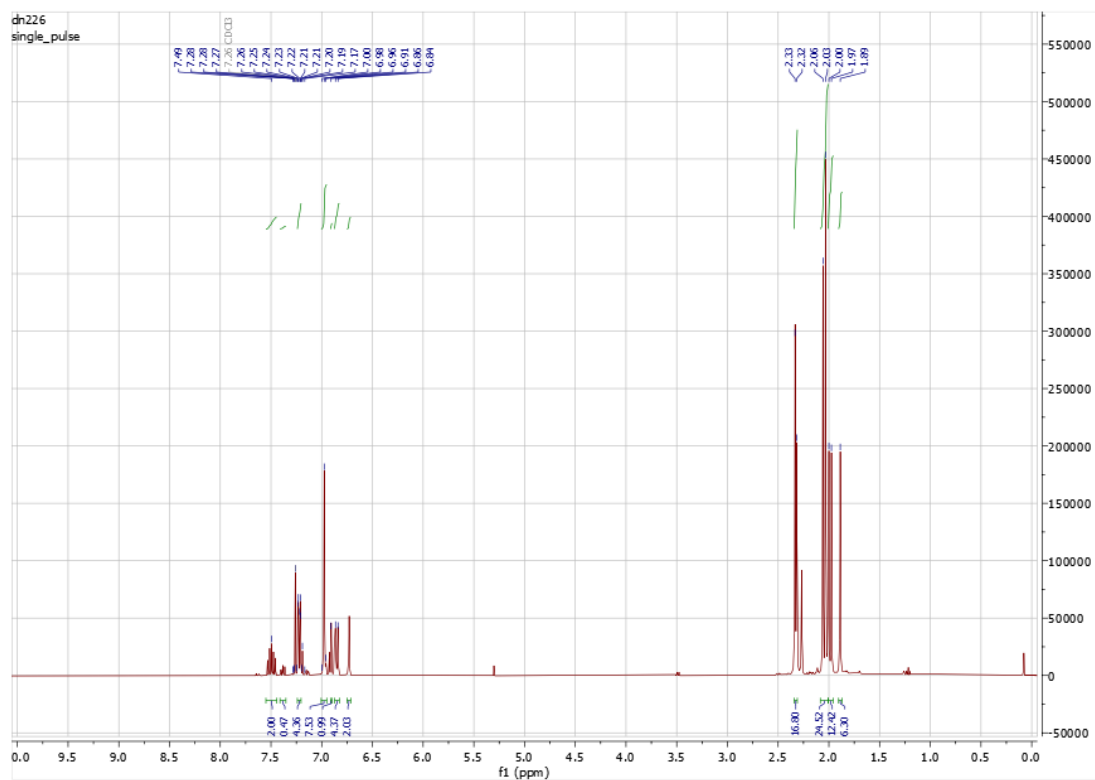
**Abb.A60:** IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$ .



**Abb.A61:** X-Band-EPR-Spektrum von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$  bei  $T = \text{RT}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).



**Abb.A62:** X-Band-EPR-Spektrum von  $[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{L}^{\text{OMe}})]\text{Cl}$  bei  $T = 77\text{K}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

7.17 Spektren von  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3]$ Abb.A63: IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3]$ .Abb.A64:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3]$  in  $\text{CDCl}_3$ .

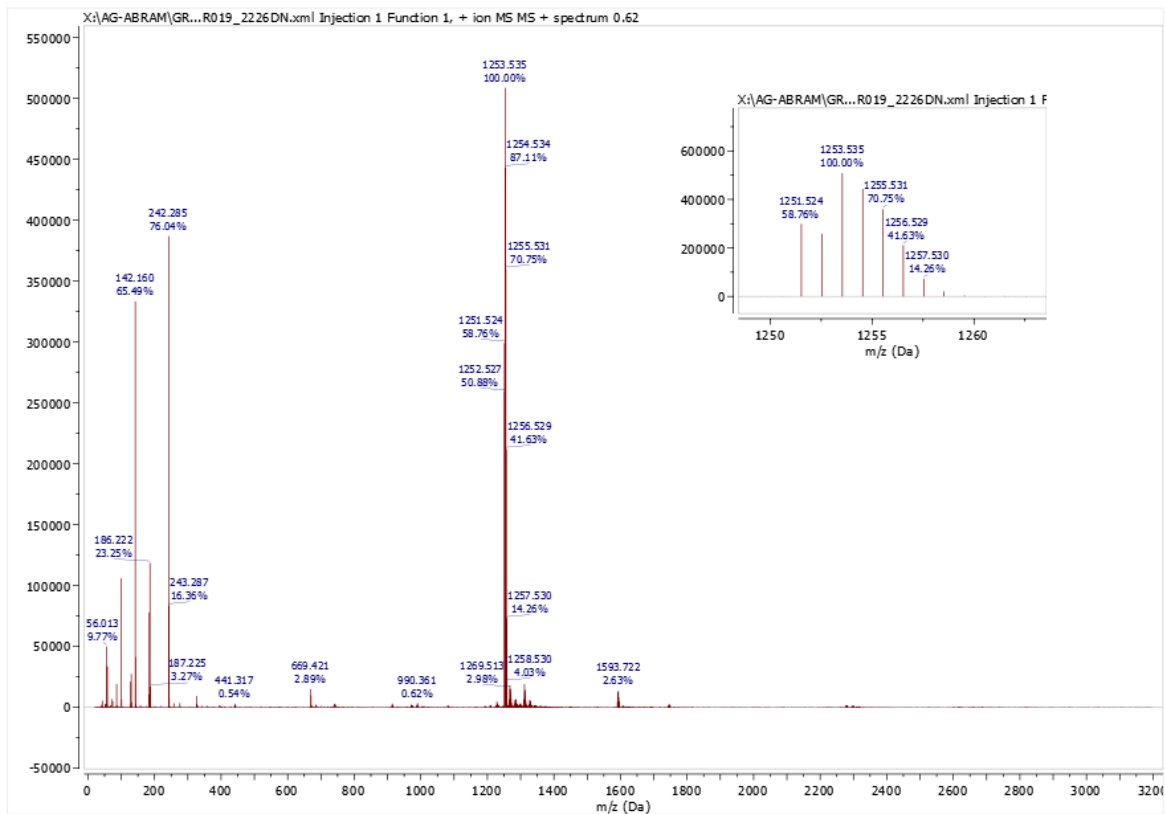


Abb.A65: ESI+-Massenspektrum von  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NC}_{12}(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3]$ .

### 7.18 Spektren von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$

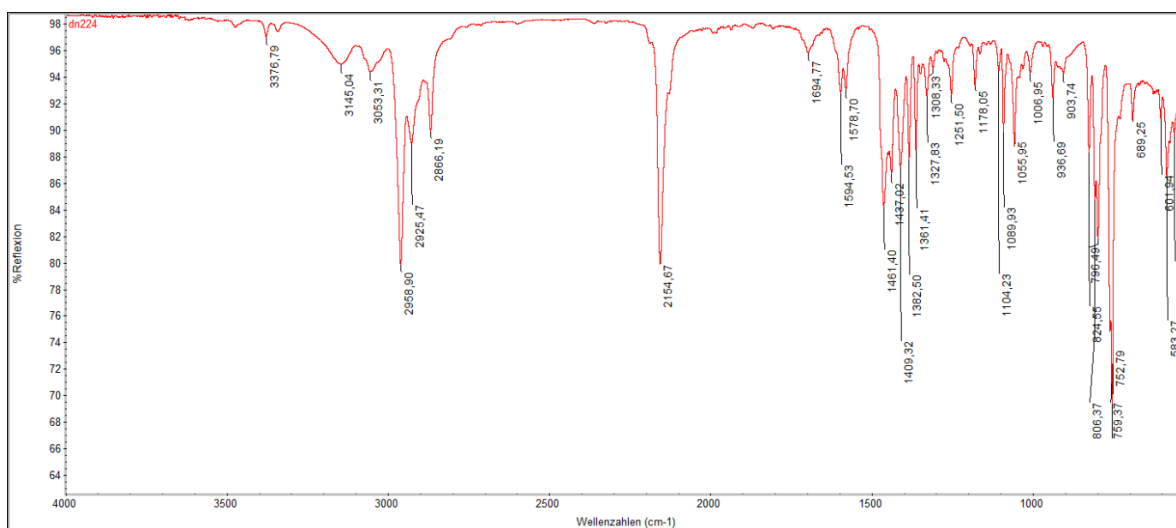


Abb.A66: IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$ .

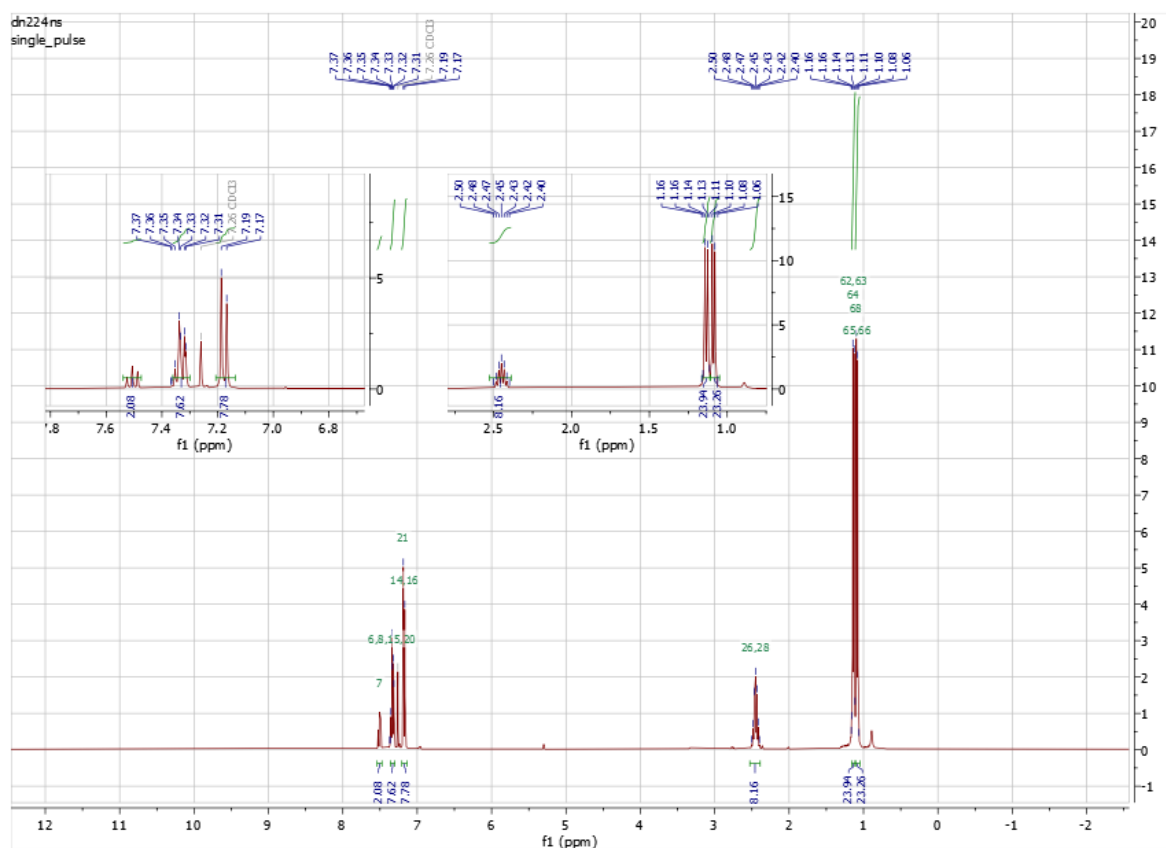


Abb.A67:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$ .

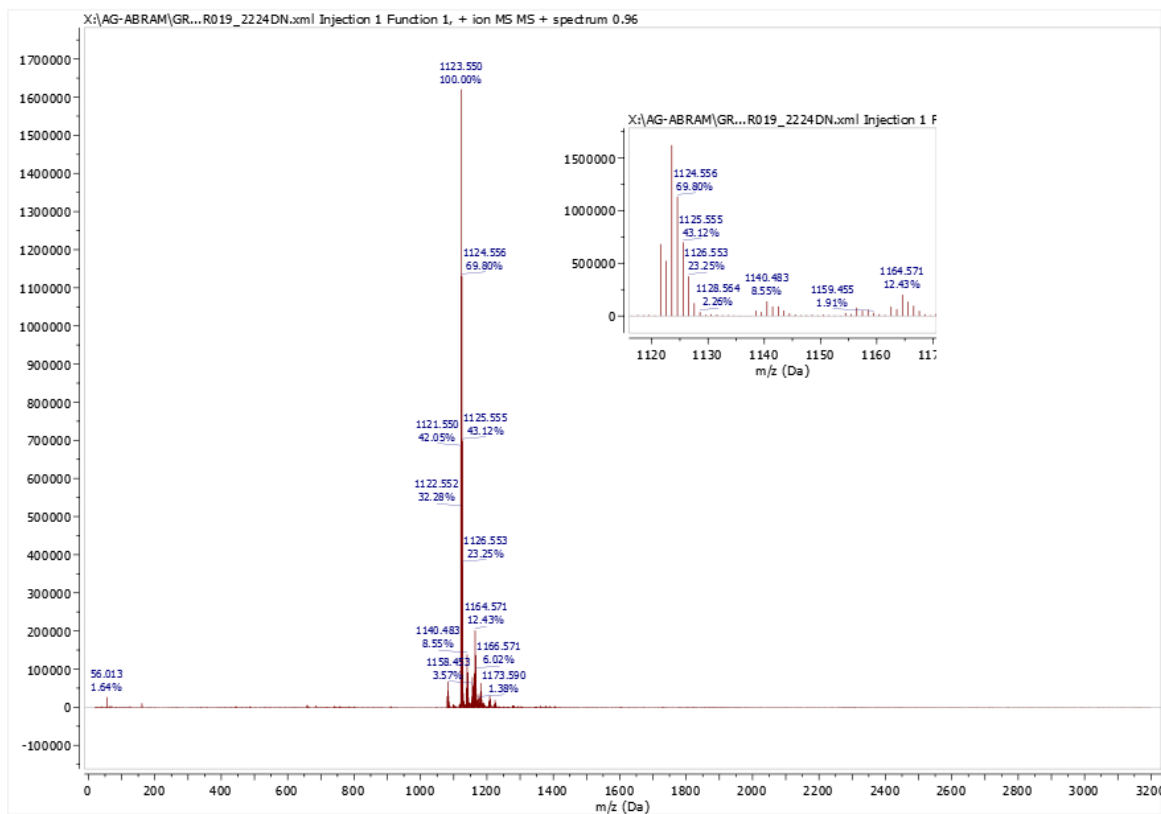


Abb.A68: ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum von [Re<sup>V</sup>NCI<sub>2</sub>(CNAr<sup>Dipp2</sup>)<sub>2</sub>] in MeCN.



### 7.19 Spektren von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$

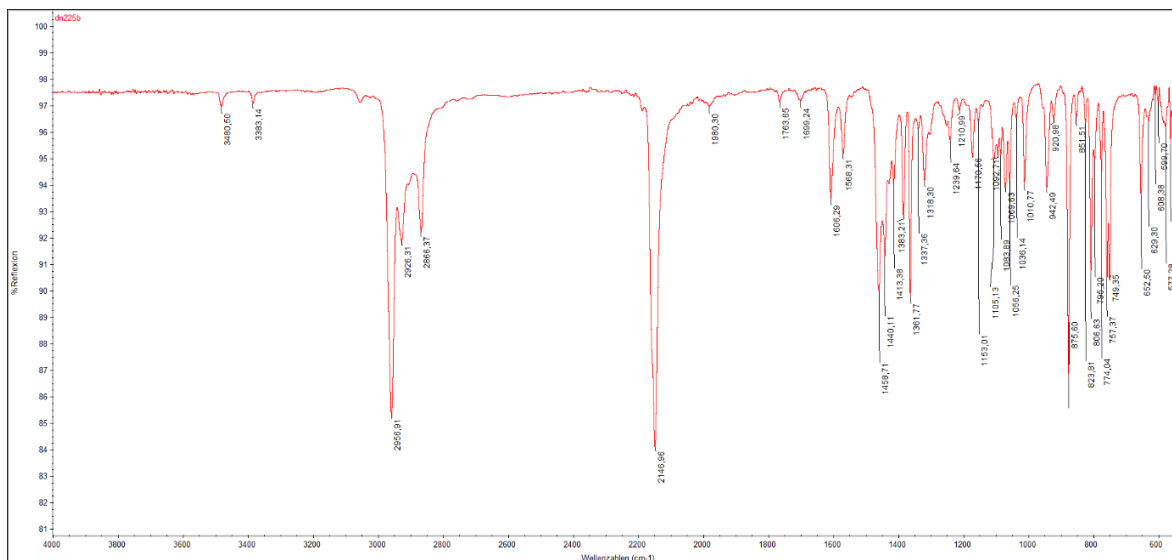


Abb.A69: IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$ .

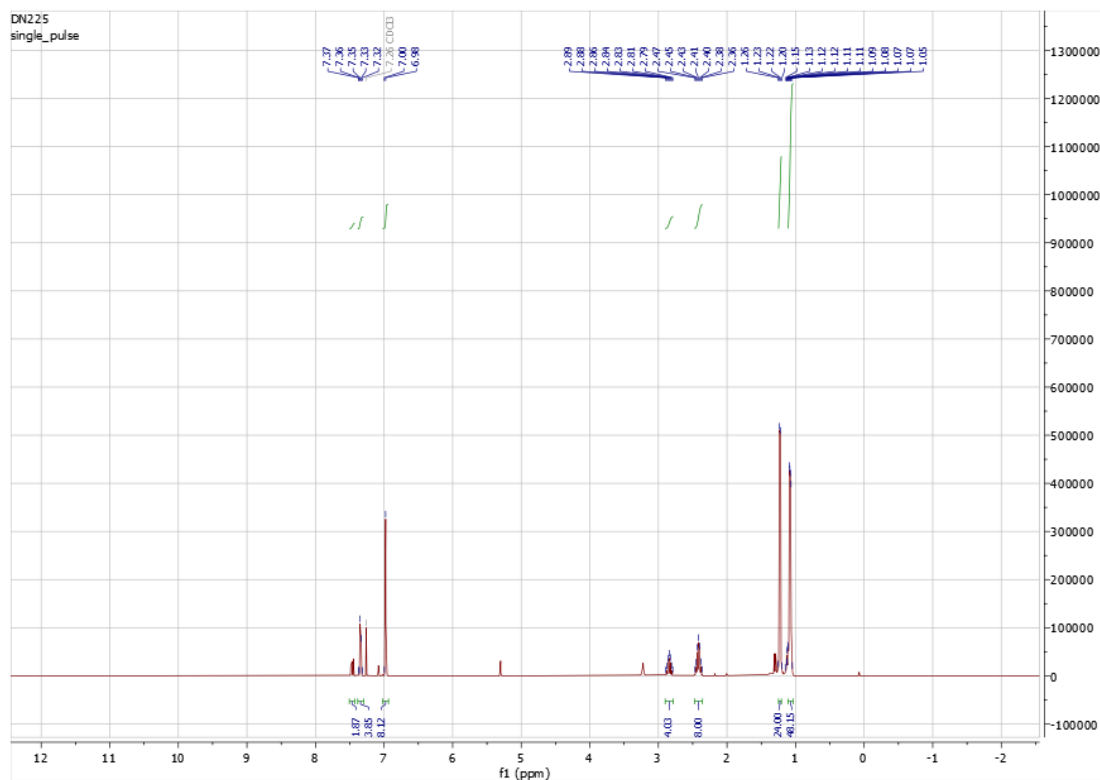


Abb.A70:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$  in  $\text{CDCl}_3$ .

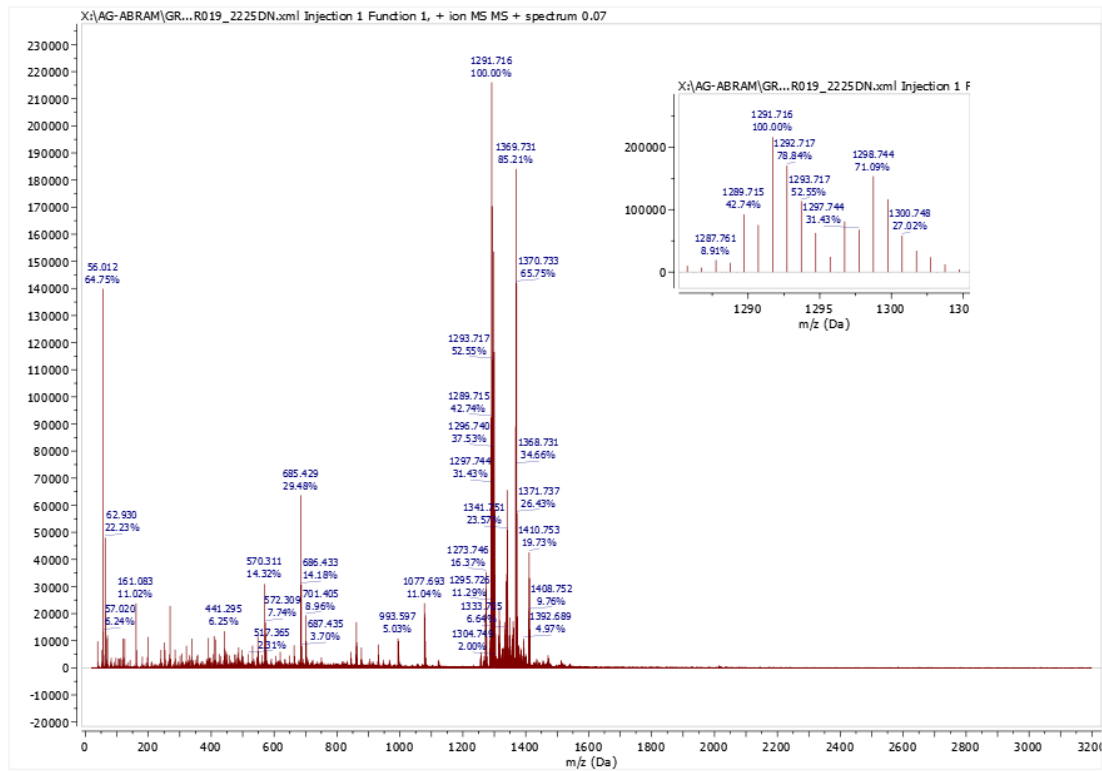
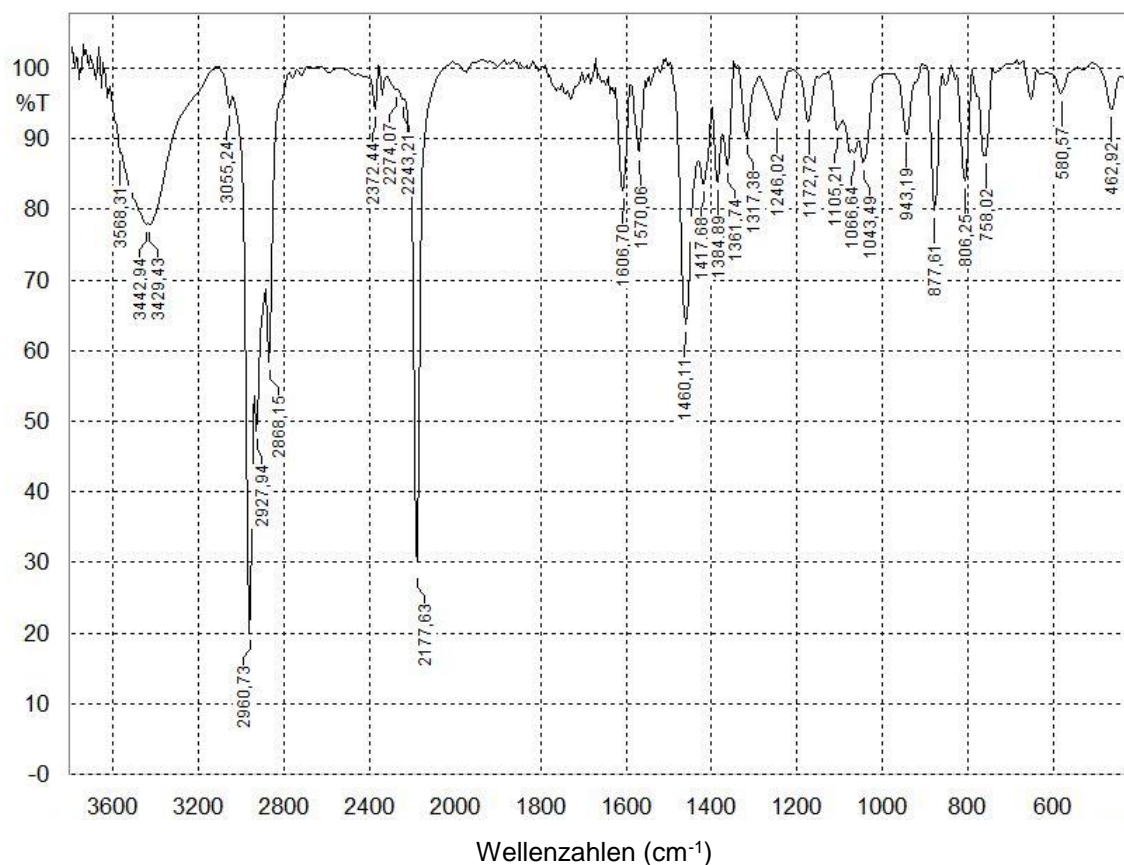
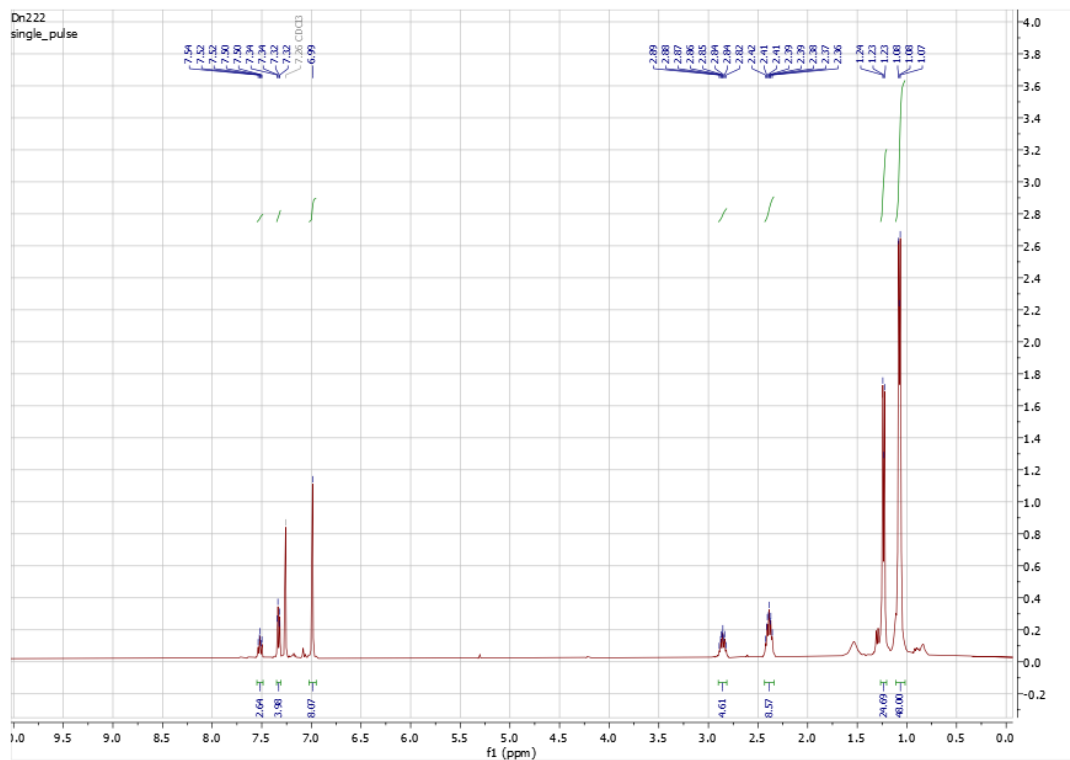
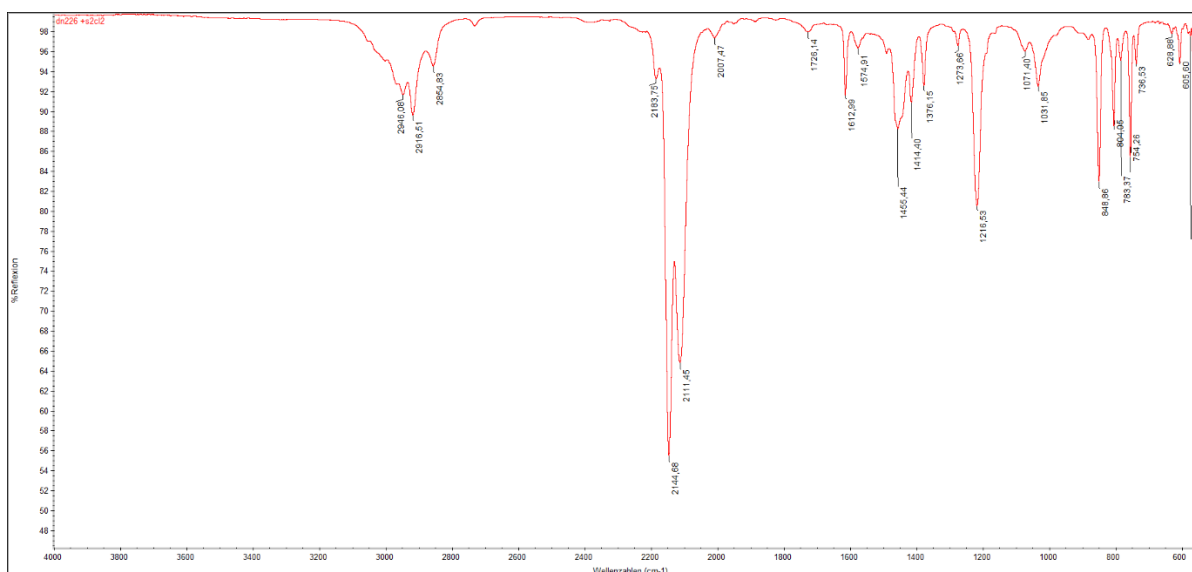
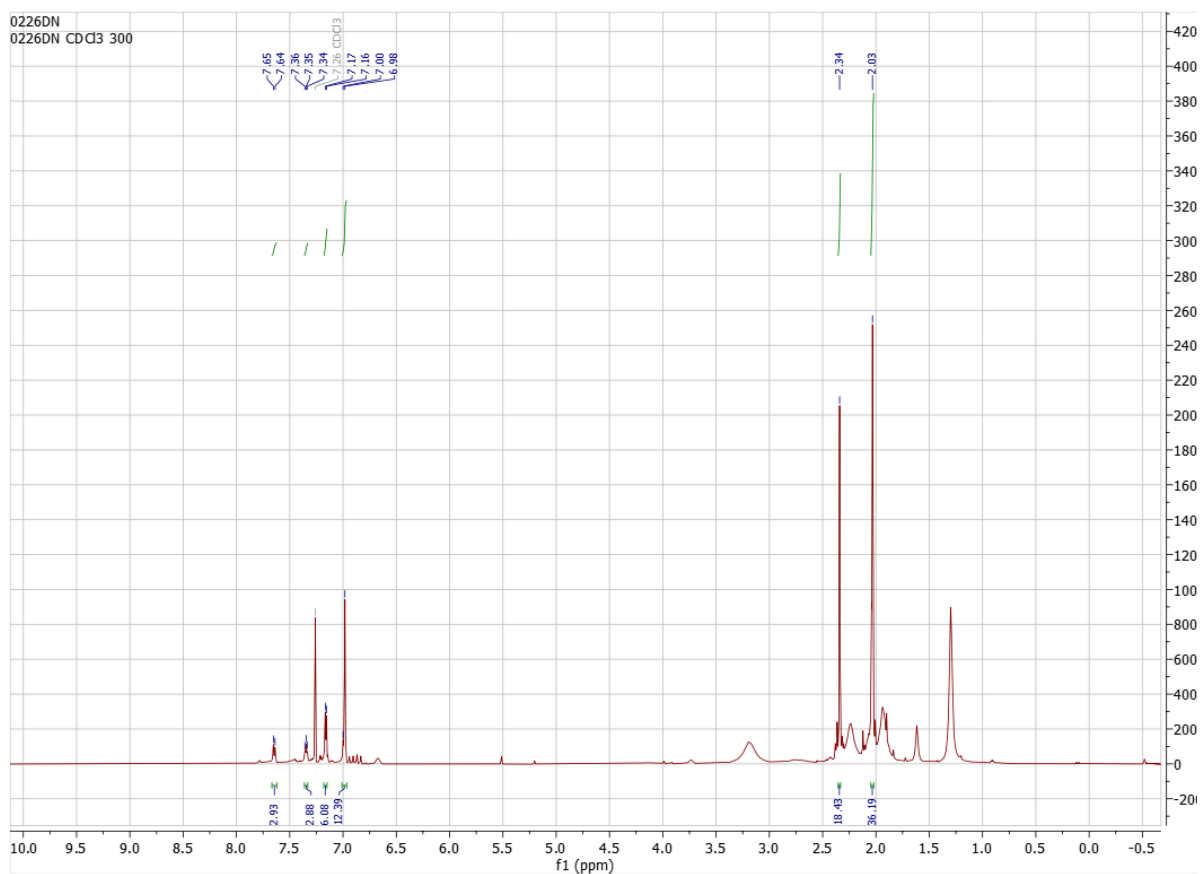


Abb.A71: ESI+-Massenspektrum von  $[ReVNC1_2(CNAr^{Tripp}_2)_2]$ .

7.20 Spektren von  $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$ Abb.A72: IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$ .Abb.A73:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$  in  $\text{CDCl}_3$ .



7.21 Spektren von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3]$ Abb.A74: IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3]$ Abb.A75:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3]$ .

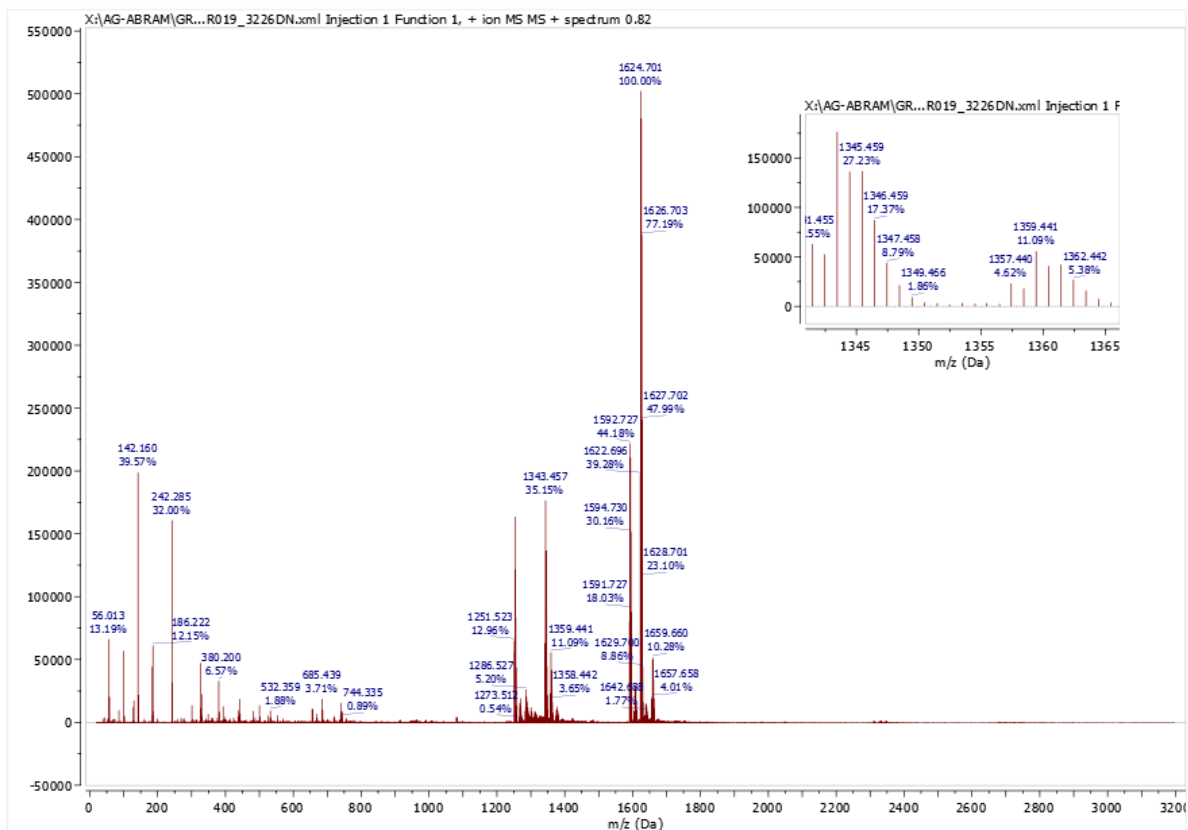
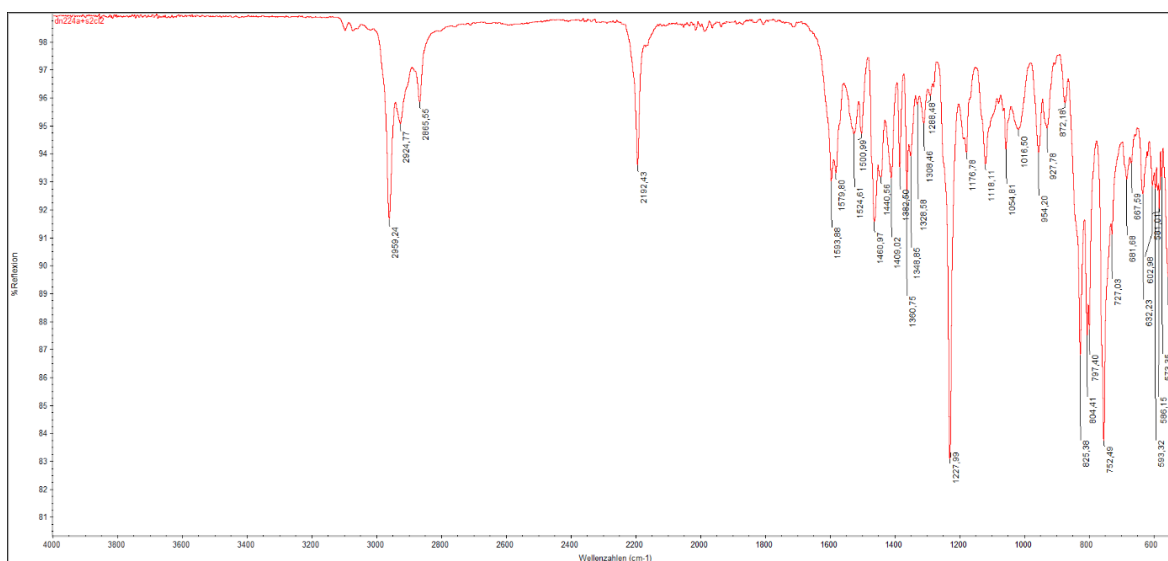
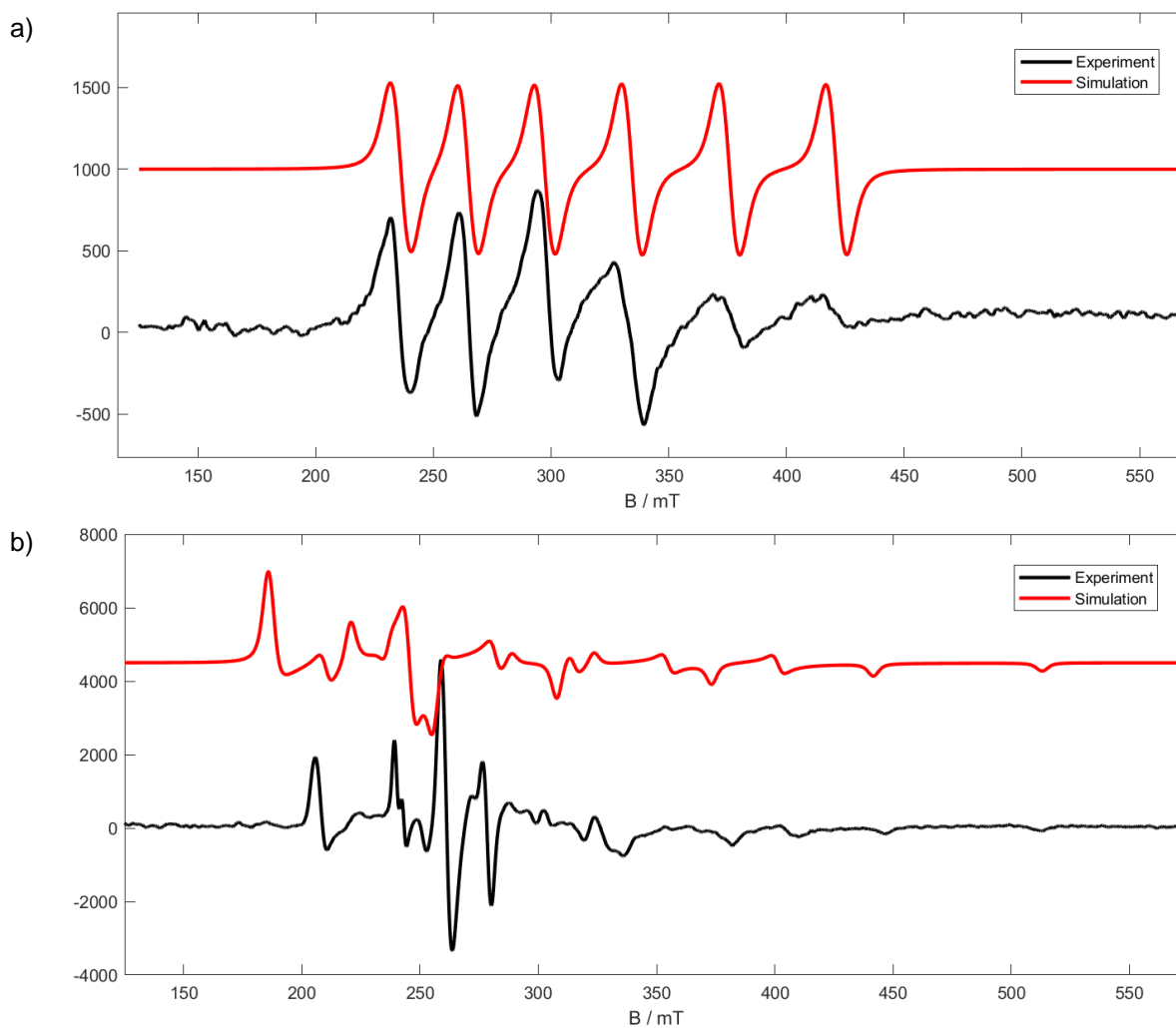


Abb.A76: ESI+-Massenspektrum von  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_3]$  in MeCN.

7.22 Spektren von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$ Abb.A77: IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$ .Abb.A78: X-Band-EPR-Spektren von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$  bei a) RT ( $\text{CHCl}_3$ ) und b) 77K (Toluol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

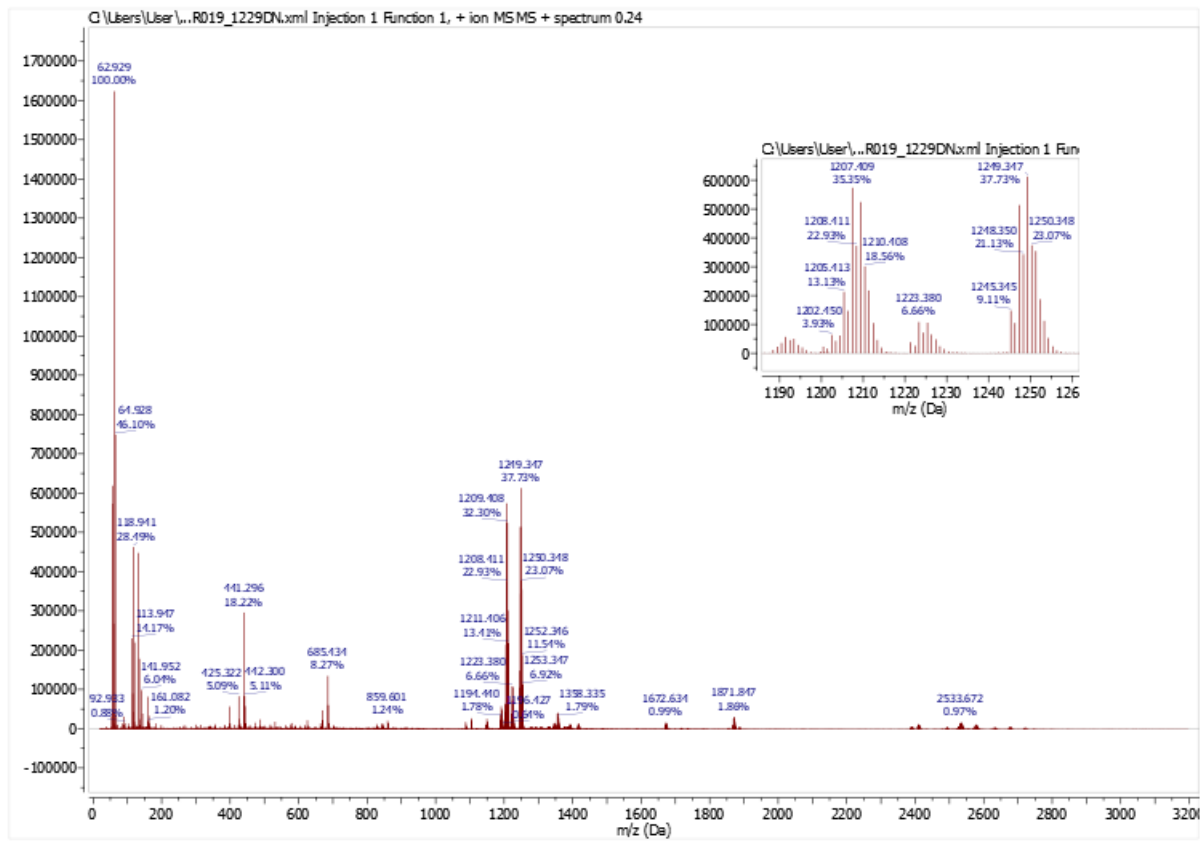


Abb.A79: ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum von [Re<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(CNAr<sup>Dipp2</sup>)<sub>2</sub>].



## 7.23 Spektren von $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$

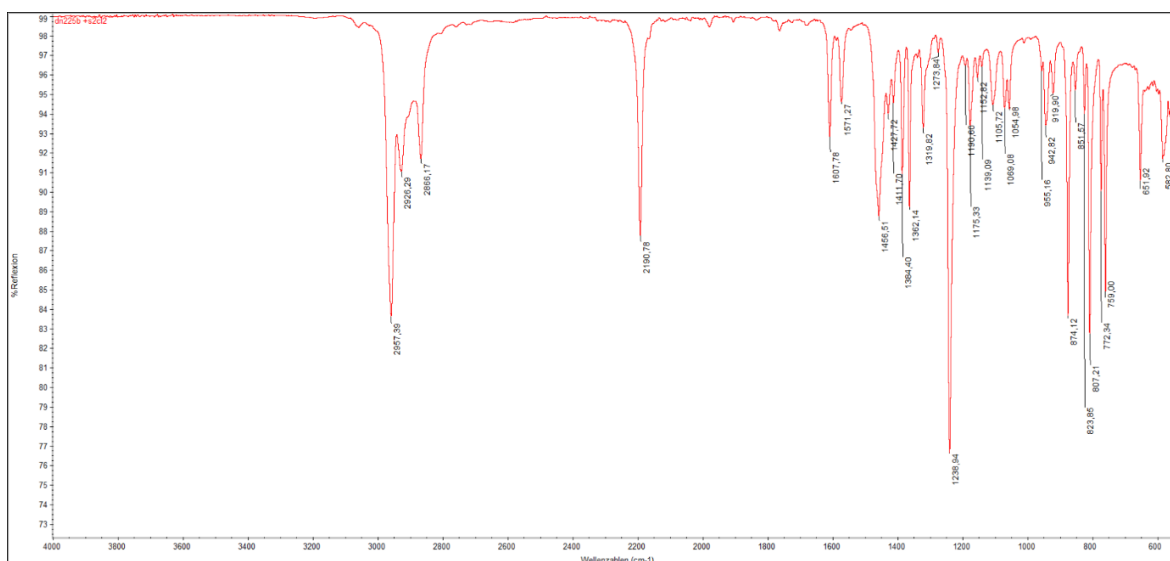


Abb.A80: IR-Spektrum (ATR) von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$ .

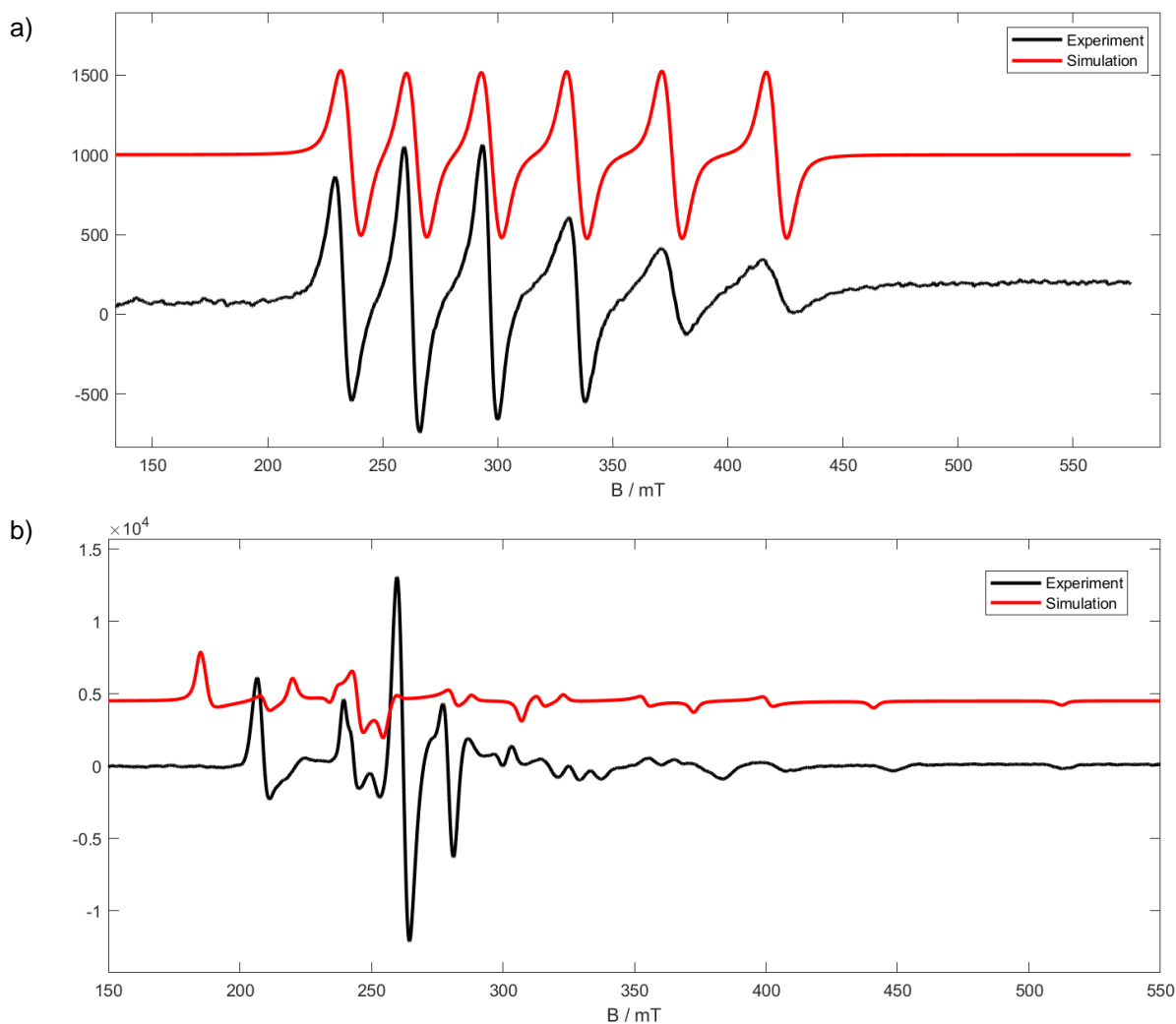


Abb.A81: X-Band-EPR-Spektren von  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$  bei a) RT ( $\text{CHCl}_3$ ) und b) 77K (Toluol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

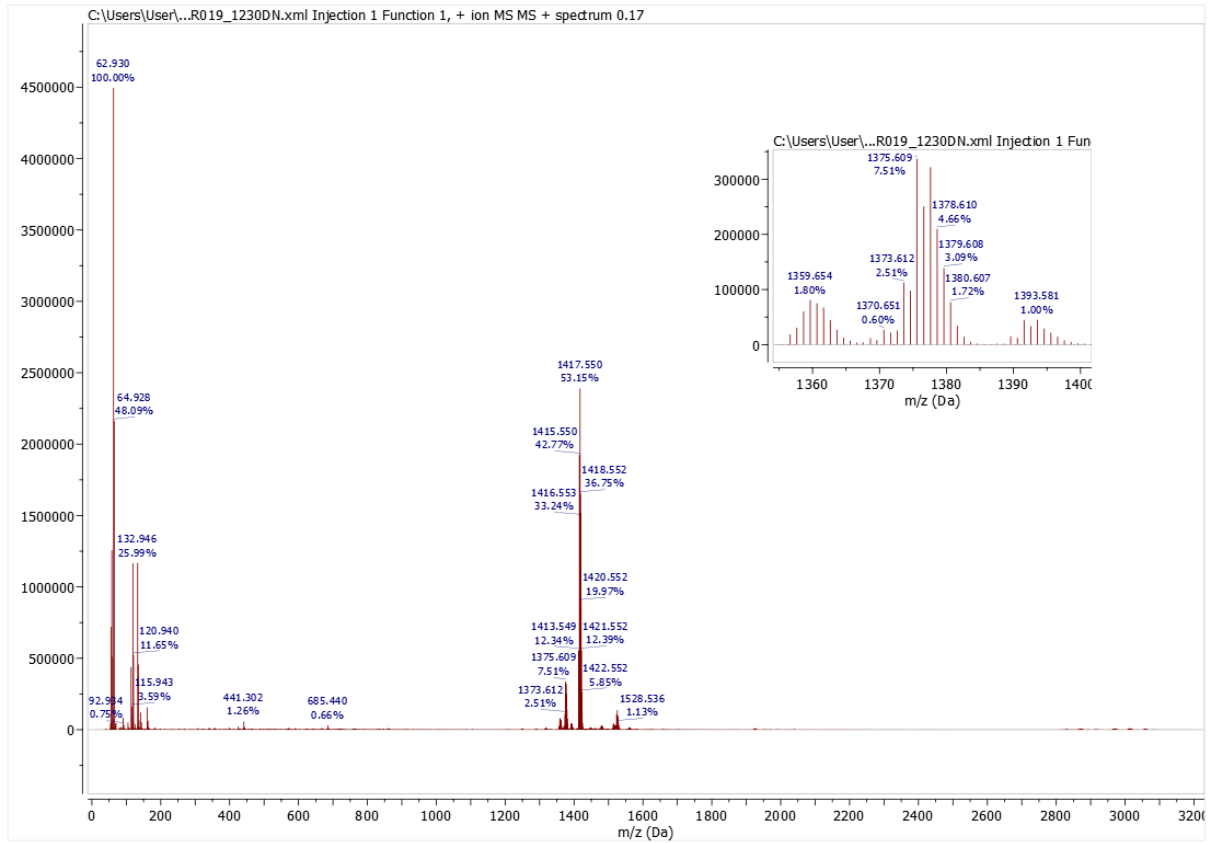
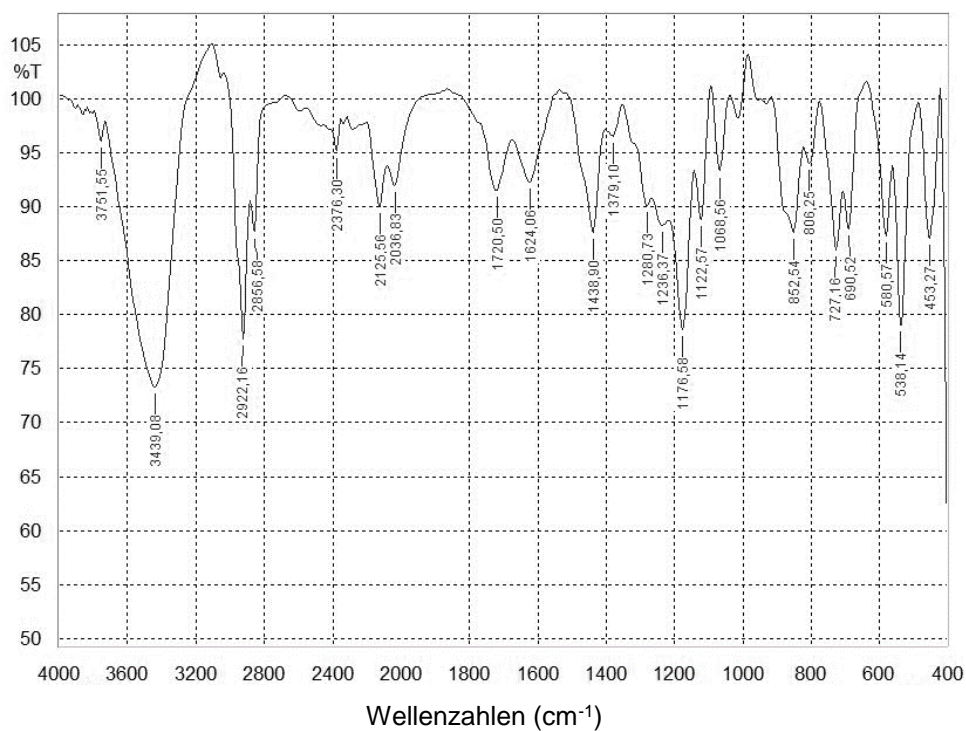
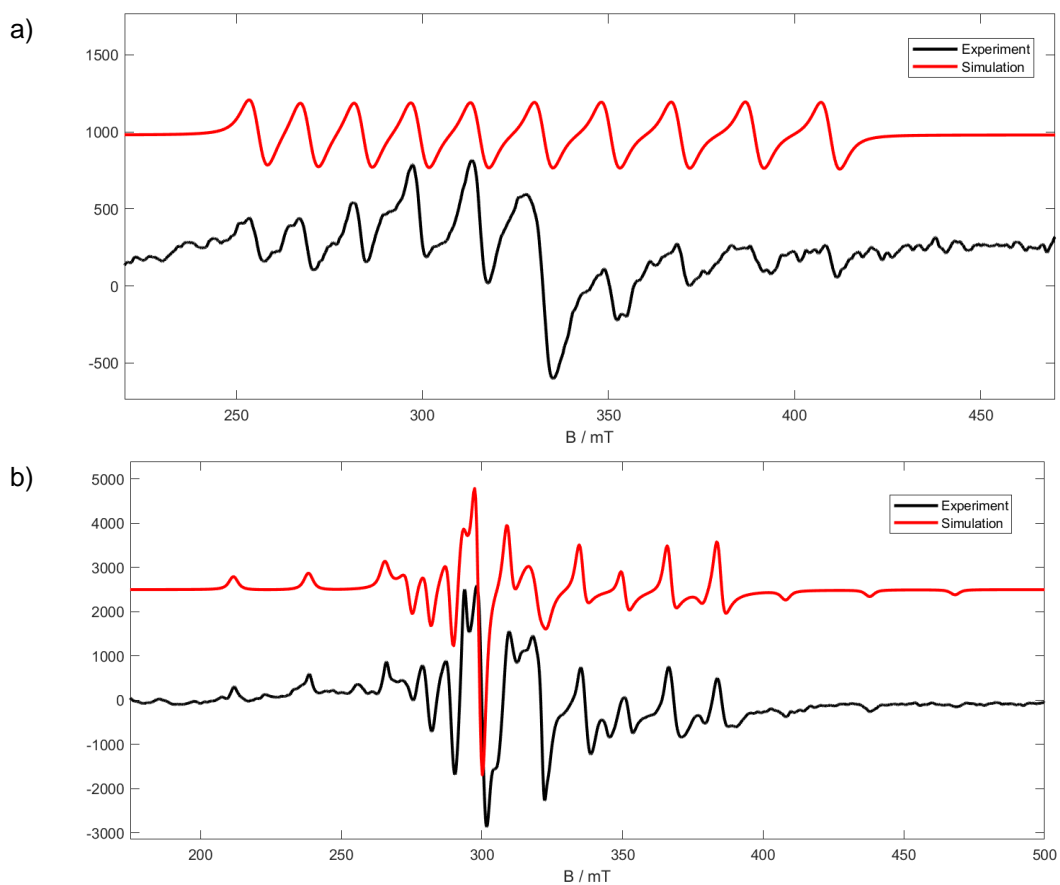


Abb.A82: ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum von Massenspektrum von [Re<sup>II</sup>(NS)Cl<sub>3</sub>(CNAr<sup>Tripp2</sup>)<sub>2</sub>].

7.24 Spektren von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_2]$ Abb.A83: IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_2]$ .Abb.A84: X-Band-EPR-Spektrum von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_2]$  bei a) RT ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und b) 77K ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).



## 7.25 Spektren von $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$

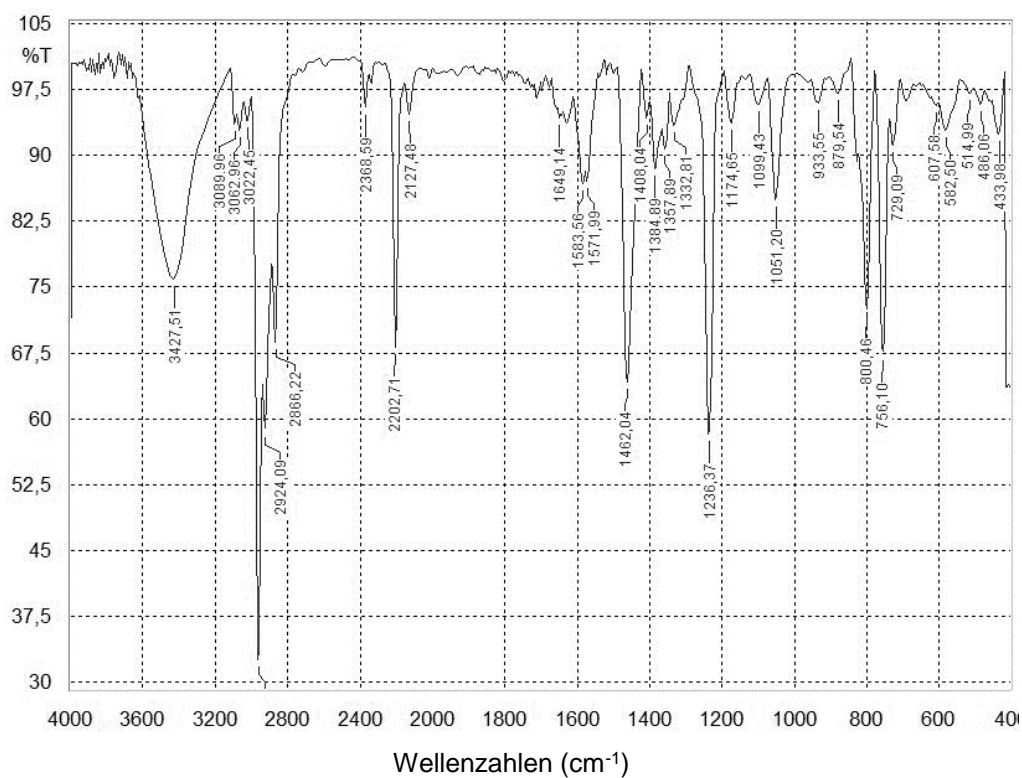


Abb.A85: IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$ .

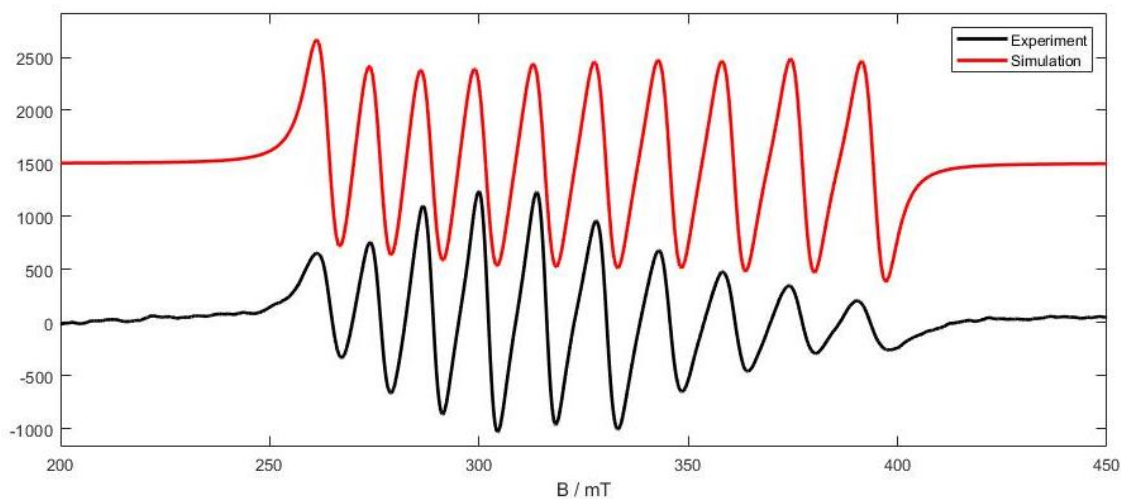
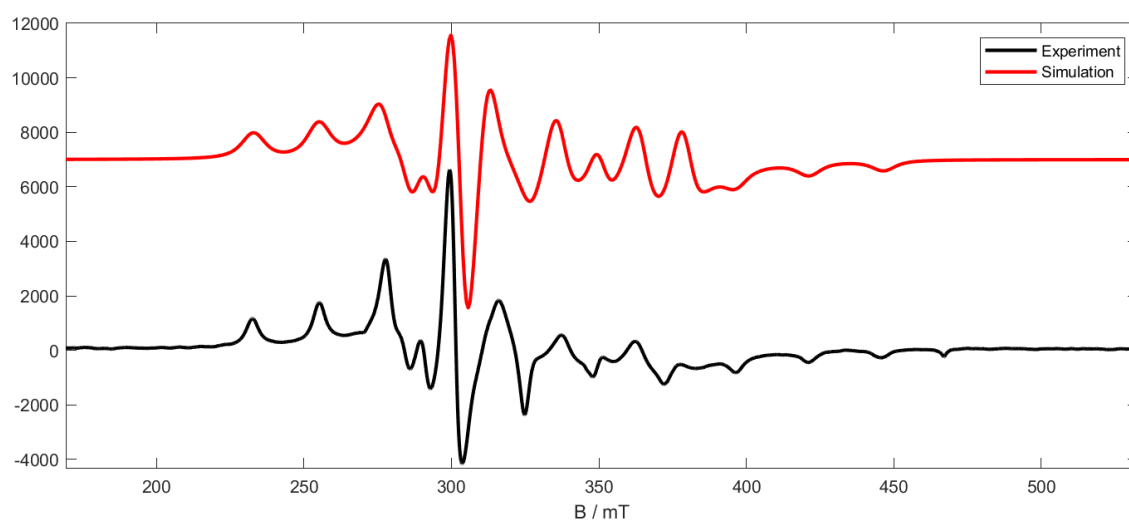


Abb.A86: X-Band-EPR-Spektrum von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$  bei RT ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).



**Abb.A87:** X-Band-EPR-Spektrum von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Dipp2}})_2]$  bei 77K ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

## 7.26 Spektren von $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$

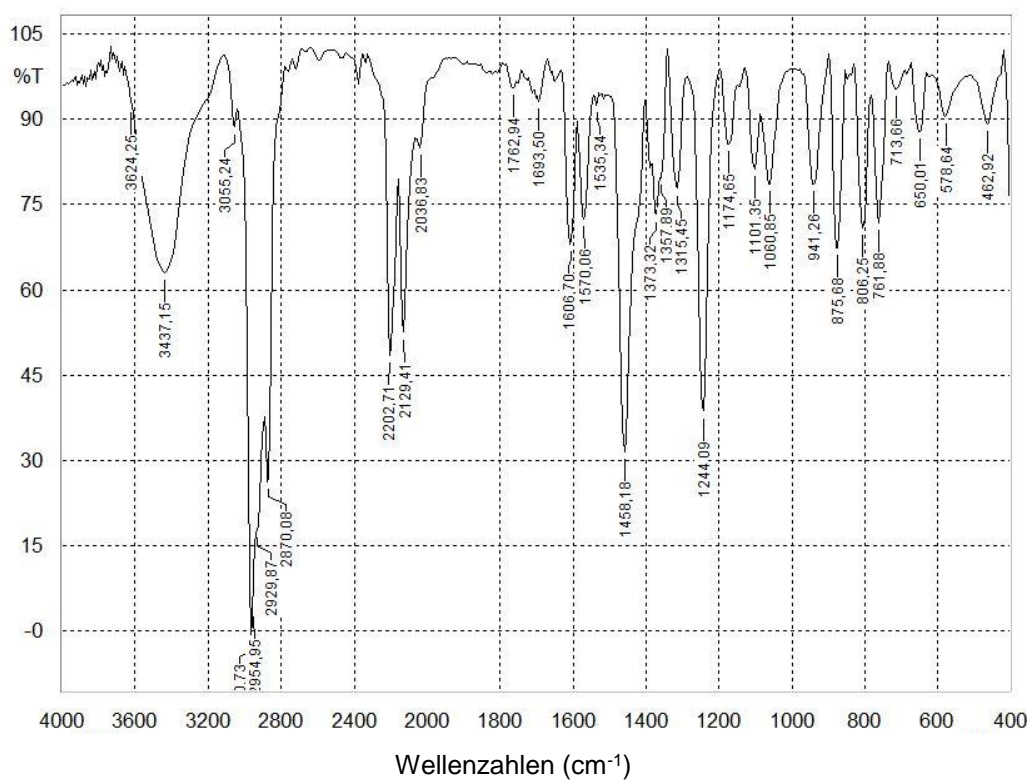


Abb.A88: IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$ .

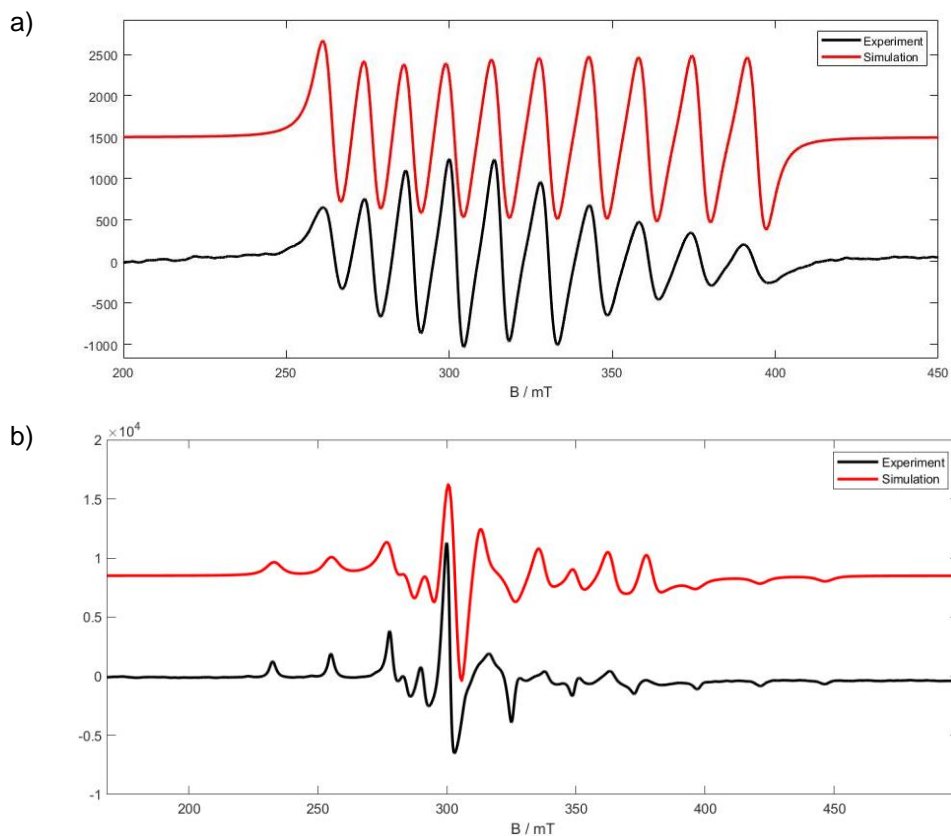


Abb.A89: X-Band-EPR Spektrum von  $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{CNAr}^{\text{Tripp2}})_2]$  bei a) RT ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und b) 77K ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).





