

Rhenium- und Technetiumphenylimidokomplexe mit fluorierten Liganden

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

Clemens Scholtysik
aus Traunstein

2017

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von 05.2013 - 12.2017 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ulrich Abram am Institut für Chemie und Biochemie angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Abram
2. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Lentz

Disputation am 23.01.2018

Mein Dank gilt:

Professor Ulrich Abram für das Forschungsthema, die zahlreichen produktiven Diskussionen, die ständige Ansprechbereitschaft bei Anliegen und Problemen, dafür dass er nie den Glauben am Gelingen der Arbeit verloren hat und mir das entsprechend kommuniziert hat und für sein großes Verständnis dafür, dass Familie manchmal vorgeht.

Professor Dieter Lentz für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Dr. Adelheid Hagenbach für die kristallographischen Messungen und die Hilfe in zahlreichen kristallographischen Fragen, für ihre allgemeine fachliche und mentale Unterstützung, für die vielen Gespräche über Fachliches und Persönliches gleichermaßen und für ihre Freundschaft.

Jacqueline Grewe für die umfangreiche Hilfe bei organisatorischen Dingen und die zahlreichen Bestellungen sowie Detlef Wille für die Technetiumgehaltsbestimmungen.

Christelle Njiki Noufele für die DFT-Rechnungen, die vielen fachlichen Diskussionen und persönlichen Gespräche und für die in unserer Zeit in der AG entstandene Freundschaft.

Professor Hung Huy Nguyen und Professor Pedro Ivo da Silva Maia sowie Gisele Bulhões Portapilla für die Durchführung der biologischen Tests.

Federico Salsi für die großzügige Möglichkeit seine fluorierten Liganden verwenden zu dürfen.

Dr. Janine Ackermann und Dr. Samundeswari Sendil Kumar für die Einführung in die Arbeitsweise im Isotopenlabor.

Der gesamten AG Abram für die Arbeitsatmosphäre, insbesondere Suelen Sucena, Bruno Noschang Cabral und Abdullah Abdulkader für die entstandenen Freundschaften.

Den ehemaligen Arbeitsgruppemitgliedern Dr. Juan Castillo Gomez und Philip Schweighöfer für so manche mentale Unterstützung zu Beginn meiner Arbeit.

Bernd Kuhn für den ausführlichen Erfahrungsaustausch über Rheniumphenylimidochemie.

Meinen Forschungspraktikantinnen Birte Gruber und Corinna Schattschneider für ihr Interesse und ihre Mitarbeit an meiner Forschung.

Olaf Nachtigall für die Hilfe bei den cyclovoltammetrischen Messungen.

Meinen Schwiegereltern für die unschätzbare Unterstützung in den letzten Monaten im familiären Bereich.

Meinen Eltern, die mich immer bedingungslos durch Höhen und Tiefen hindurch unterstützt haben.

Meiner Frau Almut und meinen Töchtern Pauline, Agnes und Theresa dafür, dass sie mein Lebensmittelpunkt sind.

Inhalt

| | |
|---|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Allgemeines | 1 |
| 1.2 Rhenium- und Technetiumphenylimidokomplexe | 2 |
| 1.3 Zielsetzung | 3 |
| 2 Fluorierte Phenylimidokomplexe mit einzähnigen Liganden | 5 |
| 2.1 Re(V)-Komplexe | 5 |
| 2.2 Tc(V)-Komplexe | 12 |
| 2.3 Elektrochemische Oxidation | 16 |
| 3 Re(V)- und Tc(V)-Komplexe mit Acetylacetonatderivaten | 19 |
| 3.1 Re(V)-Phenylimidokomplexe | 21 |
| 3.1.1 Komplexe mit Acetylaceton und Hexafluoroacetylaceton | 21 |
| 3.1.2 Komplexe mit asymmetrisch fluorierten Acetylacetonatderivaten | 26 |
| 3.2 Tc(V)-Phenylimidokomplexe | 34 |
| 3.3 Oxidokomplexe | 36 |
| 4 Re(V)-Komplexe mit Benzoylthioharnstoffen und Benzamidinen | 39 |
| 4.1 Komplexe mit Benzoylthioharnstoffen | 39 |
| 4.2 Komplexe mit Thiosemicarbaziden | 46 |
| 4.3 Tests auf biologische Aktivität | 51 |
| 4.3.1 Biologische Aktivität gegen Krebszellen | 52 |
| 4.3.2 Biologische Aktivität gegen <i>Trypanosoma cruzi</i> | 54 |
| 5 Experimenteller Teil | 57 |
| 5.1 Ausgangsmaterialien | 57 |
| 5.2 Untersuchungsmethoden | 57 |
| 5.3 Strahlenschutz | 59 |
| 5.4 Synthesen | 59 |
| 5.4.1 Technetiumkomplexe | 59 |
| 5.4.2 Rheniumkomplexe | 62 |
| 6 Zusammenfassung | 77 |
| 7 Literatur | 85 |
| 8 Kristallographischer Anhang | 91 |

Abkürzungen

| | |
|-----------------|---|
| Abb. | Abbildung |
| abs. | absolut |
| Ac | Acetyl |
| arom. | aromatisch |
| ber. | berechnet |
| Hbtu | Benzoylthioharnstoff |
| Bu ^t | <i>tert</i> -Butyl |
| d | Duplett |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| ESI | Elektronensprayionisierung |
| Et | Ethyl |
| gef. | gefunden |
| Hacac | Acetylaceton |
| Htfac | Trifluoroacetylaceton |
| Hhfac | Hexafluoroacetylaceton |
| IR | infrarot |
| L | Ligand |
| m | medium (IR), Multiplett (NMR) |
| Me | Methyl |
| MeCN | Acetonitril |
| MeOH | Methanol |
| MS | Massenspektrometrie |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz) |
| Ph | Phenyl |
| pn | Propylendiamin |
| ppm | parts per million |
| RT | Raumtemperatur |
| s | strong (stark, IR), Singulett (NMR) |
| t | Triplett |
| Tab. | Tabelle |
| THF | Tetrahydrofuran |
| w | weak (schwach) |

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Technetium ist ein Übergangsmetall, das im Periodensystem der Elemente in der siebten Gruppe und in der fünften Periode steht. Es ist das leichteste Element, von dem es keine stabilen Isotope gibt. ^{99}Tc ist ein schwacher β^- -Strahler mit einer Halbwertszeit von $2.11 \cdot 10^5$ Jahren. Als Spaltprodukt aus der Kernspaltung von ^{235}U ist es in makroskopischen Mengen zugänglich und eignet sich damit gut für chemische Untersuchungen. Das schwerere Homologe des Technetiums, das Element Rhenium, weist in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung im Wesentlichen zwei Isotope auf: ^{185}Re und ^{187}Re . Letzteres ist mit einer Halbwertszeit von $4.12 \cdot 10^{10}$ Jahren ebenfalls schwach radioaktiv. Die Chemie dieser beiden Elemente ist sich in vielen Bereichen sehr ähnlich, weswegen Rhenium oftmals als Modellsystem für das radioaktive Technetium verwendet wird.

Die Komplexchemie des Rheniums und Technetiums ist aufgrund des radiopharmazeutischen Potentials dieser beiden Metalle im Fokus anorganisch chemischer Forschung. $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ist das am meisten genutzte Radionuklid für diagnostische Anwendungen, da es über dafür beinahe optimale physikalische Eigenschaften verfügt ($E_\gamma = 140 \text{ keV}$, $t_{1/2} = 6.02 \text{ h}$) und zudem über ein kommerzielles $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ Generatorsystem zugänglich ist.^[1,2] Mit ^{186}Re ($E_{\text{max}} = 1.1 \text{ MeV}$, $t_{1/2} = 90.64 \text{ h}$) und ^{188}Re ($E_{\text{max}} = 2.1 \text{ MeV}$, $t_{1/2} = 17 \text{ h}$) sind zudem seit einigen Jahren zwei Rheniumisotope für therapeutische Anwendungen in der Diskussion.^[3,4] Grundlegende Kenntnisse über die Koordinationschemie des Rheniums und Technetiums sind dafür von großer Bedeutung. Da viele Technetiumkomplexe für radiopharmazeutische Anwendungen ein Tc(V)-Oxido-Core besitzen, sind sowohl für Technetium, als auch für Rhenium Oxidokomplexe die chemisch am besten untersuchte Substanzklasse. Über das zum Oxido-Core isoelektronische Phenylimido-Core ist deutlich weniger bekannt.

Der Imidoligand wird in der Regel als NR^2 -Fragment mit abgeschlossener Elektronenschale betrachtet. In vielen Fällen ist der organische Rest dabei aromatisch, es gibt aber auch Imidoliganden mit aliphatischen Substituenten. Der Ligand kann linear oder gewinkelt koordinieren (Abb. 1.1). Bei einem gewinkelten Imidoliganden beteiligt sich das freie Elektronenpaar nicht an der Bindung, was eine formale Bindungsordnung von 2 zur Folge hat. Es liegt eine sp^2 -Hybridisierung am Stickstoffatom vor und das NR^2 -Fragment fungiert als 4-Elektronendonator. Im linearen Bindungsmodus ist das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms an der Metall-Stickstoff-Bindung beteiligt, die formale Bindungsordnung ist demnach 3, und das Stickstoffatom kann als sp -hybridisiert betrachtet werden. Das NR^2 -Fragment

fungiert dabei als 6-Elektronendonor. Um der formalen Oxidationsstufe gerecht zu werden, formuliert man in der Regel eine Metall-Stickstoff-Doppelbindung, was jedoch nicht notwendigerweise eine Bindungsordnung von 2 bedeutet.^[5,6]



Abb. 1.1: Mögliche Bindungsmodi des Imidoliganden.

Der gewinkelte und der lineare Bindungsmodus lassen sich durch Kristallstrukturanalyse und ¹⁵N-NMR-Spektroskopie unterscheiden. Im größten Teil aller Imidokomplexe liegt der Imidoligand linear gebunden vor. Eines der wenigen Beispiele für einen gewinkelten Imidoliganden ist der Molybdänkomplex [Mo(NPh)₂(S₂CNEt₂)₂], der mit Mo-N-C-Winkeln von 139.4(4)° und 169.4(4)° einen gewinkelten und einen linearen Phenylimidoliganden aufweist.^[7]

1.2 Rhenium- und Technetiumphenylimidokomplexe

Der erste Rhenium(V)-Imidokomplex wurde 1962 von Chatt *et al.* synthetisiert. Der Rhenium(V)-Oxidokomplex [ReOCl₃(PPh₃)₂] reagiert dabei mit Anilin unter Abspaltung von Wasser zu [Re(NPh)Cl₃(PPh₃)₂].^[8] In den folgenden Jahrzehnten wurden weitere Synthesewege erschlossen. So kann man [Re(NPh)Cl₃(PPh₃)₂] jeweils durch die Reaktion von [ReOCl₃(PPh₃)₂] mit *N*-Sulfinylanilin, Ph₃P=NPh, Phenylformamidin oder PhNHSiMe₃ erhalten.^[9-12] Die dabei verwendeten Reagenzien haben gemeinsam, dass sie jeweils eine NPh-Gruppe besitzen sowie ein Sauerstoffatom aufnehmen können, wodurch Wasser, Schwefeldioxid, Triphenylphosphanoxid, Formamid oder Hexamethyldisiloxan als Abgangsgruppe entstehen kann. Von Forsellini *et al.* wurde [Re(NPh)Cl₃(PPh₃)₂] 1984 kristallographisch charakterisiert.^[11]

Prinzipiell ist das Phenylimido-Re-Core auch in der Oxidationsstufe +VI stabil. So haben Clark *et al.* 1988 ausgehend von [ReOCl₄] eine Synthese des Re(VI)-Komplexes [Re(NPh)Cl₄] beschrieben, bei der PhNCO als Phenylimidquelle eingesetzt wurde. Reduziert man [Re(NPh)Cl₄] mit PPh₃, so erhält man wieder den Rhenium(V)-Komplex [Re(NPh)Cl₃(PPh₃)₂].^[13]

[Re(NPh)Cl₃(PPh₃)₂] kommt nicht nur Bedeutung als erstem Rhenium(V)-Imidokomplex zu, sondern es ist auch bis auf ganz wenige Ausnahmen der Ausgangspunkt für alle weiteren Rhenium(V)-Phenylimidokomplexe.^[14] Zahlreiche Ligandenaustauschreaktionen wurden mit einfachen einzähnigen Liganden wie SCN⁻ sowie mehrzähnigen Bipyridin- und Phenanthro- linderivaten, P,N-Liganden, P,N,P-Liganden, Bisphosphanen, Benzoylthioharnstoffen und Benzamidinen bis hin zu metallorganischen N-heterocyclischen Carbenen durchgeführt.^[15–22] Beim Technetium stellt sich die Situation etwas anders dar. Da ein Komplex der Zusammen- setzung [TcOCl₃(PPh₃)₂] nicht existiert, muss eine grundsätzlich andere Sytheseroute gewählt werden. Nicholson *et al.* haben 1991 eine Synthese des zu [Re(NPh)Cl₃(PPh₃)₂] analogen Technetium(V)-Komplexes [Tc(NPh)Cl₃(PPh₃)₂] beschrieben, bei dem TcO₄⁻ zunächst in MeOH mit PPh₃ unter Anwesenheit von PhNHNHAc als Phenylimidquelle reduziert, und anschließend mit HCl umgesetzt wird. [Tc(NPh)Cl₃(PPh₃)₂] fällt dabei als grüner Feststoff direkt aus der Reaktionslösung aus.^[23]

Bisher sind nur sehr wenige Technetiumimidokomplexe strukturell charakterisiert. Etwa zwei Drittel davon sind Trisarylimidokomplexe mit Technetium in der Oxidationsstufe +VII.^[24–29] Zudem gibt es einige Technetium(V)-Phenylimidokomplexe. [Tc(NPh)Cl₃(PPh₃)₂] reagiert beispielsweise mit PMe₂Ph zu [Tc(NPh)Cl₂(PMe₂Ph)₃].^[30] Auch mit PNP-Liganden sowie mit Maleonitrildithiolat konnten entsprechende Verbindungen synthetisiert und isoliert werden.^[18,31]

1.3 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war zum einen die Synthese neuer Rhenium(V)- und Techneti- um(V)-Phenylimidokomplexe. Zum anderen sollte die Verwendung fluorierter Liganden im Mittelpunkt stehen, um Eigenschaften wie die Löslichkeit von Komplexen zu beeinflussen. Zudem sollte damit der Zugang zu neuen Substanzklassen eröffnet werden, da Reaktionen von Rhenium und Technetium mit fluorierten organischen Liganden bisher kaum bekannt sind. Zentral war dabei die Fluorierung des Phenylimidoliganden in *para*-Position, was zu neuen Phenylimidostartverbindungen führte. Die wurden sowohl mit unterschiedlich fluorier- ten Acetylacetonderivaten, als auch mit Benzoylthioharnstoffen und Thiosemicarbaziden umgesetzt.

2 Fluorierte Phenylimidokomplexe mit einzähligen Liganden

2.1 Re(V)-Komplexe

$[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ist in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich. Das führt dazu, dass Ligandenaustauschreaktionen nur bei relativ hohen Temperaturen durchgeführt werden können. Ligandensysteme, die thermisch instabil sind, können dadurch praktisch kaum eingesetzt werden. Aus diesem Grund sollte zunächst versucht werden, ob durch Fluorierung des Phenylimidoliganden, eine besser lösliche Rheniumstartverbindung zugänglich wird. Zudem besteht bei Verwendung fluorierter Liganden mit der ^{19}F -NMR-Spektroskopie eine weitere Möglichkeit strukturelle Informationen zu erhalten sowie Reaktionen in Lösung zu verfolgen.

Angelehnt an die Synthese von $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ wurde $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit 4-Fluoroanilin in siedendem Toluol umgesetzt (Abb. 2.1).^[8] Es bildet sich erwartungsgemäß ein 4-Fluorophenylimidoligand. Zusätzlich koordiniert jedoch ein weiteres 4-Fluoroanilinmolekül durch Austausch eines Triphenylphosphanliganden. Der Komplex $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$ fällt als grüner Feststoff direkt aus der Reaktionslösung aus.

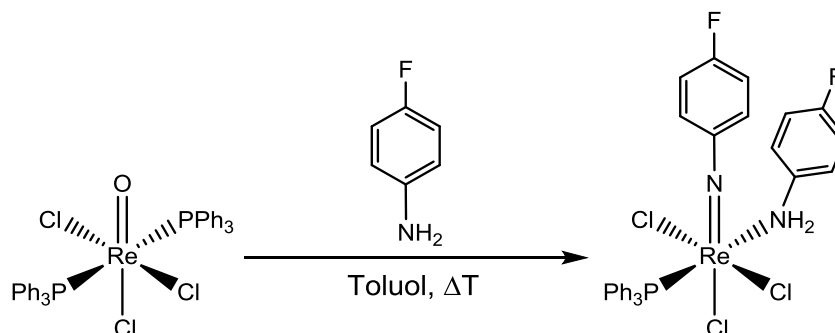


Abb. 2.1: Synthese von $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$.

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine der $\text{Re}=\text{N}$ Streckschwingung zuzuordnende Bande bei 1090 cm^{-1} .

Rhenium(V)-Komplexe sind in der Regel diamagnetisch, so dass eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie möglich ist. Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$ zeigt zwei Multipletts im Bereich von 7.26 bis 7.32 ppm sowie 7.64 bis 7.69 ppm, die dem Triphenylphosphanliganden zugeordnet werden können. Vier weitere Multipletts in den Bereichen von 6.58 bis 6.53 ppm, 6.70 bis 6.66 ppm, 6.74 bis 6.71 ppm und 7.39 bis 7.36 ppm können jeweils zwei der aromatischen Wasserstoffatome der 4-Fluorophenylringe

zugeordnet werden. Die am Aminstickstoffatom gebundenen Wasserstoffatome liefern ein Singulett bei 7.44 ppm.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei jeweils -104.4 und -118.0 ppm (Abb. 2.2). Das Signal bei -118.0 ppm ist dem 4-Fluorophenylaminligand zuzuordnen und zeigt eine Kopplung von 8.6 Hz mit den orthoständigen Wasserstoffatomen, sowie eine Kopplung von 4.3 Hz mit den metaständigen Wasserstoffatomen. Das Aufspaltungsmuster ist dementsprechend ein Pseudoseptett, das sich aus einem zusammengesetzten Triplet eines Triplets zusammensetzt. Das Signal des 4-Fluorophenylimidoliganden bei -104.4 ppm zeigt eine Kopplung von 8.3 Hz sowie eine Kopplung von 5.3 Hz, die in analoger Weise zugeordnet werden können. Zusätzlich ist noch eine Kopplung von 1.7 Hz mit dem Phosphoratom des Triphenylphosphanliganden zu sehen. Das Aufspaltungsmuster zeigt dementsprechend ein Triplet eines Tripletts eines Dupletts.

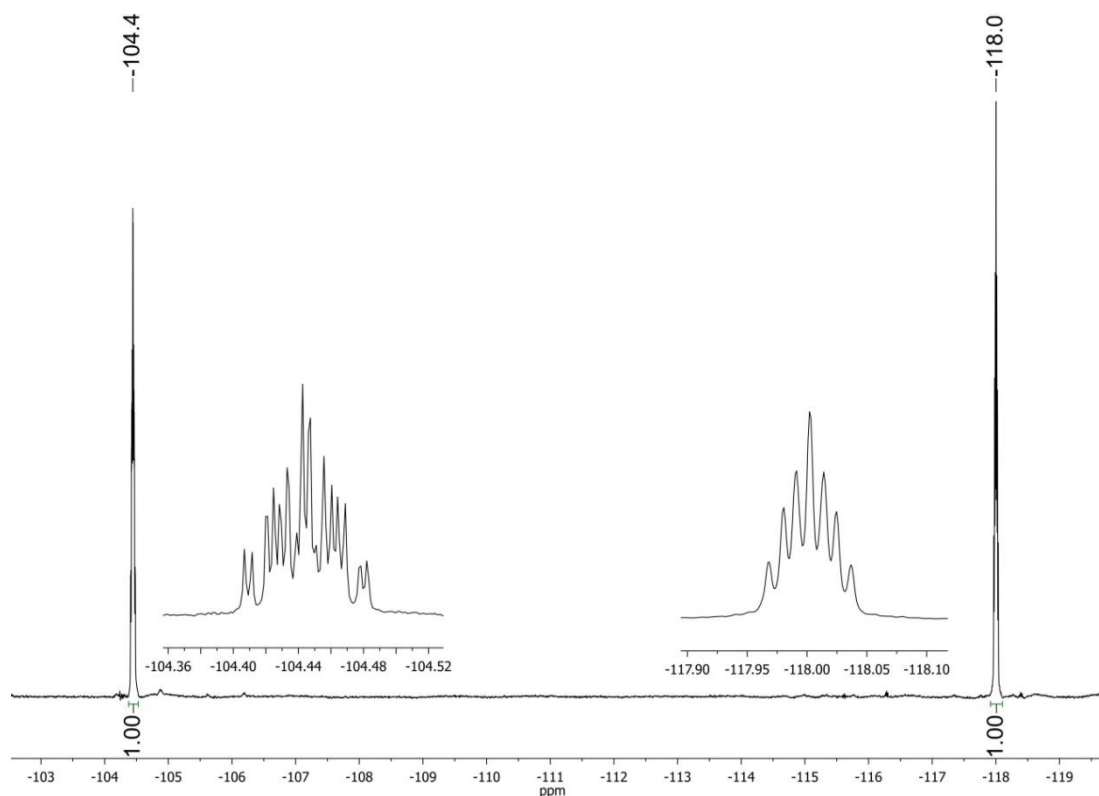


Abb. 2.2: ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -18.5 ppm. Die Kopplung zum Fluoratom des 4-Fluorophenylimidoliganden ist aufgrund der Halbwertsbreite des Signals von 74 Hz nicht aufgelöst.

Aus einer Dichlormethanolösung konnten für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

$[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$ ist ein verzerrt oktaedrisch koordinierter Komplex. Durch die *trans*-Stellung des 4-Fluorophenylimidoliganden und eines Chloridoliganden ergibt sich eine axiale Symmetrie. Zwei weitere Chloridoliganden, ein Triphenylphosphanligand und der 4-Fluorophenylaminligand spannen jeweils die äquatoriale Koordinationsebene auf.

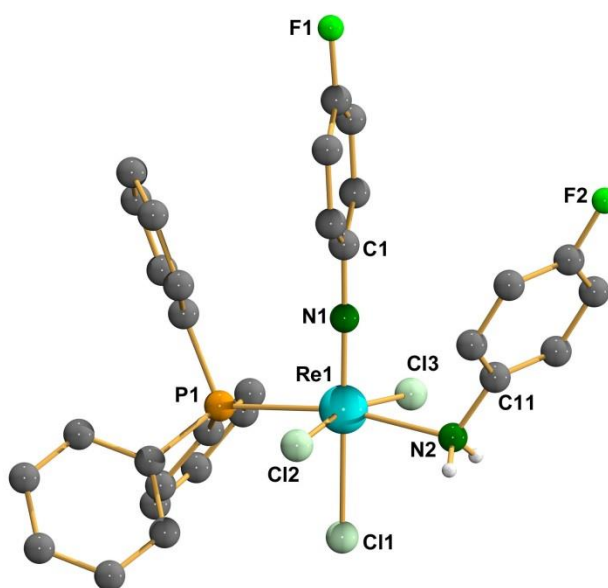


Abb. 2.3: Molekülstruktur von $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$. Die Wasserstoffatome an den C-Atomen sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Durch den sterischen Anspruch der $\text{Re1}=\text{N1}$ -Mehrfachbindung ist ein ausgeprägter „Dachefekt“ zu sehen. Die Winkel $\text{N1}-\text{Re1}-\text{N2}$, $\text{N1}-\text{Re1}-\text{Cl2}$, $\text{N1}-\text{Re1}-\text{Cl3}$ sowie $\text{N1}-\text{Re1}-\text{P1}$ sind alle deutlich größer als 90° . Durch den *trans*-Einfluss des Triphenylphosphanliganden ist die Bindung $\text{Re1}-\text{N2}$ mit $2.216(2) \text{ \AA}$ für eine Re-N-Einfachbindung relativ lang. Der 4-Fluorophenylimidoligand ist mit $178.8(2)^\circ$ als linear gebunden zu betrachten. Der Winkel $\text{Re1}-\text{N2}-\text{C11}$ ist mit $116.2(2)^\circ$ deutlich größer, als für eine sp^3 -Hybridisierung zu erwarten wäre. Das ist vermutlich auf den sterischen Anspruch der $\text{Re1}=\text{N1}$ -Mehrfachbindung sowie des 4-Fluorophenylrings zurückzuführen.

Ein zu $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$ isostruktureller, unfluorierter Komplex, $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{NH}_2\text{Ph})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$, wurde bereits 1994 von Wittern *et al.* beschrieben. Er entstand bei der Reaktion von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit einem Überschuss an PhNHSiMe_3 .^[32] Ausgewählte Bindungsparameter von $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$ und $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{NH}_2\text{Ph})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$

sind in Tabelle 2.1 einander gegenüber gestellt. Die wesentlichen Bindungslängen und -winkel dieser beiden Verbindungen befinden sich im gleichen Bereich. Die Fluorierung der Phenylringe scheint also keinen nennenswerten Einfluss auf die Bindungsparameter zu haben.

Tab. 2.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$ und $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{NH}_2\text{Ph})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$.

| | $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$ | $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{NH}_2\text{Ph})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]^{[32]}$ |
|---------------------------|--|---|
| Bindungslängen [Å] | | |
| Re1 – N1 | 1.713(2) | 1.705(6) |
| N1 – C1 | 1.381(3) | 1.40(2) |
| Re1 – N2 | 2.216(2) | 2.205(6) |
| N2 – C11 | 1.452(3) | 1.46(2) |
| Re1 – P1 | 2.433(5) | 2.437(2) |
| Re1 – Cl1 | 2.414(5) | 2.395(2) |
| Re1 – Cl2 | 2.419(5) | 2.436(2) |
| Re1 – Cl3 | 2.406(5) | 2.375(2) |
| Bindungswinkel [°] | | |
| Re1 – N1 – C1 | 178.8(2) | 166.8(6) |
| Re1 – N2 – C11 | 116.2(2) | 118.4(5) |
| Cl1 – Re1 – N1 | 178.51(6) | 169.2(2) |
| Cl2 – Re1 – Cl3 | 166.93(2) | 167.26(7) |
| N2 – Re1 – P1 | 168.08(5) | 167.5(2) |
| N1 – Re1 – N2 | 97.75(7) | 96.8(3) |
| N1 – Re1 – Cl2 | 94.12(6) | 87.2(2) |
| N1 – Re1 – Cl3 | 94.13(6) | 100.4(2) |
| N1 – Re1 – P1 | 93.84(6) | 94.7(2) |
| Cl1 – Re1 – N2 | 82.71(5) | 82.3(2) |
| Cl1 – Re1 – P1 | 85.76(2) | 87.32(6) |
| Cl1 – Re1 – Cl2 | 84.53(2) | 81.69(9) |
| Cl1 – Re1 – Cl3 | 87.31(2) | 90.25(9) |
| N2 – Re1 – Cl2 | 82.50(5) | 83.1(2) |
| N2 – Re1 – Cl3 | 86.36(5) | 85.9(2) |
| P1 – Re1 – Cl2 | 99.45(2) | 102.32(7) |
| P1 – Re1 – Cl3 | 90.09(2) | 87.29(7) |

Um den Austausch eines Triphenylphosphanliganden durch ein 4-Fluoroanilinmolekül zu unterbinden, wurde zur Umsetzung von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit 4-Fluoroanilin ein Überschuss an PPh_3 hinzugegeben (Abb. 2.4). Das verschiebt das Gleichgewicht des Ligandenaustauschs vollständig auf die Seite des Bis-Triphenylphosphankomplexes, und man erhält $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ als ebenfalls grünen Feststoff.

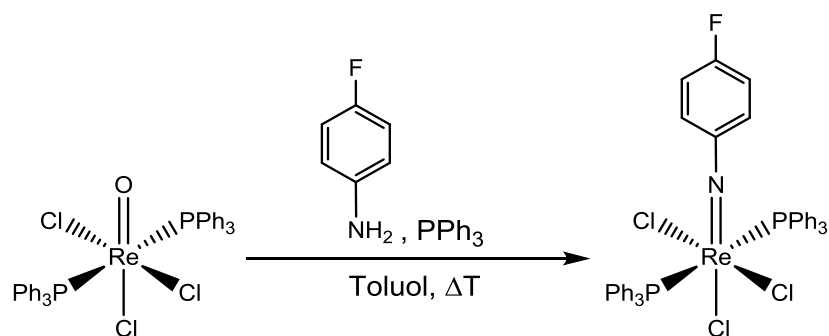


Abb. 2.4: Synthese von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$.

Die beiden Triphenylphosphanliganden liefern im ^1H -NMR-Spektrum zwei Multipletts in den Bereichen von 7.24 bis 7.33 ppm und 7.76 bis 7.81 ppm. Zwei weitere Multipletts in den Bereichen von 6.47 bis 6.52 ppm und 6.77 bis 6.81 ppm können den Wasserstoffatomen des 4-Fluorophenylimidoliganden zugeordnet werden.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -104.9 ppm (Abb. 2.5). Wie bei $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$ ist auch hier zusätzlich zur Kopplung von 8.3 Hz und 5.2 Hz mit den aromatischen Wasserstoffatomen des 4-Fluorophenylrings, eine Kopplung von 1.5 Hz mit den Phosphoratomen des Triphenylphosphanliganden zu sehen. Das Signal spaltet dementsprechend in ein Triplet eines Tripletts eines Tripletts auf.

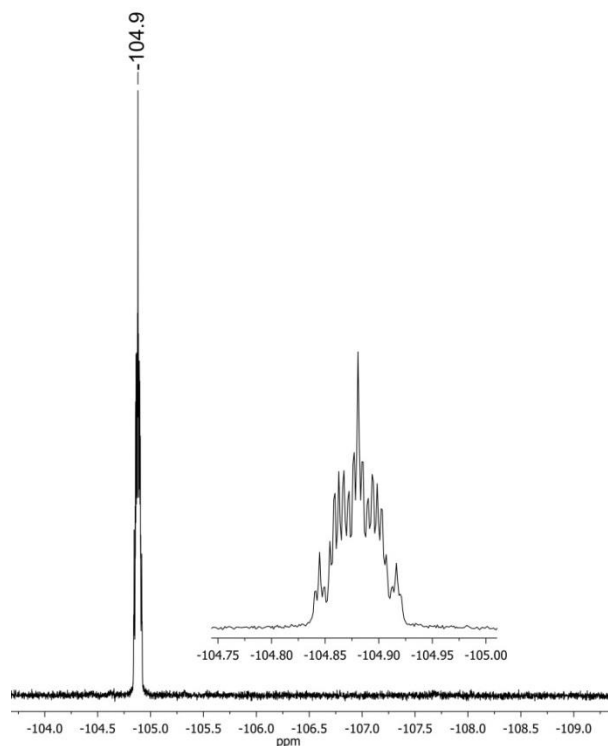


Abb. 2.5: ^{19}F NMR Spektrum von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -20.5 ppm. Die Kopplung zum Fluoratom des 4-Fluorophenylimidoliganden ist auch hier aufgrund der Halbwertsbreite des Signals von 50 Hz nicht aufgelöst.

Aus einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol konnten für die Röntgen-einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.2 den entsprechenden Werten in $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ gegenübergestellt.

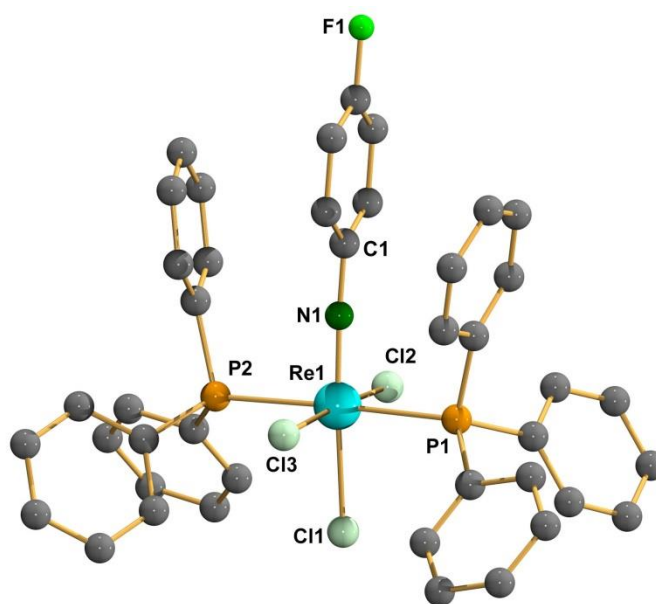


Abb. 2.6: Molekülstruktur von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

$[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ist ein zu $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ isostruktureller, verzerrt oktaedrisch koordinierter Komplex.^[11,33] Durch die *trans*-Stellung des 4-Fluorophenylimidoliganden und eines Chloridoliganden ergibt sich eine axiale Symmetrie. Zwei weitere Chloridoliganden und zwei Triphenylphosphanliganden spannen jeweils die äquatoriale Koordinationsebene auf.

Durch den sterischen Anspruch der $\text{Re1}=\text{N1}$ -Mehrfachbindung ist ein ausgeprägter „Dacheffekt“ zu sehen. Die Winkel $\text{N1}-\text{Re1}-\text{Cl2}$, $\text{N1}-\text{Re1}-\text{Cl3}$, $\text{N1}-\text{Re1}-\text{P1}$ sowie $\text{N1}-\text{Re1}-\text{P2}$ sind alle größer als 90° . Der Dacheffekt ist allerdings deutlich weniger stark ausgeprägt, als bei $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$. Der 4-Fluorophenylimidoligand ist mit $174.9(2)^\circ$ linear gebunden.

Die wesentlichen Bindungsparameter von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ befinden sich im gleichen Bereich. Auch hier scheint die Fluorierung des Phenylrings keinen nennenswerten Einfluss auf die Bindungsparameter auszuüben.

Tab. 2.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$.

| | $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ | $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ^[11] |
|---------------------------|---|--|
| Bindungslängen [Å] | | |
| Re1 – N1 | 1.718(2) | 1.726(6) |
| N1 – C1 | 1.367(3) | 1.39(1) |
| Re1 – P1 | 2.483(7) | 2.503(2) |
| Re1 – P2 | 2.495(7) | 2.490(2) |
| Re1 – Cl1 | 2.418(6) | 2.402(2) |
| Re1 – Cl2 | 2.437(6) | 2.411(2) |
| Re1 – Cl3 | 2.414(6) | 2.415(2) |
| Bindungswinkel [°] | | |
| Re1 – N1 – C1 | 174.9(2) | 172.6(6) |
| Cl1 – Re1 – N1 | 175.86(7) | 173.1(2) |
| Cl2 – Re1 – Cl3 | 174.69(2) | 173.3(1) |
| P1 – Re1 – P2 | 177.13(2) | 174.1(1) |
| N1 – Re1 – Cl2 | 90.93(7) | 90.3(2) |
| N1 – Re1 – Cl3 | 93.98(7) | 96.4(2) |
| N1 – Re1 – P1 | 90.32(7) | 92.9(2) |
| N1 – Re1 – P2 | 91.11(7) | 92.8(2) |
| Cl1 – Re1 – Cl2 | 85.73(2) | 82.9(1) |
| Cl1 – Re1 – Cl3 | 89.45(2) | 90.5(1) |
| Cl1 – Re1 – P1 | 87.45(2) | 88.4(1) |
| Cl1 – Re1 – P2 | 91.27(2) | 86.0(1) |
| P1 – Re1 – Cl2 | 93.59(2) | 91.3(1) |
| P1 – Re1 – Cl3 | 88.41(2) | 87.9(1) |
| P2 – Re1 – Cl2 | 88.87(2) | 89.9(1) |
| P2 – Re1 – Cl3 | 89.02(2) | 90.2(1) |

$[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ weist bei Raumtemperatur eine deutlich höhere Löslichkeit in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln auf als $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$. Während letzteres sich lediglich in CH_2Cl_2 mäßig löst und in allen anderen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist, löst sich der fluorierte Komplex sehr gut in CH_2Cl_2 , gut in CHCl_3 sowie in geringen Mengen auch in THF.

2.2 Tc(V)-Komplexe

Obwohl das Löslichkeitsproblem bei der entsprechenden Technetiumstartverbindung $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ nicht so ausgeprägt ist wie bei $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$, ist über die Imidochemie von Technetium nur wenig bekannt.

Zudem gibt es bisher kaum Beispiele für die Verwendung fluorierter Liganden in Technetiumkomplexen. Zu den ganz wenigen Komplexen dieser Art gehört das $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{CF}_3\text{COO})]^+$ -Kation, das durch die Reaktion von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{F}]^+$ mit Trifluoressigsäure entsteht, sowie eine Reihe Trifluoroacetatokomplexe, die ausgehend von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{F}_5]$ synthetisiert wurden.^[34,35] Aus diesem Grund ist eine Fluorierung des Phenylimidoliganden analog zur in Kapitel 2.1 beschriebenen Rheniumchemie von Interesse. Zudem bietet sich dadurch die Möglichkeit zusätzliche strukturelle Informationen mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie zu erhalten.

Wie bereits in Kapitel 1 erläutert, muss man für die Synthese von Technetium(V)-Phenylimidokomplexen einen grundsätzlich anderen Weg wählen als für die entsprechenden Rheniumkomplexe. Es konnte jedoch auch hier auf die Standardsynthese von $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ zurückgegriffen werden.^[23]

NH_4TcO_4 wurde in siedendem Methanol mit R-PhNHNHAc ($\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3$) und PPh_3 umgesetzt und anschließend konzentrierte wässrige HCl zugegeben (Abb. 2.7). Die $[\text{Tc}(\text{NPhR})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ -Komplexe fallen dabei aus der Reaktionslösung als dunkelgrüne Feststoffe aus.

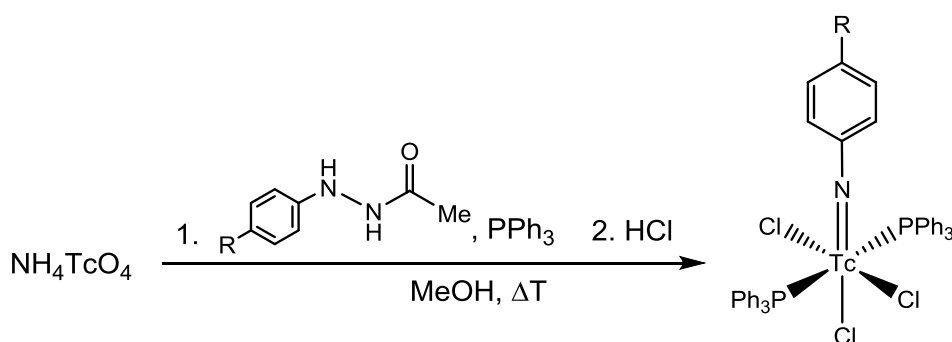


Abb. 2.7: Synthese von $[\text{Tc}(\text{NPhR})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3$).

Das IR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ zeigt eine Bande bei 1090 cm^{-1} , die der $\text{Tc}=\text{N}$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ zeigt zwei Multipletts in den Bereichen von 7.79 bis 7.81 ppm sowie 7.21 bis 7.29 ppm, die den Wasserstoffatomen der beiden Triphenylphosphanliganden zugeordnet werden können. Ein Multiplett im Bereich von 7.08

bis 7.11 ppm sowie ein Tripletts bei 6.42 ppm können jeweils den Wasserstoffatomen des 4-Fluorophenylliganden zugeordnet werden (Abb. 2.8a). Aus dem Verhältnis der Integrale der Signalgruppen lässt sich die Zusammensetzung des Komplexes ableiten. Zwischen 7.40 und 7.65 ppm sind drei wenig intensive Signalgruppen zu sehen, die auf Spuren nicht abtrennbarer Nebenprodukte bzw. Zersetzungsprodukte zurückzuführen sind. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 97.8 ppm (Abb. 2.8b).

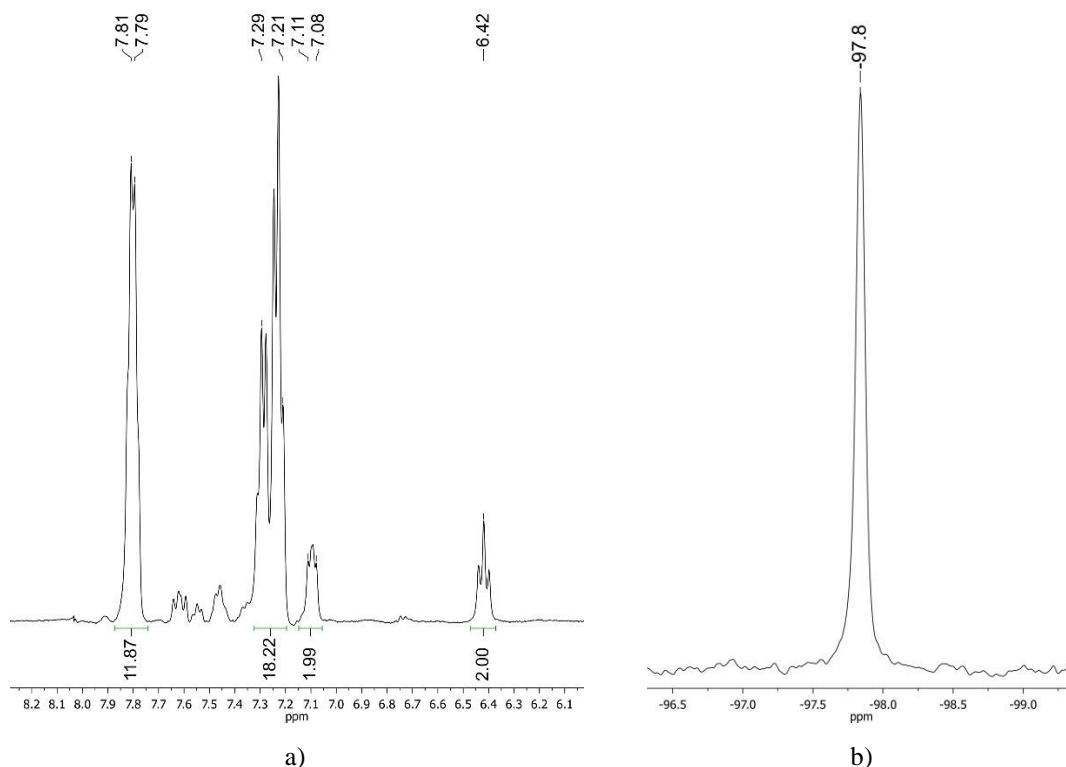


Abb. 2.8: a) ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$; b) ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$.

Da das Signal des ^{19}F -NMR-Spektrums eine Halbwertsbreite von 33 Hz aufweist, kann die in Kapitel 2.1 für den Rheniumkomplex beschriebene Aufspaltung bei $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ nicht beobachtet werden.

Das IR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NPhCF}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ zeigt eine Bande bei 1092 cm^{-1} die der $\text{Tc}=\text{N}$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NPhCF}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ähnelt erwartungsgemäß dem von $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ sehr. Die beiden den Wasserstoffatomen der Triphenylphosphanliganden zuzuordnenden Multipletts finden sich in den Bereichen von 7.79 bis 7.83 ppm und 7.20 bis 7.30 ppm. Zwei weitere Signalgruppen von 7.13 bis 7.16 ppm, sowie 6.95 bis 6.97 ppm können den Wasserstoffatomen des Trifluormethylphenylimidoliganden zugeordnet werden (Abb. 2.9a). Auch hier kann die Zusammensetzung des Komplexes über das Verhältnis der

Integrale der Signalgruppen ermittelt werden. Es sind auch in diesem Spektrum zwischen 7.40 und 7.65 ppm einige wenig intensive Signale zu sehen, die wahrscheinlich auf Spuren nicht abtrennbarer Nebenprodukte bzw. Zersetzungsprodukte zurückzuführen sind. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -64.0 ppm (Abb. 2.9b).

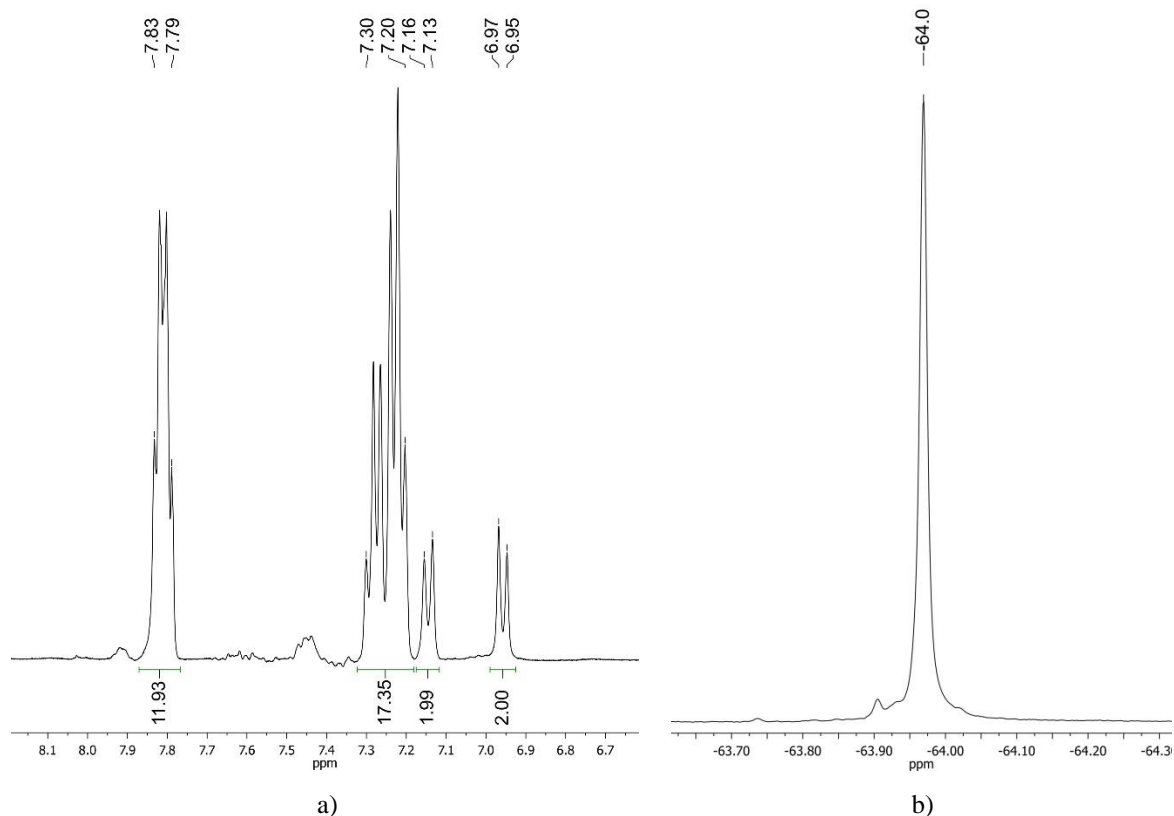


Abb. 2.9: a) ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NPhCF}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$; b) ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NPhCF}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$.

Lässt man eine Lösung von $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ in Dichlormethan einige Zeit stehen, so verfärbt sich diese innerhalb von ca. 12 Stunden von grün nach gelb. Daraus lässt sich schließen, dass die Verbindung in Lösung nicht dauerhaft stabil ist. Auch bei $[\text{Tc}(\text{NPhCF}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ wurde dies beobachtet, allerdings erfolgt die Zersetzung langsamer als bei $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$, die Verfärbung nach gelbgrün tritt innerhalb von ca. 48 Stunden auf. Um Aufschlüsse über einen möglichen Zersetzungsweg zu erhalten, wurde von einer $[\text{Tc}(\text{NPhCF}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ -Lösung eine Serie von ^{19}F -NMR-Spektren über einen Zeitraum von fünf Tagen aufgenommen. Bei 63.97 ppm ist das Signal von $[\text{Tc}(\text{NPhCF}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ zu finden. Daneben wird über fünf Tage mit wachsender Intensität bei 63.91 ppm ein weiteres Signal sichtbar, das dem freien 4-Trifluormethylanilin zugeordnet werden kann (Abb. 2.10).

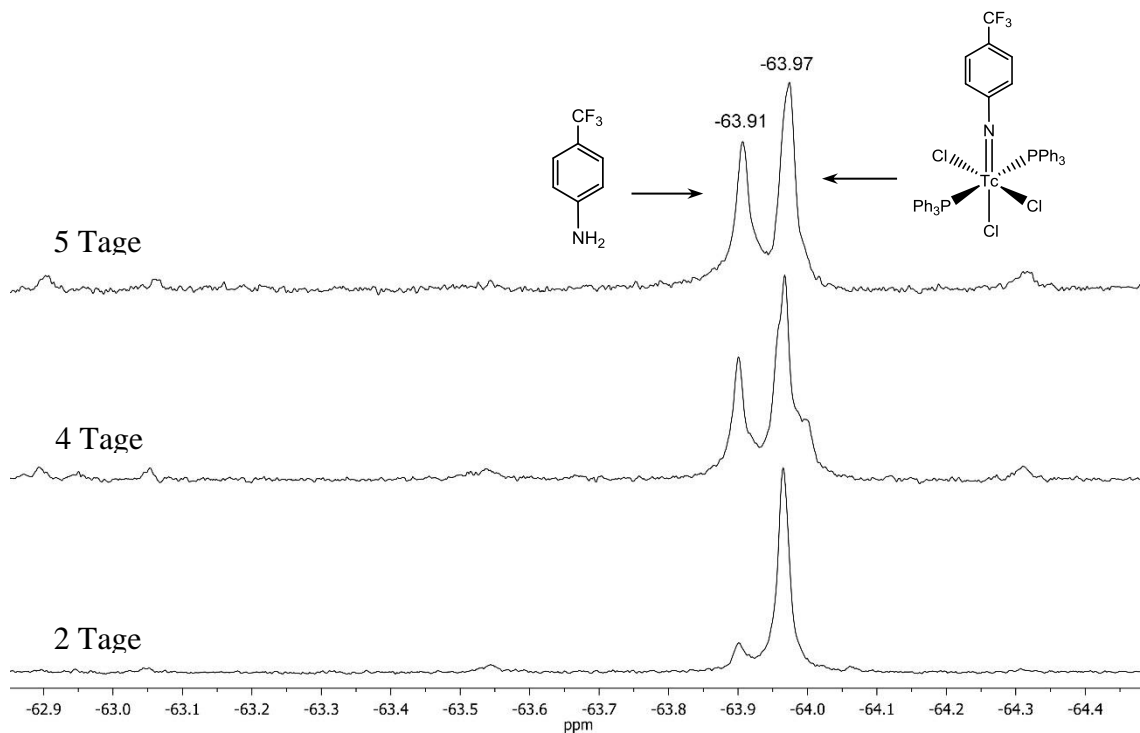


Abb. 2.10: ^{19}F -NMR-Spektren einer Lösung von $[\text{Tc}(\text{NPhCF}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ in CD_2Cl_2 über fünf Tage.

Zusätzlich konnten aus einer Lösung von $[\text{Tc}(\text{NPhCF}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ nach ca. einer Woche grüne Kristalle isoliert werden, die mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse als $[\text{TcCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ identifiziert wurden. Daraus kann auf einen Hauptzersetzungsweg über eine Hydrolyse der $\text{Tc}=\text{N}$ -Bindung geschlossen werden. Die Bindung wird hydrolysiert, wodurch 4-Trifluoromethylanilin freigesetzt wird und sich vermutlich zunächst ein Oxidoligand bildet. Da die Verbindung „ $[\text{TcOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ “ nicht stabil ist, disproportioniert das Technetiumatom und es bilden sich letztlich unter anderem $[\text{TcCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ und Pertechnetat (Abb. 2.11).

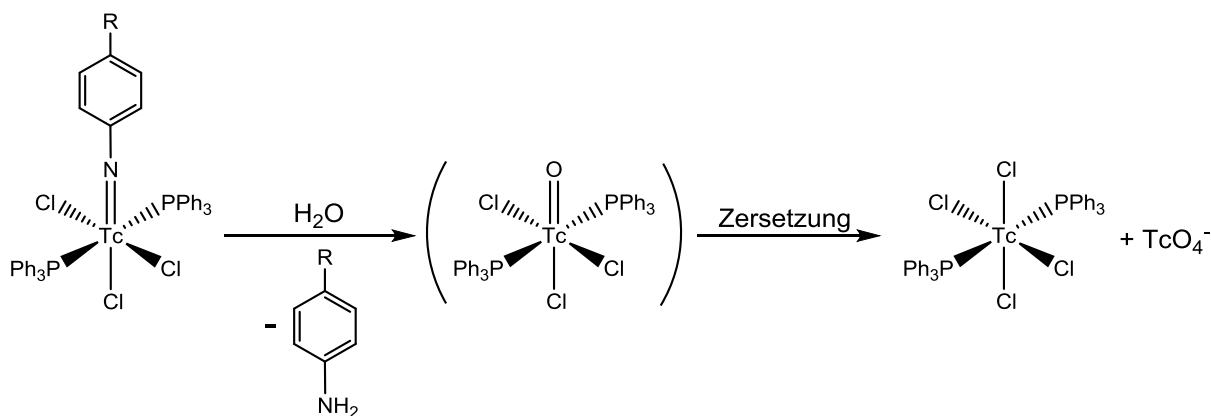


Abb. 2.11: Abgeleiteter Zersetzungsweg von $[\text{Tc}(\text{NPhR})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$.

2.3 Elektrochemische Oxidation

Obwohl Rheniumphenylimidokomplexe prinzipiell auch in der Oxidationsstufe +VI stabil sind, existieren dazu bisher so gut wie keine elektrochemischen Untersuchungen. Im Rahmen dieser Arbeit war vor allem der Einfluss der Fluorierung auf die Redoxpotentiale von Rhenium(V)-Phenylimidokomplexen interessant. Um dies zu untersuchen, wurden cyclovoltammetrische Messungen mit $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde dazu Dichlormethan verwendet, als Leitsalz $(\text{NBu}_4)\text{PF}_6$. Abb. 2.12 zeigt die jeweiligen Cyclovoltammogramme.

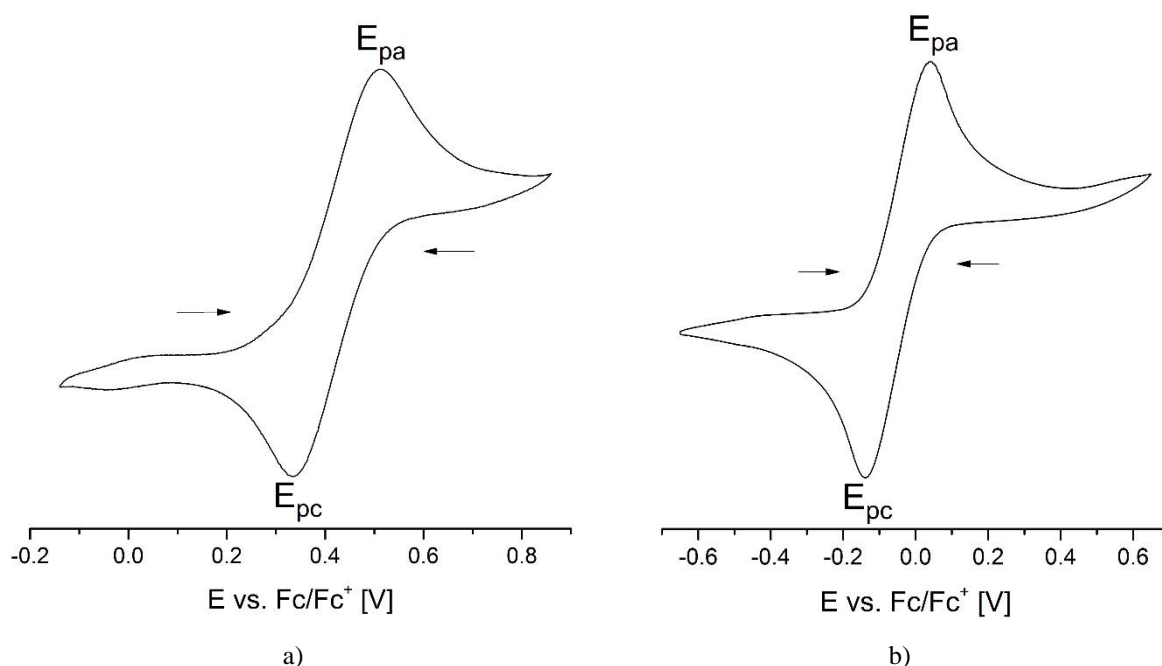


Abb. 2.12: Cyclovoltammogramme von a) $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und b) $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$.

Die beiden Komplexe lassen sich elektrochemisch zu den jeweiligen Rhenium(VI)-Verbindungen oxidieren. Die Cyclovoltammogramme von $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ zeigen die für einen reversiblen Einelektronenübergang typischen Hysteresekurven. Die Differenz zwischen dem anodischen und dem kathodischen Spitzenpotential wird mit steigender Vorschubgeschwindigkeit größer. Es liegt demnach im Bereich der gemessenen Vorschubgeschwindigkeiten ein quasireversibler, sowohl diffusions- als auch ladungstransferkontrollierter Elektronenübergang vor.

Aus den einzelnen Messungen ergeben sich im Mittel für $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ein Halbstufenpotential von 0.44 V und für $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ein Halbstufenpotential von -0.01 V. Die Fluorierung am Phenylimidoliganden hat also einen deutlichen Einfluss auf die Lage der Redoxpotentiale, welches zu negativeren Potentialen verschoben ist. Das lässt sich auf den

starken -I Effekt des Fluoratoms zurückführen. Der fluorierte Komplex ist somit leichter oxidierbar. Tab. 2.3 fasst die relevanten Messdaten zusammen.

Tab. 2.3: Messwerte für $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ referenziert auf Fc/Fc^+ .

| v [mV/s] | E_{pc} [V] | E_{pa} [V] | ΔE_{p} [V] | $E_{1/2}$ [V] |
|---|---------------------|---------------------|---------------------------|---------------|
| $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ | | | | |
| 50 | 0.39 | 0.47 | 0.08 | 0.43 |
| 100 | 0.38 | 0.52 | 0.14 | 0.45 |
| 200 | 0.34 | 0.52 | 0.18 | 0.43 |
| 500 | 0.32 | 0.58 | 0.26 | 0.45 |
| 1000 | 0.31 | 0.60 | 0.29 | 0.46 |
| $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ | | | | |
| 50 | -0.12 | 0.03 | 0.15 | -0.05 |
| 100 | -0.10 | 0.07 | 0.17 | -0.02 |
| 500 | -0.11 | 0.17 | 0.28 | 0.03 |
| 1000 | -0.16 | 0.17 | 0.33 | 0.01 |

3 Re(V)- und Tc(V)-Komplexe mit Acetylacetonatderivaten

Acetylacetonat (acac^-) und seine Derivate finden weite Anwendung als zweizählige, einfach negativ geladene Liganden in Metallkomplexen. Mit den meisten Metallen sind zahlreiche Komplexe damit bekannt. Rhenium und Technetium bilden dabei keine Ausnahmen, die Anzahl der untersuchten Komplexe ist jedoch recht überschaubar.

Mit Rhenium existieren bisher 37 kristallographisch charakterisierte Verbindungen.^[36] Die ersten Acetylacetonatkomplexe des Rheniums wurden 1965 von Grove *et al.* ausgehend von $[\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$ dargestellt.^[37] Die in dieser Veröffentlichung beschriebenen Komplexe wurden später durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert.^[38–40] Rheniumacetylacetonatkomplexe jüngerer Datums sind zum Großteil Tricarbonylkomplexe mit einem koordinierenden Acetylacetonatoliganden und einem weiteren einzähligen Liganden.^[41–44] Komplexe mit Oxido-Core in der Oxidationsstufe +V gibt es nur sehr wenige. Neben $[\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$ sind lediglich ein Komplex der Zusammensetzung $[\text{ReOCl}_3(\text{acac})]^-$ sowie einige Komplexe mit tripodalen Liganden bekannt.^[45,46]

Mit $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{thienyl-tfac})]$ wurde 1999 von Sawusch *et al.* der erste Rheniumkomplex mit einem fluorierten Acetylacetonatoliganden strukturell beschrieben.^[47] Es existiert zudem ein Rhenium(III)-Komplex mit Hexafluoroacetylaceton (Hhfac) der Zusammensetzung $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)(\text{hfac})]$.^[48] Zwischen 2011 und 2016 wurden von Visser *et al.* bzw. Manicum *et al.* eine Reihe Tricarbonylkomplexe in den Zusammensetzungen $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{py})(\text{tfac})]$, $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{py})(\text{hfac})]$ und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NO}_3)(\text{hfac})]^-$ veröffentlicht.^[49–51] Abb. 3.1 zeigt einen Überblick über die bisher kristallografisch charakterisierten Rheniumkomplexe mit fluorierten Acetylacetonaten.

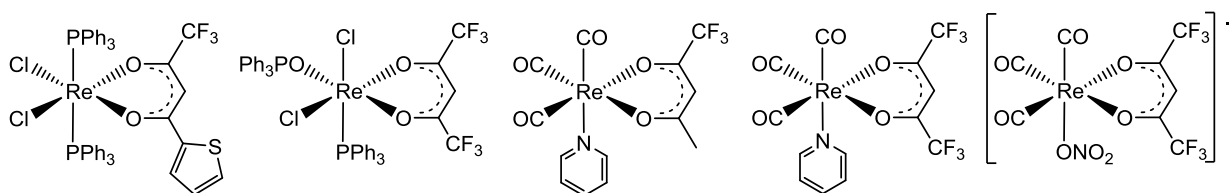


Abb. 3.1: Übersicht über kristallografisch charakterisierte Re-Komplexe mit fluorierten Acetylacetonatderivaten.^[47–51]

Bisher wurden lediglich drei Technetiumacetylacetonatkomplexe durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 3.2). Die Synthese des Komplexes $[\text{TcCl}(\text{PPh}_3)(\text{acac})_2]$ ausgehend von $[\text{TcCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ wurde 1977 von Bandoli *et al.* beschrieben.^[52] Mazzi *et al.*

veröffentlichten 1979 eine Reihe weiterer Technetiumacetylacetonatokomplexe. Ausgehend von $[\text{TcX}_4(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wurden in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der Konzentration an Acetylaceton in der Reaktionslösung, die Komplexe $[\text{TcBr}_3(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$, $[\text{TcX}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{acac})]$, $[\text{TcX}(\text{PPh}_3)(\text{acac})_2]$ und der homoleptische Komplex $[\text{Tc}(\text{acac})_3]$ synthetisiert und isoliert.^[53] $[\text{Tc}(\text{acac})_3]$ wurde schließlich 1988 von Hashimoto *et al.* kristallografisch charakterisiert.^[54] Ebenfalls 1988 veröffentlichten Brown *et al.* die Synthese und Kristallstruktur des Nitrosylkomplexes $(\text{AsPh}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{acac})]$.^[55]

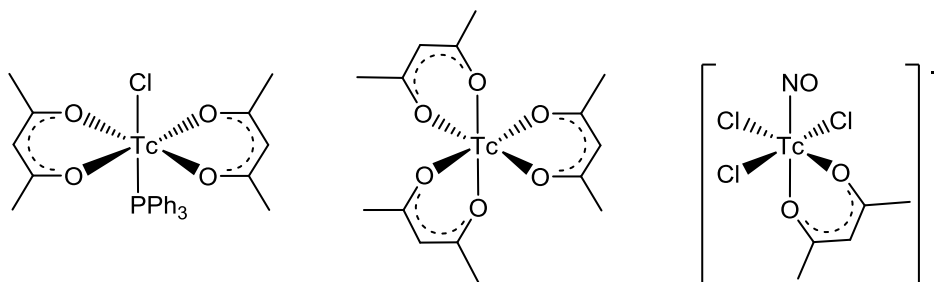


Abb. 3.2: Kristallografisch charakterisierte Technetiumacetylacetonatokomplexe.^[52,54,55]

Nitrido- oder Phenylimidokomplexe des Rheniums oder Technetiums mit Acetylacetonatoliganden sind bisher nicht bekannt. Ein Grund dafür mag die schlechte Löslichkeit der bislang zugänglichen Startverbindungen $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und $(\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2)$ sein.

3.1 Re(V)-Phenylimidokomplexe

Mit $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ steht nun eine Rhenium(V)-Phenylimidostartverbindung zur Verfügung, die eine deutlich höhere Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln aufweist als $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$. Um das Reaktionsverhalten von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ in Ligandenaustauschreaktionen zu untersuchen, wurden zunächst einige Reaktionen mit Acetylaceton und fluorierten Derivaten davon durchgeführt. Abb. 3.3 zeigt einen Überblick über die Reaktionen und die dabei entstandenen Produkte.

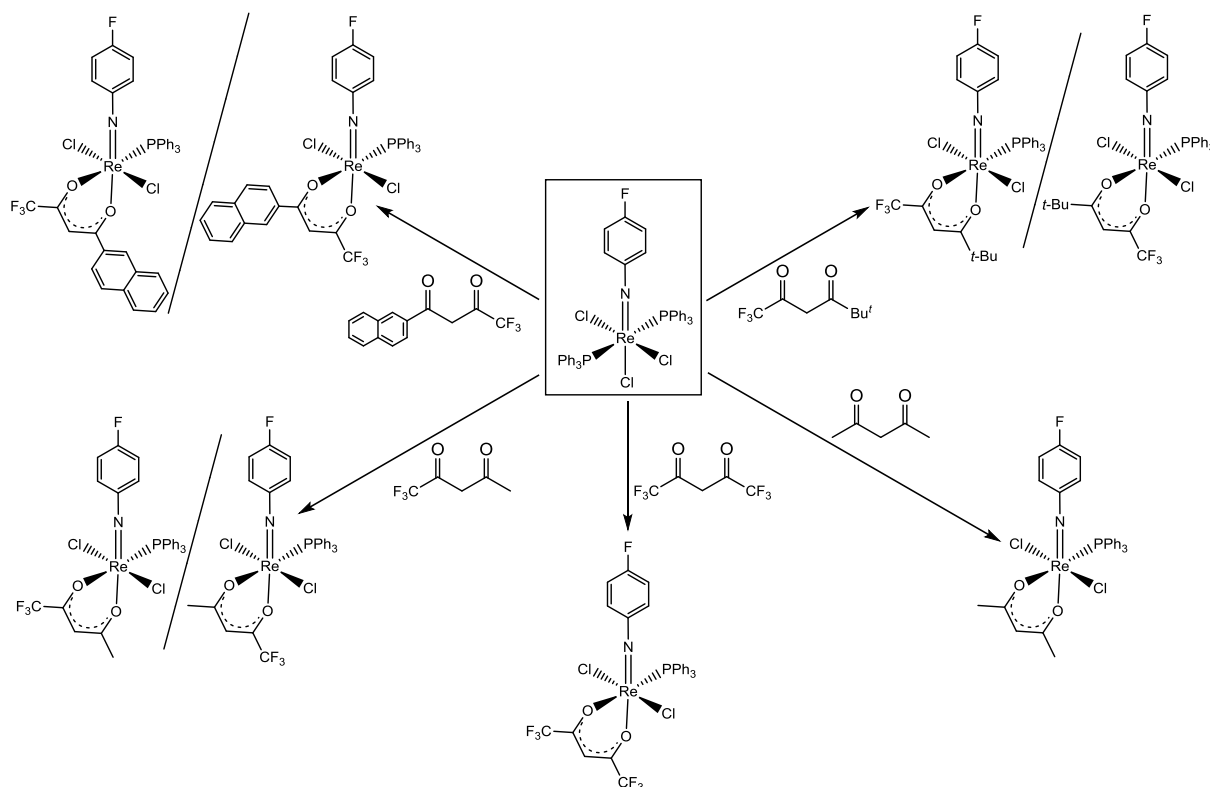


Abb. 3.3: Reaktionen von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Acetylacetonderivaten.

3.1.1 Komplexe mit Acetylaceton und Hexafluoroacetylaceton

$[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ reagiert in siedendem Toluol mit Acetylaceton unter Austausch des axial gebundenen Chloridoliganden und eines Triphenylphosphanliganden zum Rhenium(V)-Komplex $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$, der als grüner Feststoff isoliert werden kann.

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine der $\text{Re}=\text{N}$ -Streckschwingung zuzuordnende Bande bei 1093 cm^{-1} . Die Banden der $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingungen sind bei 1587 , 1559 und 1536 cm^{-1} .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Multipletts in den Bereichen von 7.67 bis 7.72 ppm und 7.33 bis 7.41 ppm , die dem Triphenylphosphanliganden zugeordnet werden können. Die

Wasserstoffatome des 4-Fluorophenylimidoliganden liefern zwei weitere Multipletts in den Bereichen von 7.23 bis 7.27 ppm und 6.78 bis 6.83 ppm. Das Singulett bei 5.94 ppm ist der CH-Gruppe des Acetylacetonatoliganden zuzuordnen, zwei weitere Singulett bei 2.91 und 1.94 ppm den CH₃-Gruppen.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(acac)] zeigt ein im Vergleich zur Startverbindung [Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] leicht ins Hochfeld verschobenes Signal bei -105.6 ppm (Abb. 3.4). Hier ist ebenfalls die bereits in Kapitel 2.1 beschriebene Aufspaltung des Signals in ein Duplett eines Tripletts eines Tripletts aufgrund der Kopplung mit den Wasserstoffatomen des 4-Fluorophenylimidoliganden und mit dem Phosphoratom den Triphenylphosphanliganden zu beobachten. Die Kopplungskonstanten sind dabei mit 7.5 Hz, 3.8 Hz und 1.1 Hz im Vergleich zu [Re(NPhF)(NH₂PhF)Cl₃(PPh₃)] und [Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] etwas kleiner.

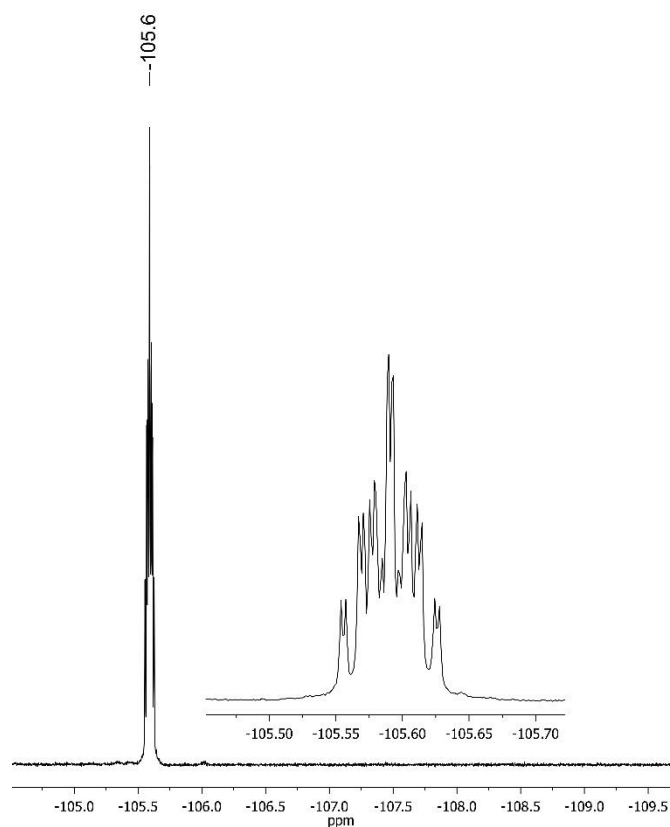


Abb. 3.4: ¹⁹F NMR Spektrum von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(acac)].

Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -3.4 ppm und ist demnach im Vergleich zur Startverbindung [Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] deutlich ins Tieffeld verschoben. Die Kopplung zum Fluoratom des 4-Fluorophenylimidoliganden ist aufgrund der Halbwertsbreite des Signals von 55 Hz nicht aufgelöst.

Mit Hexafluoroacetylaceton reagiert $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ in siedendem Toluol in analoger Weise zu $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$, das als dunkelgrüner Feststoff isoliert werden kann.

Das IR-Spektrum dieser Verbindung ist dem von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$ mit einer Bande für die $\text{Re}=\text{N}$ -Streckschwingung bei 1092 cm^{-1} und Banden für die $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingungen bei 1587 und 1554 cm^{-1} sehr ähnlich.

Gleiches gilt für das ^1H -NMR-Spektrum. Die beiden Multipletts in den Bereichen von 7.63 bis 7.68 ppm und 7.37 bis 7.45 ppm können dem Triphenylphosphanliganden zugeordnet werden, während der 4-Fluorophenylimidoligand in den Bereichen von 7.24 bis 7.28 ppm und 6.86 bis 6.90 ppm zwei weitere Multipletts liefert. Bei 6.70 ppm befindet sich das Singulett der CH -Gruppe des Acetylacetonatoliganden.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt das Signal des 4-Fluorophenylimidoliganden bei -101.9 ppm . Die CF_3 -Gruppen des Hexafluoroacetylacetonatoliganden liefern zwei Singulett bei -72.9 und -73.8 ppm . (Abb. 3.5).

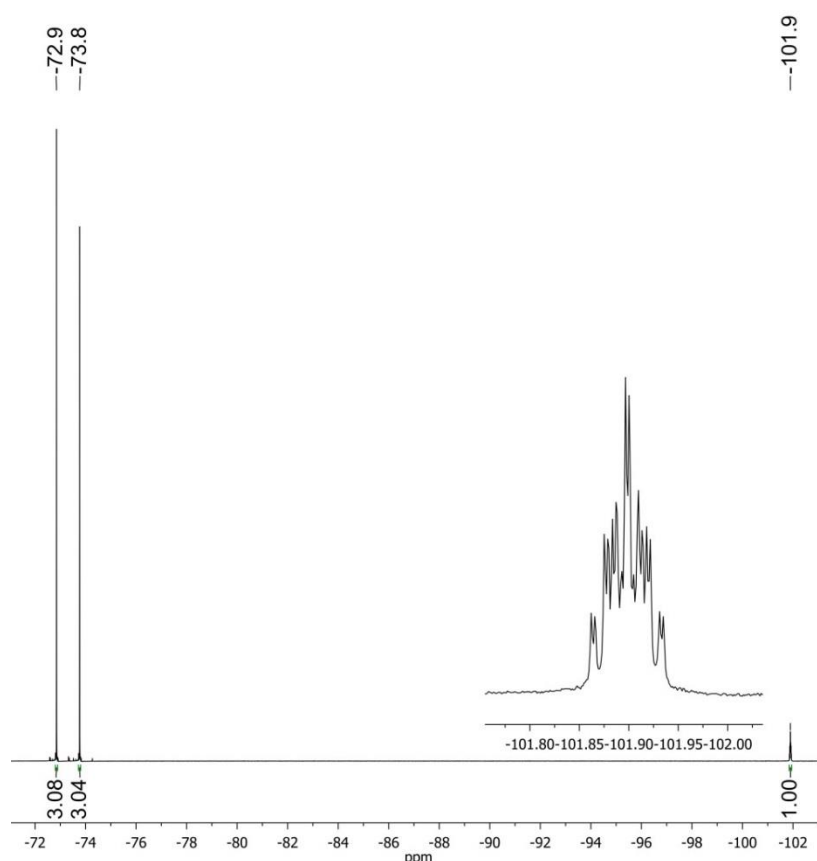


Abb. 3.5: ^{19}F NMR Spektrum von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$.

Die Tieffeldverschiebung gegenüber $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$ ist vermutlich auf den $-I$ -Effekt der CF_3 -Gruppen zurückzuführen, was zu einer leichten

Entschirmung des am 4-Fluorophenylimidoliganden gebundenen Fluoratoms führt. Auch hier ist die bereits beschriebene Aufspaltung des Signals in ein Triplett eines Tripletts eines Dupletts zu beobachten.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein ebenfalls zur Startverbindung $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ deutlich ins Tieffeld verschobenes Signal bei -0.4 ppm. Die Kopplung zum Fluoratom des 4-Fluorophenylimidoliganden ist nicht aufgelöst.

Sowohl von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$, als auch von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ konnten aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ -Lösungen für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.1 gegenübergestellt.

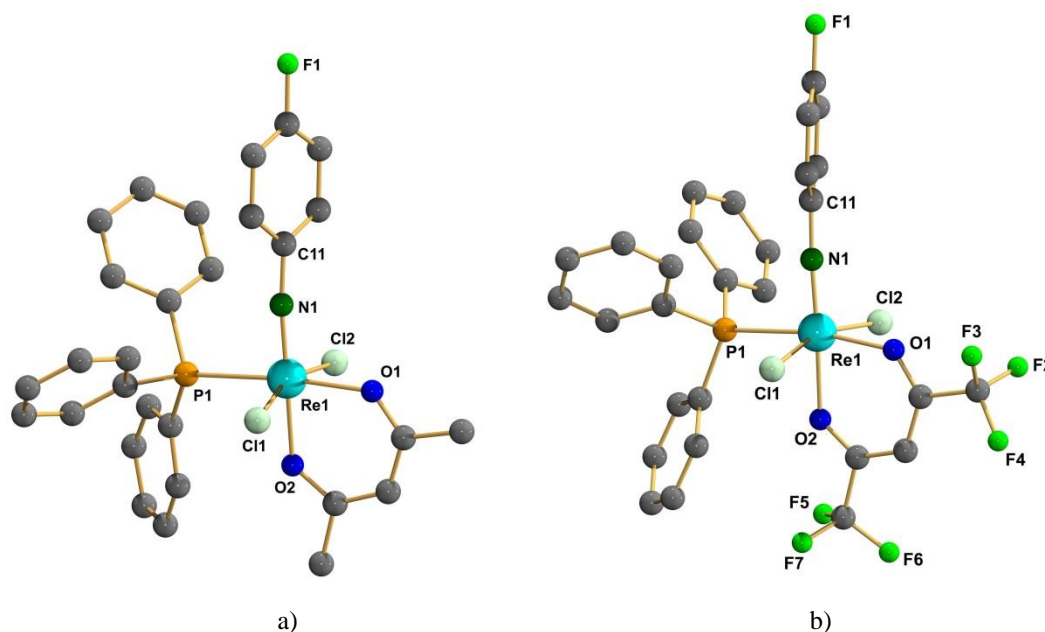


Abb. 3.6: Molekülstrukturen von a) $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$ und b) $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

$[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ sind isostrukturelle, verzerrt oktaedrische Komplexe. Durch die *trans*-Stellung des 4-Fluorophenylimidoliganden und eines der beiden Sauerstoffdonoratome des Acetylacetonatoliganden ergibt sich eine axiale Symmetrie. Das andere Sauerstoffdonoratom, die beiden Chloridoliganden und der Triphenylphosphanligand spannen jeweils die äquatoriale Koordinationsebene auf.

Aufgrund des sterischen Anspruchs der $\text{Re1}=\text{N1}$ -Mehrfachbindung kann ein ausgeprägter „Dacheffekt“ beobachtet werden. Die Winkel $\text{N1}-\text{Re1}-\text{O1}$, $\text{N1}-\text{Re1}-\text{Cl1}$ sowie $\text{N1}-\text{Re1}-\text{Cl2}$

sind alle größer als 90°. Interessanterweise sind die Winkel N1-Re1-P1 trotz dieses „Dacheffekts“ jeweils etwas kleiner als 90°. Der 4-Fluorophenylimidoligand ist mit 171.7(4)° bei [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(acac)] bzw. 173.9(2)° bei [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)] jeweils als linear gebunden zu betrachten. Die wesentlichen Bindungsparameter von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(acac)] und [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)] befinden sich im gleichen Bereich. Die Fluorierung des Acetylacetonatoliganden scheint keinen nennenswerten Einfluss auf die Bindungsparameter auszuüben.

Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(acac)] und [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)].

| | [Re(NPhF)Cl ₂ (PPh ₃)(acac)] | [Re(NPhF)Cl ₂ (PPh ₃)(hfac)] |
|--------------------|---|---|
| Bindungslängen [Å] | | |
| Re1 – N1 | 1.707(4) | 1.715(2) |
| N1 – C11 | 1.379(7) | 1.381(2) |
| Re1 – O1 | 2.075(4) | 2.066(2) |
| Re1 – O2 | 2.034(4) | 2.087(2) |
| Re1 – P1 | 2.450(2) | 2.428(1) |
| Re1 – Cl1 | 2.383(2) | 2.378(1) |
| Re1 – Cl2 | 2.407(2) | 2.396(1) |
| Bindungswinkel [°] | | |
| Re1 – N1 – C11 | 171.7(4) | 173.9(2) |
| O2 – Re1 – N1 | 176.3(2) | 172.97(6) |
| Cl1 – Re1 – Cl2 | 162.80(5) | 162.20(2) |
| O1 – Re1 – P1 | 174.3(2) | 170.10(4) |
| N1 – Re1 – O1 | 96.8(2) | 100.67(7) |
| N1 – Re1 – Cl1 | 99.7(2) | 101.47(6) |
| N1 – Re1 – Cl2 | 94.9(2) | 93.74(6) |
| N1 – Re1 – P1 | 88.8(2) | 88.93(6) |
| O2 – Re1 – O1 | 85.0(2) | 84.71(6) |
| O2 – Re1 – P1 | 89.4(2) | 85.92(5) |
| O2 – Re1 – Cl1 | 83.6(2) | 83.41(6) |
| O2 – Re1 – Cl2 | 82.0(2) | 82.34(5) |
| O1 – Re1 – Cl1 | 83.8(2) | 85.00(5) |
| O1 – Re1 – Cl2 | 85.6(2) | 83.11(5) |
| P1 – Re1 – Cl1 | 95.19(5) | 90.75(3) |
| P1 – Re1 – Cl2 | 94.06(6) | 98.81(4) |

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(acac)] und [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)] sind kinetisch inert. In siedendem Toluol versuchte Umsetzungen von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(acac)] mit Hexafluoroacetylaceton bzw. [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)] mit Acetylaceton führen jeweils zu keiner Reaktion. Aus der Reaktionslösung gemessene ¹⁹F-NMR-Spektren zeigen lediglich die Signale der jeweiligen Ausgangsverbindungen.

3.1.2 Komplexe mit asymmetrisch fluorierten Acetylacetonatderivaten

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Acetylaceton und Hexafluoroacetylaceton können sich bei Umsetzungen mit asymmetrisch fluorierten Acetylacetonderivaten wie Trifluoroacetylaceton (Htfac) verschiedene Konstitutionsisomere bilden. Es wurden bisher mehrere Beispiele für eine solche Isomerenbildung beschrieben. So entstehen z. B. bei der Reaktion von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit Trifluoroacetylaceton drei verschiedene Isomere des Komplexes $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{tfac})_2]$ (Abb. 3.7).^[56]

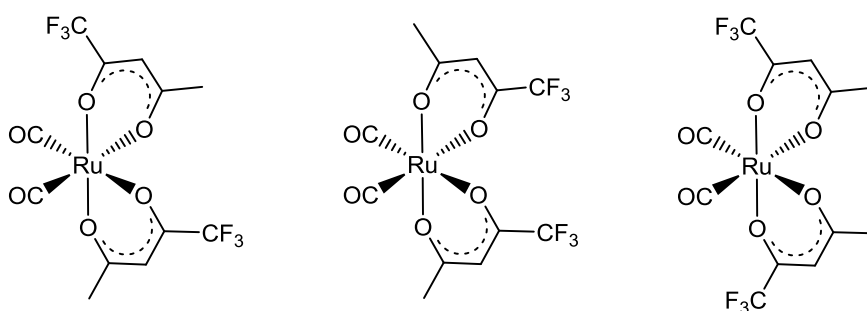


Abb. 3.7: Konstitutionsisomere von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{tfac})_2]$.^[56]

Weiter bekannt ist die Bildung von derartigen Isomeren bei einer Reihe von Cobaltkomplexen der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{tfac})_2(\text{acac})]$ bzw. $[\text{Co}(\text{tfac})_3]$ sowie beim Nickelkomplex $[\text{Ni}(\text{pn})(\text{tfac})_2]$ (pn = Propylendiamin).^[57,58] Es erscheint damit naheliegend, die Reaktion von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit asymmetrisch substituierten Acetylacetonderivaten in Hinblick auf eine mögliche Isomerenbildung zu untersuchen.

$[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ reagiert mit einem Überschuss an Trifluoroacetylaceton in siedendem Toluol zu $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tfac})]$. Aufgrund der axialen Geometrie der Startverbindung und des Koordinationsmodus des eintretenden Chelatliganden bilden sich zwei Konstitutionsisomere, bei denen sich die CF_3 -Gruppe des Liganden jeweils in *cis*- bzw. in *trans*-Stellung zum 4-Fluorophenylimidoliganden befindet (Abb. 3.3).

Aufgrund identischer Laufzeiten im Dünnschichtchromatogramm war es ohne großen präparativen Aufwand nicht möglich die beiden Isomere zu trennen, so dass alle spektroskopischen Untersuchungen am Isomerengemisch durchgeführt wurden.

Das IR-Spektrum liefert, ähnlich wie die Spektren von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ eine Bande für die $\text{Re}=\text{N}$ -Streckschwingung bei 1092 cm^{-1} und zwei Banden für die $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingungen bei jeweils 1585 und 1524 cm^{-1} .

Das ^1H -NMR-Spektrum ist im aromatischen Bereich ebenfalls den Spektren von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ sehr ähnlich. Die zwei Multipletts des Triphenylphosphanliganden befinden sich zwischen 7.63 und 7.72 ppm sowie 7.33

und 7.44 ppm, die des 4-Fluorophenylimidoliganden zwischen 7.23 und 7.28 ppm bzw. zwischen 6.81 und 6.87 ppm. Die Singulett bei 6.41 und 6.20 ppm sind jeweils der CH-Gruppe des Trifluoroacetylacetonatoliganden in den beiden Isomeren zuzuordnen. Die Singulett bei 3.20 und 2.14 ppm lassen sich dementsprechend jeweils der CH₃-Gruppe des Trifluoroacetylacetonatoliganden der beiden Isomere zuordnen.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum liefert für die beiden Isomere zwei Singulett bei -72.8 und -73.6 ppm, die jeweils von der CF₃-Gruppe des Trifluoroacetylacetonatoliganden stammen. Ebenso sind für das Fluoratom des 4-Fluorophenylimidoliganden zwei Signale bei -103.8 und -103.9 ppm zu finden. Die bereits mehrfach erwähnte Aufspaltung dieser Signale in ein Triplett eines Triplett eines Dupletts ist auch hier zu beobachten (Abb. 3.8).

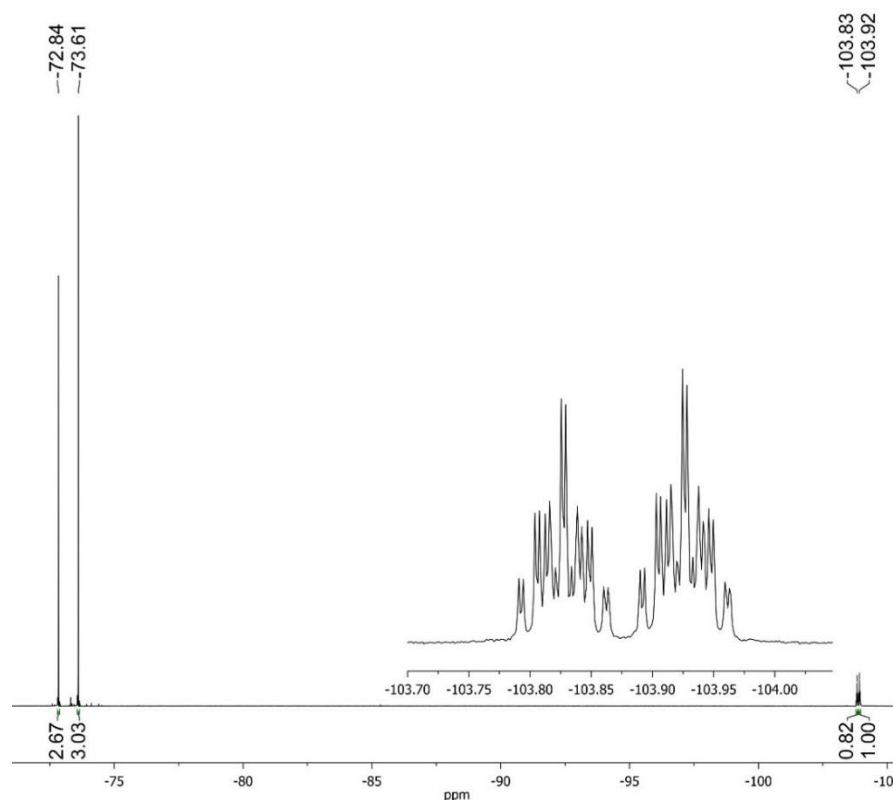


Abb. 3.8: ¹⁹F-NMR-Spektrum des Isomerengemischs von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(tfac)].

Anhand des Integralverhältnisses der Signale für die CF₃-Gruppen sowie der aromatischen Fluoratome lässt sich das Verhältnis, in dem die beiden Isomere gebildet werden, als ca. 6:5 bestimmen. Eine Zuordnung der Signale zu den beiden Isomeren ist ohne das Vorliegen ergänzender Daten nicht möglich.

Das ³¹P-NMR-Spektrum liefert zwei Signale bei -0.5 und -4.2 ppm. Diese lassen sich ebenfalls den beiden Isomeren zuordnen und sind im Vergleich zur Startverbindung

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] deutlich ins Tieffeld verschoben. Die Kopplung zum Fluoratom des 4-Fluorophenylimidoliganden ist dabei nicht aufgelöst.

Aus einer CH₂Cl₂/MeCN/MeOH-Lösung konnten bei -20°C für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(tfac)] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

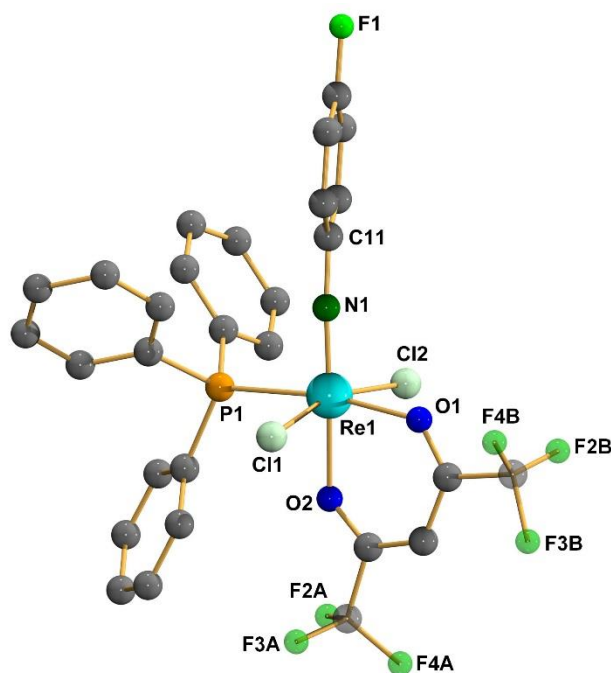


Abb. 3.9: Molekülstruktur von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(tfac)]. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet. Die beiden CF₃-Gruppen sind im Verhältnis 3:1 (A/B) fehlgeordnet.

Die beiden Isomere von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(tfac)] sind zu [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(acac)] und [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)] isostrukturell und kristallisieren im gleichen Kristall. Die sich damit ergebende Besetzungsfehlordnung der CF₃/CH₃-Gruppen wurde bei der Kristallstrukturrechnung mit einer Besetzung von 3:1 berücksichtigt.

Die wesentlichen Bindungsparameter von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(tfac)] befinden sich im gleichen Bereich wie bei [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(acac)] und [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)]. Der 4-Fluorophenylimidoligand übt auch hier den bereits beschriebenen „Dacheffekt“ aus. Die Winkel N1-Re1-O1, N1-Re1-Cl1 sowie N1-Re1-Cl1 sind größer als 90°. Der 4-Fluorophenylimidoligand ist mit 172.3(2)° als linear gebunden zu betrachten.

Tab. 3.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(tfac)].

| Bindungslängen [Å] | | | |
|--------------------|-----------|----------------|----------|
| Re1 – N1 | 1.720(2) | Re1 – P1 | 2.422(1) |
| N1 – C11 | 1.381(3) | Re1 – Cl1 | 2.384(1) |
| Re1 – O1 | 2.068(2) | Re1 – Cl2 | 2.404(1) |
| Re1 – O2 | 2.067(2) | | |
| Bindungswinkel [°] | | | |
| Re1 – N1 – C11 | 172.3(2) | O2 – Re1 – O1 | 84.78(6) |
| O2 – Re1 – N1 | 173.07(7) | O2 – Re1 – P1 | 86.70(4) |
| Cl1 – Re1 – Cl2 | 163.87(2) | O2 – Re1 – Cl1 | 83.81(5) |
| O1 – Re1 – P1 | 170.70(5) | O2 – Re1 – Cl2 | 83.56(5) |
| N1 – Re1 – O1 | 100.33(7) | O1 – Re1 – Cl1 | 85.00(5) |
| N1 – Re1 – Cl1 | 101.21(6) | O1 – Re1 – Cl2 | 83.89(5) |
| N1 – Re1 – Cl2 | 92.27(6) | P1 – Re1 – Cl1 | 90.41(2) |
| N1 – Re1 – P1 | 88.48(6) | P1 – Re1 – Cl2 | 98.84(2) |

Eine Möglichkeit, das Verhältnis in dem die beiden Isomere gebildet werden zu beeinflussen, besteht darin, statt der CH₃-Gruppe einen sterisch anspruchsvolleren Rest einzuführen. Um die möglichen Energieunterschiede zu berechnen, wurden dafür zunächst von Christelle Njiki Noufele für die Reste Methyl, Phenyl, Naphtyl und *tert*-Butyl mittels DFT-Rechnungen die elektronischen Grundzustände der beiden Isomere optimiert. Für die Rheniumatome wurden dabei die Basissätze für Schweratome STUTTGART 1997 ECP und LANL2DZ verwendet.^[59,60] Für alle übrigen Atome wurden die Basissätze 6-31G* und 6-311++G** verwendet. Die aus den Rechnungen erhaltenen Energiedifferenzen sind in Tab. 3.3 aufgelistet. Die optimierten Strukturparameter stimmen dabei mit den experimentell ermittelten der Strukturen von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(tfac)] gut überein. Die Bindungslängen unterscheiden sich um weniger als 0.08 Å und die Abweichung der Bindungswinkel liegt bei unter 5°. Unabhängig von den verwendeten Methoden und Basissatzkombinationen ist bei allen vier optimierten Strukturen jeweils das *trans*-Isomer das energiegunstigere. Die Energieunterschiede zwischen den Isomeren sind bei [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(tfac)] und [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Phtfac)] gering und liegen zwischen 2 und 7 kJ/mol. Bei [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Naphttfac)] und [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Bu^ttfac)] dagegen befinden sie sich zwischen 7 und 16 kJ/mol. Eine Substitution der CH₃-Gruppe des Trifluoroacetylacetonatoliganden durch einen Phenylrest hat demnach noch keinen nennenswerten Einfluss auf die Energiedifferenz zwischen den *cis*- und *trans*-Isomeren. Führt man sterisch anspruchsvollere Gruppen, wie einen Naphtyl- oder einen *tert*-Butylrest ein, so erhöht sich der Energieunterschied zwischen den beiden Isomeren jedoch deutlich.

Tab. 3.3: Energien der optimierten Strukturen der Konstitutionsisomere von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Rtfac})]$ unter Verwendung verschiedener Basissätze und DFT-Methoden.

| Basissatz für Re | Basissatz für andere Atome | DFT-Methode | E/Hartree | | ΔE [kJ/mol] |
|--|----------------------------|-------------|--------------|-------------|---------------------|
| | | | <i>trans</i> | <i>cis</i> | |
| $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tfac})]$ | | | | | |
| Stuttgart 1997 ECP | 6-31G* | B3LYP | -3063.70051 | -3063.69903 | -3.87 |
| | | PBE1PBE | -3061.30811 | -3061.30670 | -3.69 |
| Stuttgart 1997 ECP | 6-311++G** | B3LYP | -3064.46064 | -3064.45921 | -3.75 |
| | | PBE1PBE | -3061.85159 | -3061.85007 | -3.99 |
| LANL2DZ | 6-31G* | B3LYP | -3064.46064 | -3064.45921 | -3.75 |
| | | PBE1PBE | -3062.07928 | -3062.07802 | -3.31 |
| LANL2DZ | 6-311++G** | B3LYP | -3065.06660 | -3065.06524 | -3.57 |
| | | PBE1PBE | -3062.63159 | -3062.62997 | -4.25 |
| $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Phtfac})]$ | | | | | |
| Stuttgart 1997 ECP | 6-31G* | B3LYP | -3255.43455 | -3255.43238 | -5.70 |
| | | PBE1PBE | -3252.82052 | -3252.81924 | -3.36 |
| Stuttgart 1997 ECP | 6-311++G** | B3LYP | -3256.19467 | -3256.19298 | -4.43 |
| | | PBE1PBE | -3253.40679 | -3253.40512 | -4.38 |
| LANL2DZ | 6-31G* | B3LYP | -3256.19470 | -3256.19298 | -4.52 |
| | | PBE1PBE | -3253.59172 | -3253.59086 | -2.26 |
| LANL2DZ | 6-311++G** | B3LYP | -3256.84962 | -3256.84708 | -6.67 |
| | | PBE1PBE | -3254.18518 | -3254.18229 | -7.59 |
| $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Naphttfac})]$ | | | | | |
| Stuttgart 1997 ECP | 6-31G* | B3LYP | -3409.07011 | -3409.06644 | -9.64 |
| | | PBE1PBE | -3406.28040 | -3406.27739 | -7.92 |
| Stuttgart 1997 ECP | 6-311++G** | B3LYP | -3409.83012 | -3409.82675 | -8.85 |
| | | PBE1PBE | -3406.89923 | -3406.89315 | -15.96 |
| LANL2DZ | 6-31G* | B3LYP | -3409.83012 | -3409.82680 | -8.72 |
| | | PBE1PBE | -3407.05150 | -3407.04878 | -7.69 |
| LANL2DZ | 6-311++G** | B3LYP | -3410.52198 | -3410.51682 | -13.55 |
| | | PBE1PBE | -3407.67959 | -3407.67403 | -14.60 |
| $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Bu}^t\text{fac})]$ | | | | | |
| Stuttgart 1997 ECP | 6-31G* | B3LYP | -3181.63780 | -3181.63406 | -9.82 |
| | | PBE1PBE | -3179.10180 | -3179.09866 | -8.25 |
| Stuttgart 1997 ECP | 6-311++G** | B3LYP | -3182.39798 | -3182.39453 | -9.05 |
| | | PBE1PBE | -3179.67803 | -3179.67209 | -15.60 |
| LANL2DZ | 6-31G* | B3LYP | -3182.39798 | -3182.39453 | -9.06 |
| | | PBE1PBE | -3179.87310 | -3179.87017 | -7.14 |
| LANL2DZ | 6-311++G** | B3LYP | -3183.03888 | -3183.03361 | -13.84 |
| | | PBE1PBE | -3180.45804 | -3180.45234 | -14.97 |

$$\Delta E = E_{\text{trans}} - E_{\text{cis}}$$

Basierend auf den Ergebnissen der DFT-Rechnungen wurden Reaktionen von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Naphtyltrifluoroacetylaceton (HNaphttfac) und *tert*-Butyltrifluoroacetylaceton (HBu^tfac) in siedendem Toluol durchgeführt. In beiden Fällen entstehen von den zu erwartenden Produkten $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Naphttfac})]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Bu}^t\text{fac})]$ jeweils das *cis*- und das *trans*-Isomer (Abb. 3.3). Beide Verbindungen

können als dunkelgrüne Feststoffe isoliert werden. Abb. 3.10 zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Naphttfac})]$. Es zeigt erwartungsgemäß zwei Singulets für die CF_3 -Gruppen der beiden Isomere bei -72.3 und -73.2 ppm sowie zwei Signale für die aromatischen Fluoratome bei -103.6 und -103.9 ppm. Aus dem Integralverhältnis dieser Signale kann das Verhältnis der beiden Isomere als ca. 2:1 bestimmt werden. Wie aus den DFT-Rechnungen hervor geht, hat das *trans*-Isomer die niedrigere Energie. Daher kann davon ausgegangen werden, dass dieses das Hauptprodukt der Reaktion ist. Im ^{19}F -NMR-Spektrum können dem *trans*-Isomer dementsprechend die Signale bei -73.2 bzw. -103.9 ppm zugeordnet werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum liefert erwartungsgemäß je ein Signal für jedes der beiden Isomere bei -2.7 und -3.2 ppm.

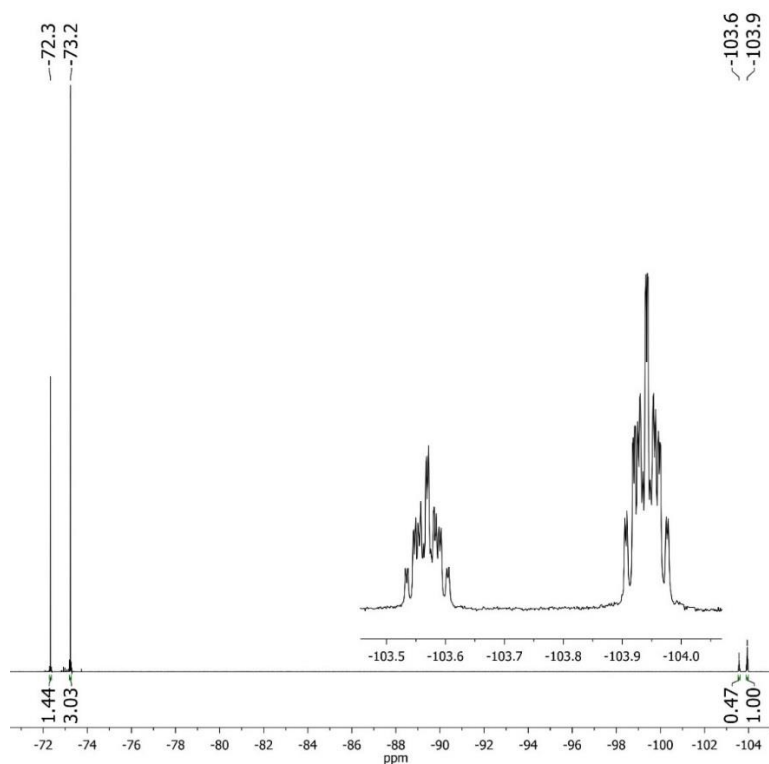


Abb. 3.10: ^{19}F -NMR-Spektrum des Isomerengemischs von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Naphttfac})]$.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Bu}^t\text{fac})]$ ist dem Spektrum von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Naphttfac})]$ sehr ähnlich. Bei -72.6 und -73.4 ppm sind die beiden Signale für die CF_3 -Gruppen und bei -103.8 und -104.4 ppm die Signale für die aromatischen Fluoratome (Abb. 3.11) zu finden. Aus dem Verhältnis der Integrale der jeweiligen Signale wurde das Verhältnis zwischen *trans*- und *cis*-Isomer als ca. 5:1 bestimmt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind für die beiden Isomere je ein Signal bei -3.4 und -5.1 ppm zu sehen.

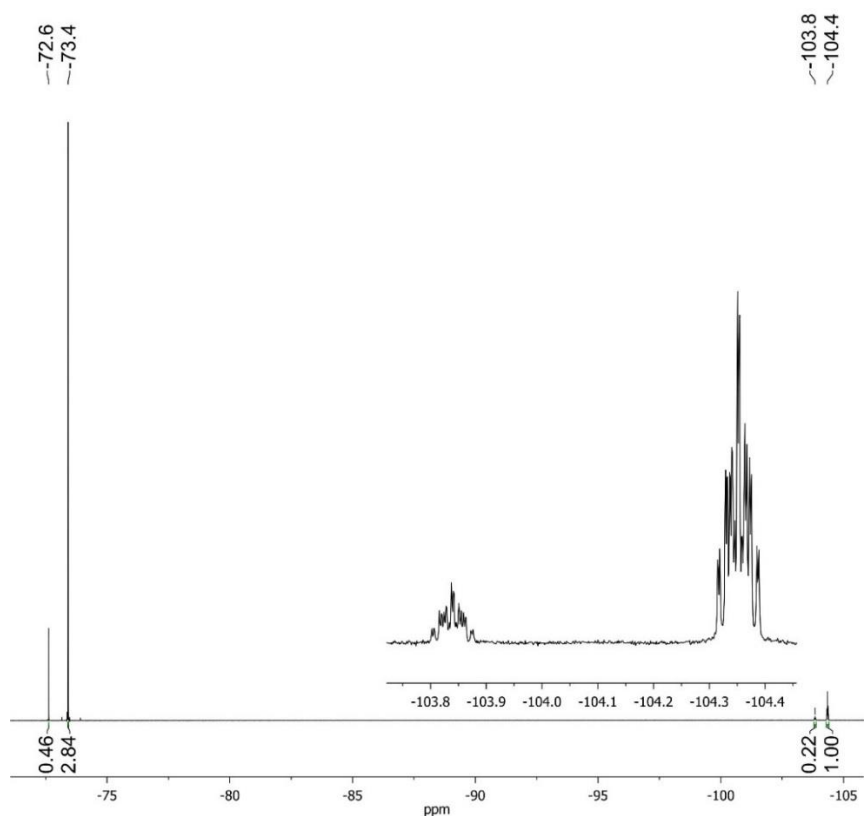


Abb. 3.11: ^{19}F -NMR-Spektrum des Isomerengemischs von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Bu}^t\text{fac})]$.

Aus einer *i*-Propanol/MeOH/MeCN-Lösung konnten vom *trans*-Isomer von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Bu}^t\text{fac})]$ für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Bu}^t\text{fac})]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. In Tab. 3.4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Tab. 3.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Bu}^t\text{fac})]$.

| Bindungslängen [\AA] | | | |
|---------------------------------|-----------|----------------|-----------|
| Re1 – N1 | 1.723(3) | Re1 – P1 | 2.411(1) |
| N1 – C11 | 1.384(4) | Re1 – Cl1 | 2.398(1) |
| Re1 – O1 | 2.057(2) | Re1 – Cl2 | 2.379(1) |
| Re1 – O2 | 2.071(2) | | |
| Bindungswinkel [$^\circ$] | | | |
| Re1 – N1 – C11 | 165.7(2) | O2 – Re1 – O1 | 85.05(9) |
| O2 – Re1 – N1 | 169.0(1) | O2 – Re1 – P1 | 86.42(6) |
| Cl1 – Re1 – Cl2 | 161.19(3) | O2 – Re1 – Cl1 | 80.92(6) |
| O1 – Re1 – P1 | 169.67(7) | O2 – Re1 – Cl2 | 84.03(6) |
| N1 – Re1 – O1 | 102.6(1) | O1 – Re1 – Cl1 | 83.77(7) |
| N1 – Re1 – Cl1 | 91.99(9) | O1 – Re1 – Cl2 | 83.75(7) |
| N1 – Re1 – Cl2 | 104.44(8) | P1 – Re1 – Cl1 | 89.58(3) |
| N1 – Re1 – P1 | 86.68(8) | P1 – Re1 – Cl2 | 100.63(3) |

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Bu^tfac)] ist isostrukturell zu den anderen bisher in dieser Arbeit beschriebenen Acetylacetonatokomplexen. Die wesentlichen Bindungsparameter befinden sich im gleichen Bereich. Der bereits mehrfach beschriebene „Dacheffekt“ aufgrund des sterischen Anspruchs der Re=N-Mehrfachbindung ist auch hier zu beobachten. Die Winkel N1-Re1-O1, N1-Re1-Cl1 und N1-Re1-Cl1 sind größer als 90°. Mit 165.7(2)° ist der 4-Fluorophenylimidoligand als linear gebunden zu betrachten. Die Molekülstruktur ist in Abb. 3.12 sowohl als Kugel-Stab-Modell, als auch als Kalottenmodell gezeigt. Am Kalottenmodell kann man deutlich den sterischen Anspruch der Bu^t-Gruppe erkennen.

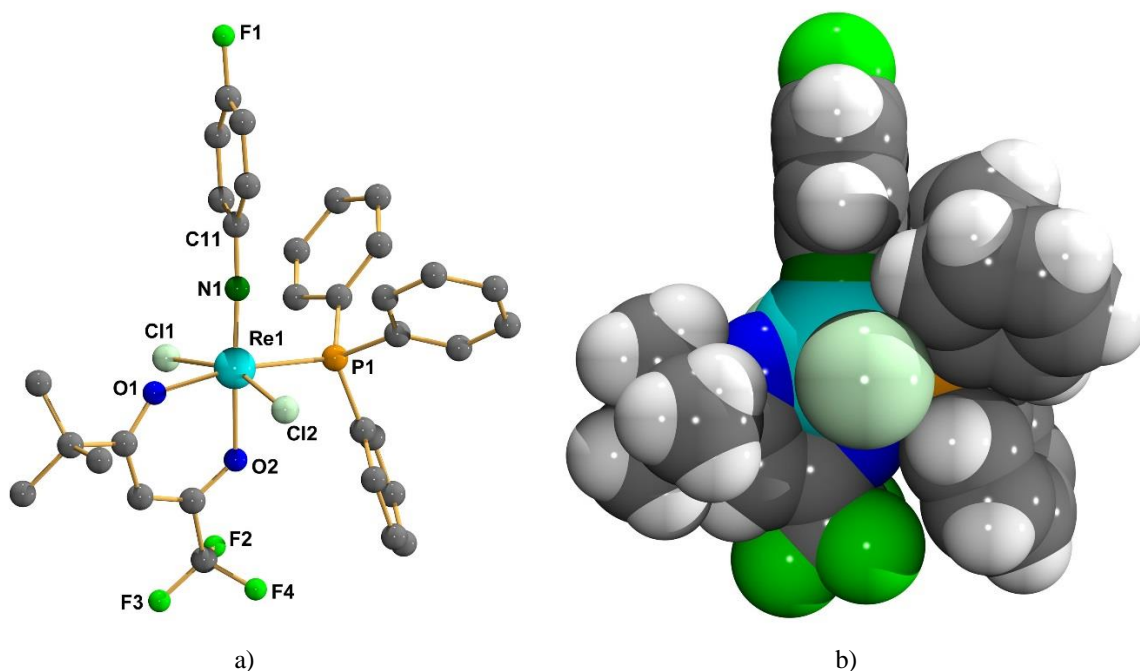


Abb. 3.12: Molekülstruktur von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Bu^tfac)] als a) Kugel-Stab-Modell und b) Kalottenmodell. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen nur im Kalottenmodell gezeigt.

Ein von einer Lösung der Kristalle des *trans*-Isomers von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Bu^tfac)] gemessenes ¹⁹F-NMR-Spektrum ist identisch mit dem Spektrum des Isomerengemischs. Es stellt sich also wieder das Gleichgewicht zwischen *trans* und *cis*-Isomer von 5:1 ein, woraus auf eine Dynamik des Systems geschlossen werden kann.

Es besteht ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen dem sterischen Anspruch des unfluorierten Restes des Acetylacetonatoliganden und dem Verhältnis in dem die beiden Konstitutionsisomere gebildet werden. Je größer dieser sterische Anspruch, desto mehr verschiebt sich das Isomerenverhältnis in Richtung des *trans*-Isomers. Dieses lässt sich aus den ¹⁹F-NMR-Spektren über die Integralverhältnisse der Signale für die beiden Isomere bestimmen.

3.2 Tc(V)-Phenylimidokomplexe

Da die als Ausgangsverbindungen zur Verfügung stehenden fluorierten Technetium(V)-Phenylimidokomplexe $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Tc}(\text{NPhCF}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ in Lösung nicht stabil sind, wurde zunächst eine Reaktion von $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Hexafluoroacetylaceton in siedendem Toluol durchgeführt. Dabei entsteht $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$, das als dunkelgrüner Feststoff isoliert werden kann (Abb. 3.13).

Das IR-Spektrum dieser Verbindung ist dem von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ mit einer Bande für die Tc=N-Streckschwingung bei 1089 cm^{-1} und Banden für die C=O-Streckschwingungen zwischen 1625 cm^{-1} und 1556 cm^{-1} sehr ähnlich.

Das ^1H -NMR-Spektrum ist ebenfalls dem von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ sehr ähnlich. Zwischen 8.62 und 8.90 ppm und zwischen 7.63 und 7.72 ppm sind die Multipletts des Triphenylphosphanliganden zu finden. Die Signale des Phenylimidoliganden befinden sich zwischen 7.46 und 7.48 ppm, 7.19 und 7.23 ppm sowie 7.03 und 7.07 ppm. Die CH-Gruppe des Hexafluoroacetylacetonatoliganden liefert ein Singulett bei 6.41 ppm. Das ^{19}F -NMR-Spektrum liefert zwei Singulett bei jeweils -78.8 und -75.0 ppm für die CF_3 -Gruppen des Hexafluoroacetylacetonatoliganden.

Durch Arbeiten unter Argon als Schutzgas und die Verwendung von trockenem Toluol, gelang es schließlich auch, das hydrolyseempfindliche $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Hexafluoroacetylaceton umzusetzen. Bei dieser Reaktion entsteht die zu $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ analoge Verbindung $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$, die ebenfalls als grüner Feststoff isoliert werden konnte (Abb. 3.13).

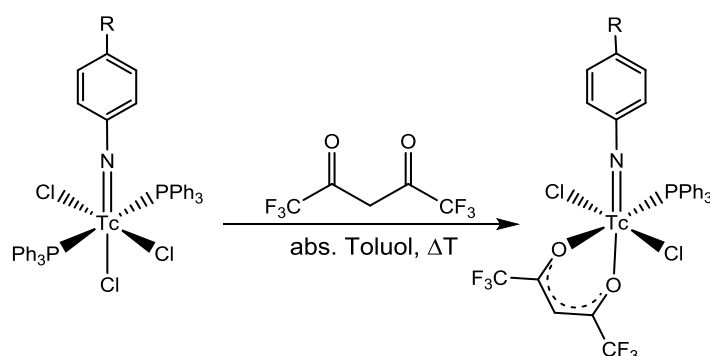


Abb. 3.13: Synthese von $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ (R = H, F).

Das ^1H -NMR-Spektrum unterscheidet sich prinzipiell wenig von dem von $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$, allerdings sind in $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ die Signale des Triphenylphosphanliganden, wie auch die des 4-Fluorphenylimidoliganden geringfügig ins

Tiefelfeld verschoben. Das Singulett der CH-Gruppe des Hexafluoroacetylacetonatoliganden hat mit 6.42 ppm die gleiche chemische Verschiebung wie in $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ liefert wie das von $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ zwei Singulett für die CF_3 -Gruppen bei -74.8 und -75.0 ppm. Das Signal für das Fluoratom des 4-Fluorophenylimidoliganden liegt bei -95.1 ppm. Anders als bei den analogen Rheniumverbindungen ist die Kopplung zu den Wasserstoffatomen des 4-Fluorophenylimidoliganden sowie zum Phosphoratom des Triphenylphosphanliganden hier nicht aufgelöst.

Von $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ konnten aus einer gesättigten Toluol-Lösung und von $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ aus einer MeCN-Lösung bei -20°C jeweils für die Röntgengitterkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. Abb. 3.14 zeigt die Molekülstrukturen. In Tab. 3.4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Komplexe gegenübergestellt.

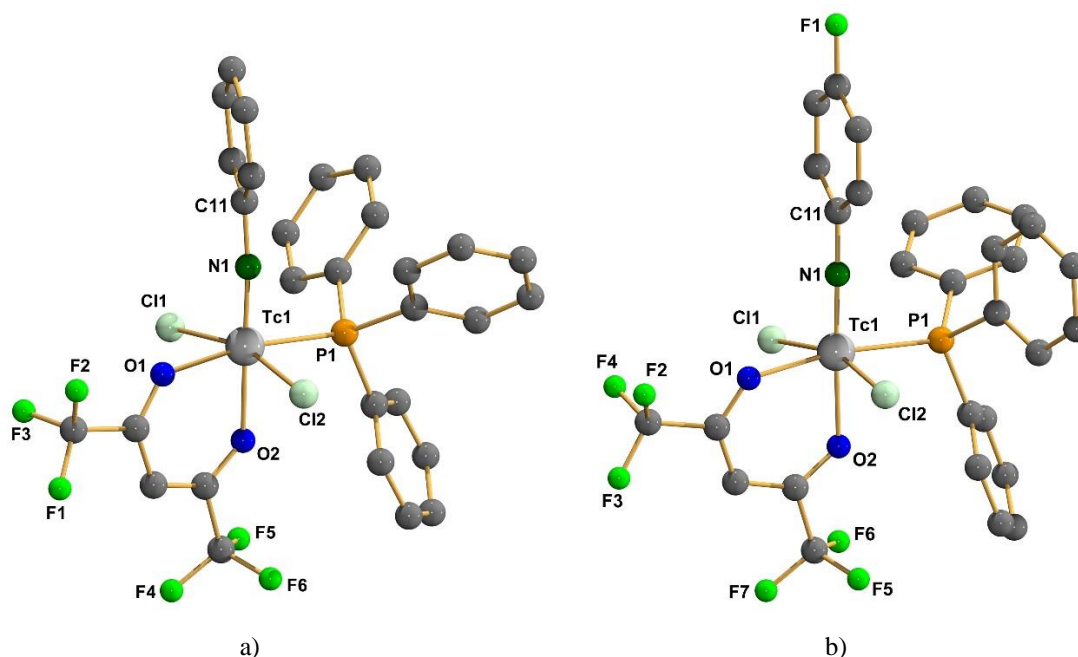


Abb. 3.14: Molekülstrukturen von a) $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ und b) $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Die beiden Komplexe sind isostrukturell zu den entsprechenden Rheniumkomplexen $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$, $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$, $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tfac})]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Bu}^t\text{-tfac})]$. Der bereits mehrfach erwähnte „Dacheffekt“ tritt auch hier wieder auf. Durch den sterischen Anspruch der $\text{Tc}=\text{N}$ -Mehrfachbindung sind die Winkel

N1-Tc1-O1, N1-Tc1-Cl1 und N1-Tc1-Cl2 größer als 90°. Der Phenylimidoligand und der 4-Fluorophenylimidoligand sind mit 171.5(2)° bzw. 178.9(2)° linear gebunden.

Tab. 3.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [Tc(NPh)Cl₂(PPh₃)(hfac)] und [Tc(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)].

| | [Tc(NPh)Cl ₂ (PPh ₃)(hfac)] | [Tc(NPhF)Cl ₂ (PPh ₃)(hfac)] |
|---------------------------|--|---|
| Bindungslängen [Å] | | |
| Tc1 – N1 | 1.686(4) | 1.698(2) |
| N1 – C11 | 1.367(3) | 1.374(2) |
| Tc1 – O1 | 2.074(4) | 2.103(2) |
| Tc1 – O2 | 2.083(5) | 2.110(1) |
| Tc1 – P1 | 2.408(5) | 2.432(1) |
| Tc1 – Cl1 | 2.388(5) | 2.399(1) |
| Tc1 – Cl2 | 2.357(5) | 2.379(1) |
| Bindungswinkel [°] | | |
| Tc1 – N1 – C11 | 171.5(2) | 178.9(2) |
| O2 – Tc1 – N1 | 172.42(6) | 175.18(5) |
| Cl1 – Tc1 – Cl2 | 163.51(5) | 162.49(2) |
| O1 – Tc1 – P1 | 170.39(4) | 170.40(3) |
| N1 – Tc1 – O1 | 100.2(2) | 99.95(5) |
| N1 – Tc1 – Cl1 | 92.8(2) | 96.37(4) |
| N1 – Tc1 – Cl2 | 101.7(2) | 99.04(4) |
| N1 – Tc1 – P1 | 89.0(2) | 89.18(4) |
| O2 – Tc1 – O1 | 84.9(2) | 84.12(4) |
| O2 – Tc1 – P1 | 86.2(2) | 86.91(3) |
| O2 – Tc1 – Cl1 | 82.1(2) | 81.61(3) |
| O2 – Tc1 – Cl2 | 84.2(2) | 83.64(3) |
| O1 – Tc1 – Cl1 | 84.2(2) | 81.61(3) |
| O1 – Tc1 – Cl2 | 85.5(2) | 87.57(3) |
| P1 – Tc1 – Cl1 | 98.2(2) | 100.46(2) |
| P1 – Tc1 – Cl2 | 90.0(2) | 88.06(2) |

3.3 Oxidokomplexe

Zu den ganz wenigen Beispielen für Rheniumacetylacetonatokomplexe mit Oxido-Core gehört, wie bereits zu Beginn von Kapitel 3 erwähnt, die Verbindung (NBu₄)[ReOCl₃(acac)]. Der Komplex entsteht bei der Reaktion von (NBu₄)[ReOCl₄] mit einem Überschuss an Acetylaceton in siedendem Methanol.^[45]

Angelehnt an diese Reaktion wurden sowohl (NBu₄)[ReOCl₄] als auch (NBu₄)[TcOCl₄] mit einem Überschuss an Hexafluoroacetylaceton in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Es entstehen dabei jeweils die zu (NBu₄)[ReOCl₃(acac)] analogen Verbindungen

(NBu₄)[ReOCl₃(hfac)] bzw. (NBu₄)[TcOCl₃(hfac)] (Abb. 3.15). Sie können als leuchtend roter bzw. leuchtend gelber Feststoff isoliert werden.

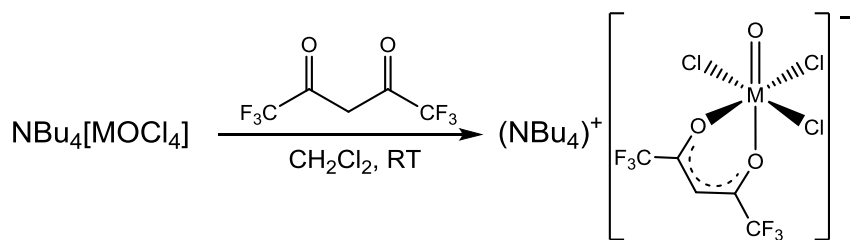


Abb. 3.15: Synthese von (NBu₄)[MOCl₃(acac)] (M = Re, Tc).

Die IR-Spektren zeigen die Re=O- bzw. Tc=O-Streckschwingungen bei 991 bzw. 988 cm⁻¹. Banden für die C=O-Streckschwingungen finden sich jeweils im Bereich zwischen 1550 und 1650 cm⁻¹.

Abb. 3.16 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum, sowie das ¹⁹F-NMR-Spektrum von NBu₄[ReOCl₃(hfac)].

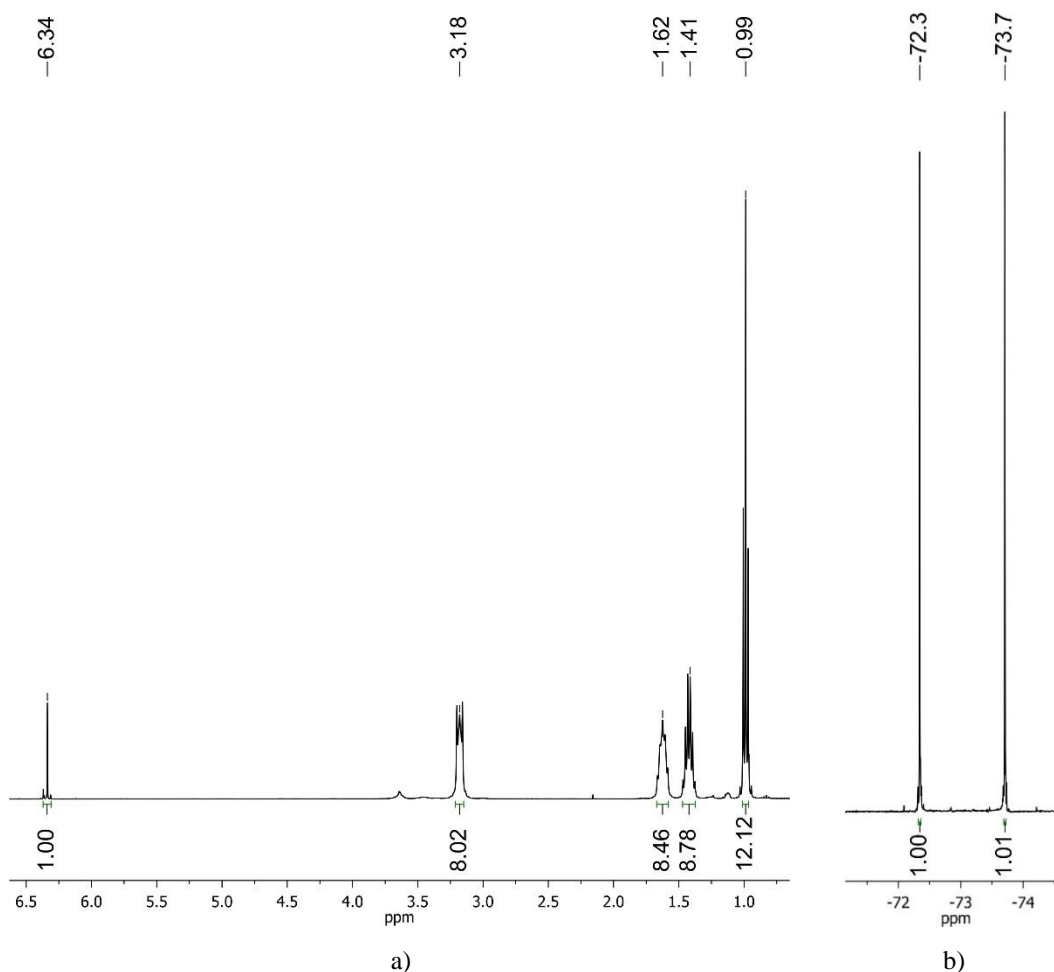


Abb. 3.16: a) ¹H-NMR-Spektrum von NBu₄[ReOCl₃(hfac)]; b) ¹⁹F-NMR-Spektrum von NBu₄[ReOCl₃(hfac)].

Die ^1H -NMR Spektren der beiden Verbindungen sind sehr ähnlich. Der Hexafluoroacetylacetonatoligand liefert für $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_3(\text{hfac})]$ ein Singulett bei 6.34 ppm und für $\text{NBu}_4[\text{TcOCl}_3(\text{hfac})]$ ein Singulett bei 6.02 ppm. Bei jeweils 3.18, 1.62, 1.41 und 0.99 ppm sind jeweils die Signale des NBu_4^+ -Kations zu finden. Aus den Integralverhältnissen lässt sich die Zusammensetzung der Komplexe als $[\text{MOCl}_3(\text{hfac})]^-$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Tc}$) ableiten.

Die ^{19}F -NMR-Spektren liefern jeweils zwei Singuletts im Bereich zwischen -72 und -76 ppm für die beiden CF_3 -Gruppen des Hexafluoroacetylacetonatoliganden. Der axiale Koordinationsmodus des Hexafluoroacetylacetonatoliganden lässt sich daraus ableiten, dass das ^{19}F -NMR-Spektrum zwei getrennte Signale für die beiden CF_3 -Gruppen liefert. Bei einer äquatorialen Koordination wäre ein einzelnes Signal zu erwarten. Der Vergleich mit dem isostrukturellen $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_3(\text{acac})]$ sowie den in dieser Arbeit beschriebenen Phenylimidokomplexen unterstützt diese Schlussfolgerung.

4 Re(V)-Komplexe mit Benzoylthioharnstoffen und Benzamidinen

4.1 Komplexe mit Benzoylthioharnstoffen

Die erste Synthese von Benzoylthioharnstoffen wurde 1934 von Douglass & Dains veröffentlicht. Dazu wurde Benzoylchlorid mit Ammoniumthiocyanat und einem Amin in einer Eintopfreaktion umgesetzt. Auf diesem Weg sind mit sekundären Aminen *N,N*-Dialkylbenzoylthioharnstoffe ($\text{HR}^1\text{R}^2\text{btu}$) zugänglich (Abb. 4.1).^[61]

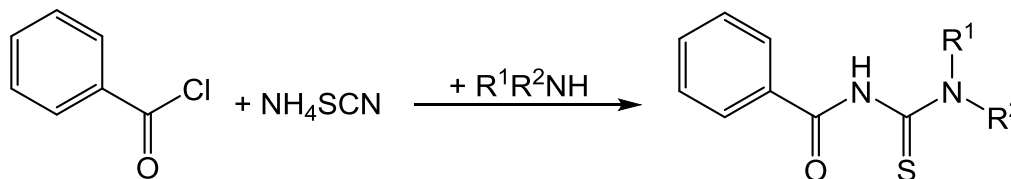


Abb. 4.1: Synthese von $\text{HR}^1\text{R}^2\text{btu}$.^[61]

N,N-Dialkylbenzoylthioharnstoffe sind in der Regel stabile relativ hydrophobe Verbindungen, die über ein acides Wasserstoffatom verfügen. Obwohl diese Verbindungsklasse schon relativ alt ist, wird deren Koordinationschemie erst seit den 80er Jahren des 20sten Jahrhunderts näher erforscht. Eine erste Übersichtsarbeit dazu wurde 1981 von Beyer *et al.* veröffentlicht.^[62] *N,N*-Dialkylbenzoylthioharnstoffe bilden mit vielen Übergangsmetallen stabile Komplexe. Meist fungieren sie dabei als einfach negativ geladene, zweizählige *S,O*-Liganden. Erste Komplexe mit Rhenium wurden 1993 von Dilworth *et al.* beschrieben. Unter anderem wurden dabei die Synthese und Kristallstruktur des Oxidokomplexes $[\text{ReOCl}(\text{Et}_2\text{btu})_2]$ veröffentlicht.^[63] Über zehn Jahre später untersuchte H. H. Nguyen die Chemie des Re-Oxido-Cores mit *N,N*-Dialkylbenzoylthioharnstoffen auf systematische Art und Weise. $[\text{ReOCl}(\text{R}^1\text{R}^2\text{btu})_2]$ -Komplexe sind demnach nicht nur ausgehend von $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ bei Raumtemperatur in Methanol zugänglich, sondern auch ausgehend von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$. In Methanol reagiert $[\text{ReOCl}(\text{R}^1\text{R}^2\text{btu})_2]$ in Anwesenheit von Triethylamin weiter zu $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{R}^1\text{R}^2\text{btu})_2]$. Diese Verbindung entsteht ebenfalls, wenn man zur Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ mit $\text{HR}^1\text{R}^2\text{btu}$ Triethylamin hinzugibt.^[64] Ohne Hilfsbase koordiniert bei der Reaktion von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit 2 Äquivalenten $\text{HR}^1\text{R}^2\text{btu}$ nur ein Benzoylthioharnstoffmolekül und es entsteht $[\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{R}^1\text{R}^2\text{btu})]$.^[20] Abb. 4.2 zeigt einen Überblick über die Rhenium(V)-Benzoylthioharnstoffkomplexe mit Oxido-Core.

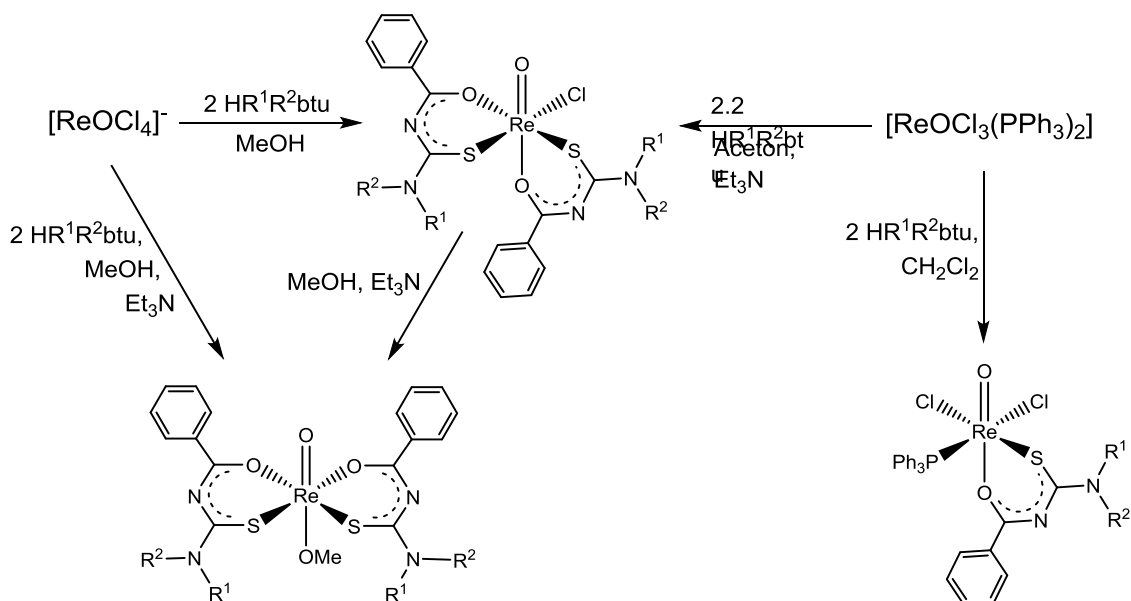


Abb. 4.2: Reaktionen von Rhenium(V)-Oxidokomplexen mit $\text{HR}^1\text{R}^2\text{btu}$ und die entstehenden Produkte.^[20,64]

Mit dem zum Re(V) -Oxido-Core isoelektronischen Re(V) -Phenylimido-Core ist im Zusammenhang mit Benzoylthioharnstoffen bisher kaum etwas bekannt. Von Nguyen *et al.* wurde 2008 ausgehend von $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2]$ der Komplex $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}_2(\text{PPh}_3)(\text{R}^1\text{R}^2\text{btu})]$ synthetisiert und kristallographisch charakterisiert. $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2]$ wurde dabei statt $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ verwendet, da der Bromidokomplex sich in den meisten organischen Lösungsmitteln etwas besser löst.^[20] Durch die höhere Löslichkeit von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ gegenüber $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ lassen sich nun auch mit dem Chloridoanalogon Reaktionen bei Raumtemperatur und in niedrig siedenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan durchführen. Analog zur Synthese von $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}_2(\text{PPh}_3)(\text{R}^1\text{R}^2\text{btu})]$ reagiert $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ in siedendem Dichlormethan mit zwei Äquivalenten $\text{HR}^1\text{R}^2\text{btu}$ zu Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{R}^1\text{R}^2\text{btu})]$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$, Ph ; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$) (Abb. 4.3).

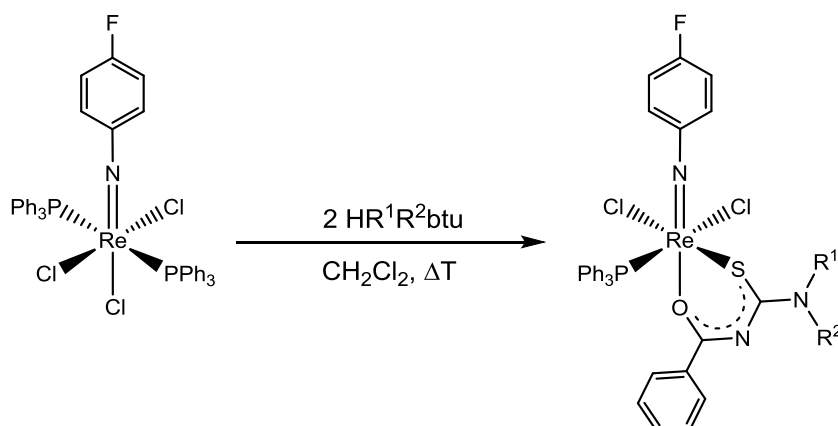


Abb. 4.3: Synthese von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{R}^1\text{R}^2\text{btu})]$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$, Ph ; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$).

Die IR-Spektren der $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{R}^1\text{R}^2\text{btu})]$ -Komplexe zeigen zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} mehrere intensive Banden. Im Bereich oberhalb von 1600 cm^{-1} , in dem sich für gewöhnlich die Banden für C=O-Streckschwingungen befinden, sind keine Absorptionen zu sehen. Es ist dementsprechend eine bathochrome Verschiebung um ca. 200 cm^{-1} zu beobachten, die auf den Chelatcharakter der Komplexe und eine damit einhergehende Delokalisierung der Elektronen im Chelatring zurückzuführen ist. Dies konnte bereits bei den Oxidokomplexen sowie zahlreichen weiteren $\text{R}^1\text{R}^2\text{btu}$ -Chelatkomplexen beobachtet werden.^[20,64–68] Eine intensive Bande bei jeweils ca. 1090 cm^{-1} kann der Re=N-Streckschwingung zugeordnet werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{btu})]$ zeigt im aromatischen Bereich den einzelnen Liganden eindeutig zuordenbare Signale. Zwischen 7.60 und 7.66 ppm sowie zwischen 7.24 und 7.31 ppm sind die beiden Multipletts des Triphenylphosphanliganden zu beobachten. Bei 7.52 ppm liegt ein dem Phenylring des Benzoylthioharnstoffliganden zuzuordnendes Duplett eines Dupletts. Zwischen 7.39 und 7.43 ppm und bei 7.33 ppm sind zwei Multipletts, die ebenfalls diesem Phenylring zugeordnet werden können. Die beiden Multipletts des 4-Fluorophenylimidoliganden liegen zwischen 7.11 und 7.15 ppm sowie 6.87 und 6.91 ppm. Die Ethylgruppen des Benzoylthioharnstoffliganden zeigen ein etwas komplizierteres Aufspaltungsmuster. Die C-NEt₂-Bindung der terminalen Thioamidfunktion kann aufgrund ihres partiellen Doppelbindungscharakters nur gehindert rotieren. Dies führt dazu, dass die Signale der CH₂-Gruppen in mehrere Multipletts zwischen 3.77 und 4.21 ppm aufspalten. Die Signale der CH₃-Gruppen sind in zwei sich überlappende Tripletts bei 1.40 und 1.36 ppm aufgespalten. Dieses Phänomen ist für *N,N*-Dialkylbenzoylthioharnstoffe und deren Metallkomplexe bekannt und wurde ebenfalls bereits für die Rhenium(V)-Oxidokomplexe beschrieben.^[20,64,69–72] Bereits 1975 wurde von Kleinpeter *et al.* eine Rotationsbarriere von 64.8 kJ/mol für unkoordinierten *N,N*-Diethylbenzoylthioharnstoff ermittelt.^[73] Für Komplexe von Ni(II), Pd(II), Co(III), Tl(I), Pb(II) und Cu(II) konnte zudem eine Erhöhung dieser Barriere um bis zu 12 kJ/mol festgestellt werden.^[74]

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PhMebtu})]$ sind lediglich die Singulett bei 5.24 und 3.83 ppm der Methylgruppe des Benzoylthioharnstoffliganden sowie das Multiplett von 6.76 bis 6.80 ppm zwei chemisch äquivalenten Wasserstoffatomen des 4-Fluorophenylrings eindeutig zuzuordnen. Im aromatischen Bereich sind durch die gehinderte Rotation der C-NPhMe-Bindung mehrere sich stark überlappende Multipletts zwischen 7.15 und 7.72 ppm

zu beobachten. Das Spektrum von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{btu})]$ zeigt im aromatischen Bereich mehrere sich stark überlappende Multipletts zwischen 6.42 und 7.81 ppm.

Die ^{19}F -NMR-Spektren zeigen jeweils ein Singulett bei ca. -106 ppm. Die in Kapitel 2 und 3 beschriebenen Kopplungen mit den aromatischen Wasserstoffatomen des 4-Fluorophenylrings und mit dem Phosphoratom des Triphenylphosphanliganden sind hier nur bei $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{btu})]$ aufgelöst. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen jeweils ein Singulett bei -0.3 ppm für $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PhMebtu})]$, -0.8 ppm für $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{btu})]$ und -0.9 ppm für $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{btu})]$.

Von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{btu})]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PhMebtu})]$ konnten aus einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ -Lösung für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{btu})]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PhMebtu})]$ in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$. Die Molekülstrukturen sind in Abb. 4.4 dargestellt. In Tab. 4.1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Komplexe gegenübergestellt.

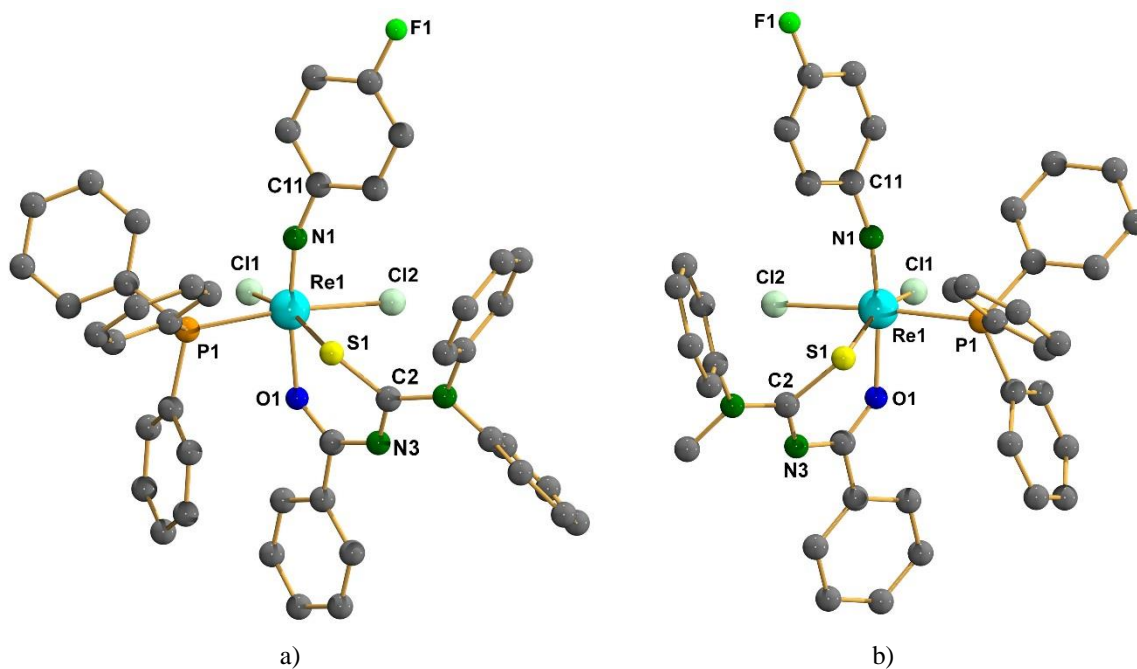


Abb. 4.4: Molekülstrukturen von a) $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{btu})]$ und b) $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PhMebtu})]$. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Die beiden Komplexe sind isostrukturell. In beiden Fällen hat das zentrale Rheniumatom eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung und der Benzoylthioharnstoffligand fungiert als zweizähniger Chelatligand. Dabei stehen jeweils der 4-Fluorophenylimidoligand und das Sauerstoffdonoratom des Benzoylthioharnstoffs, das Schwefeldonoratom des Benzoylthioharnstoffs und ein Chloridoligand sowie der Triphenylphosphanligand und der zweite

Chloridoligand *trans* zueinander. Beim Betrachten der Strukturen der Komplexe fällt auf, dass sich bei der Reaktion von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit dem jeweiligen Benzoylthioharnstoff der Triphenylphosphanligand und ein Chloridoligand so umlagern, dass die beiden Chloridoliganden *cis* zueinander stehen. Sowohl der Triphenylphosphanligand, als auch die Thiocarbonylfunktion des Benzoylthioharnstoffs fungieren als π -Akzeptoren und üben dadurch einen *trans*-Einfluss aus. Dementsprechend lagert sich die Koordinationssphäre dergestalt um, dass diese beiden Liganden bzw. Donoratome nicht *trans* zueinander stehen.

Tab. 4.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{btu})]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PhMebtu})]$.

| | $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{btu})]$ | $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PhMebtu})]$ |
|---------------------------|--|---|
| Bindungslängen [Å] | | |
| Re1 – N1 | 1.707(2) | 1.705(6) |
| N1 – C11 | 1.402(4) | 1.399(9) |
| Re1 – S1 | 2.408(1) | 2.404(2) |
| Re1 – O1 | 2.069(2) | 2.083(5) |
| Re1 – P1 | 2.425(1) | 2.404(2) |
| Re1 – Cl1 | 2.391(1) | 2.403(2) |
| Re1 – Cl2 | 2.454(1) | 2.451(2) |
| C2 – N3 | 1.338(4) | 1.331(8) |
| Bindungswinkel [°] | | |
| Re1 – N1 – C11 | 162.2(2) | 166.6(5) |
| O1 – Re1 – N1 | 170.8(1) | 173.3(2) |
| P1 – Re1 – Cl2 | 171.92(3) | 175.04(6) |
| S1 – Re1 – Cl1 | 165.60(3) | 161.95(6) |
| N1 – Re1 – S1 | 91.23(9) | 95.8(2) |
| N1 – Re1 – Cl1 | 103.12(9) | 102.2(2) |
| N1 – Re1 – Cl2 | 91.36(8) | 90.0(2) |
| N1 – Re1 – P1 | 96.54(8) | 94.7(2) |
| O1 – Re1 – S1 | 82.33(6) | 80.7(2) |
| O1 – Re1 – P1 | 90.18(5) | 91.0(2) |
| O1 – Re1 – Cl1 | 83.28(6) | 81.3(2) |
| O1 – Re1 – Cl2 | 82.14(6) | 84.4(2) |
| S1 – Re1 – P1 | 91.52(3) | 90.32(6) |
| S1 – Re1 – Cl2 | 89.95(3) | 90.69(6) |
| P1 – Re1 – Cl1 | 88.06(3) | 89.21(6) |
| Cl1 – Re1 – Cl2 | 88.54(3) | 88.32(6) |

Die Bindung C2-N3 ist mit 1.338(4) bzw. 1.331(8) Å in beiden Komplexen deutlich kürzer als eine C-N-Einfachbindung (1.47 Å).^[75] Das weist eindeutig auf das delokalisierte π -Elektronensystem innerhalb des Chelattrings hin. Der bereits in den Kapiteln 2 und 3 beschriebene „Dacheffekt“ ist ebenfalls deutlich in beiden Strukturen der fluorierten Phenyl-

imidokomplexe zu erkennen. Die Winkel N1-Re1-S1, N1-Re1-P1, N1-Re1-Cl1 und N1-Re1-Cl2 sind alle größer als 90°. Der 4-Fluorophenylimidoligand ist mit 162.2(2)° bei [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Ph₂btu)] und 166.6(5)° bei [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(PhMebtu)] jeweils als linear gebunden zu betrachten. Die wesentlichen Bindungsparameter der beiden Verbindungen befinden sich im gleichen Bereich. Ein interessanter Aspekt der Kristallstruktur von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(PhMebtu)] besteht darin, dass diese Verbindung mit P2₁2₁2₁ in einer nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe und damit im Gegensatz zu [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Ph₂btu)] enantiomerenrein kristallisiert.

Von Federico Salsi wurde 2016 eine Reihe fluorierter Benzoylthioharnstoffe synthetisiert.^[76] Darunter war auch *N,N*-Diethyl-(4-fluorobenzoyl)thioharnstoff (Et₂-*p*-F-btu). Ein zweifacher Überschuss dieser Verbindung wurde in siedendem Dichlormethan mit [Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] umgesetzt. Diese Reaktion verläuft analog zu den Reaktionen mit unfluorierten Benzoylthioharnstoffen. Es entsteht ein Re(V)-Komplex mit nur einem Chelatliganden (Abb. 4.5).

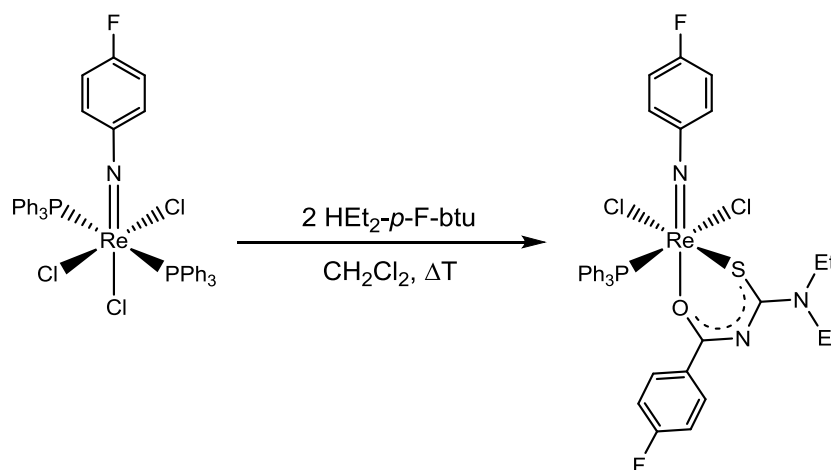


Abb. 4.3: Synthese von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Et₂-*p*-F-btu)].

Das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Et₂-*p*-F-btu)] weist die gleiche, durch das delokalisierte π -System des Chelatrings hervorgerufene, bathochrome Verschiebung der C=O-Streckschwingungen wie die Spektren der Komplexe mit nicht fluorierten Benzoylthioharnstoffen auf. Mit 1095 cm⁻¹ liegt die Bande der Re=N-Streckschwingung im erwarteten Bereich.

Das ¹H-NMR-Spektrum liefert, wie das von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Et₂btu)], im aromatischen Bereich ebenfalls Signale, die sauber den einzelnen Liganden zugeordnet werden können. Die Signale der Ethylgruppen zeigen auch hier die bereits beschriebenen Aufspaltungsmuster, die auf die gehinderte Rotation um die C-NEt₂-Bindung zurückzuführen sind.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum liefert ein Signal bei -106.1 ppm für das Fluoratom des 4-Fluorophenylimidoliganden und ein Signal bei -107.5 ppm für das Fluoratom des Diethyl-4-fluorobenzoylthioharnstoffliganden. Beide Signale zeigen ein Triplett eines Triplets. Die Kopplung zum Phosphoratom des Triphenylphosphanliganden ist beim Signal des 4-Fluorophenylimidoliganden nicht aufgelöst. Das ^{31}P -NMR-Spektrum liefert ein Singulett bei -0.2 ppm.

Aus einer *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 -Lösung konnten von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{-}p\text{-F-btu})]$ für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$. Abb. 4.6 zeigt die Molekülstruktur. In Tab. 4.2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

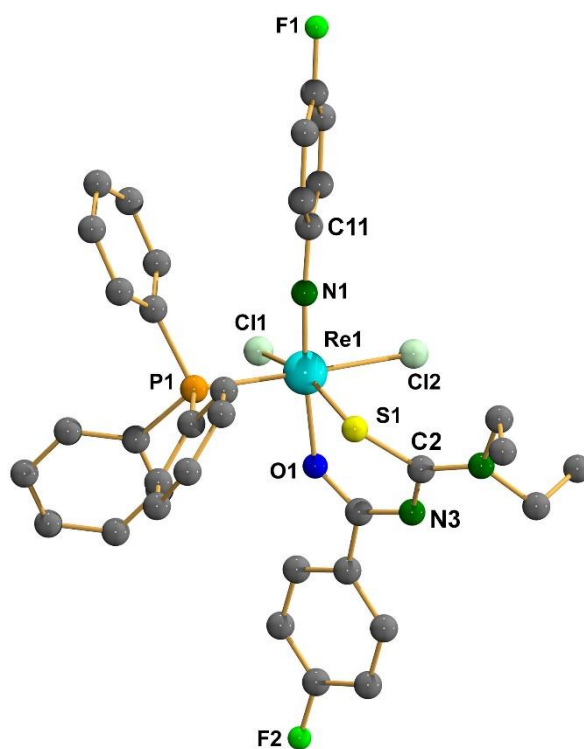


Abb. 4.6: Molekülstruktur von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{-}p\text{-F-btu})]$. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

$[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{-}p\text{-F-btu})]$ ist isostrukturell zu den 4-Fluorophenylimidokomplexen mit unfluorierten Benzoylthioharnstoffliganden. Die dort beobachtete Umlagerung der Chloridoliganden findet auch hier statt. Wie in $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{btu})]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PhMebtu})]$ ist auch hier Bindung C2-N3 mit 1.326(3) Å deutlich kürzer als eine C-N-Einfachbindung. Ein „Dacheffekt“ tritt ebenfalls auf. Die Winkel N1-Re1-S1 und N1-Re1-Cl1 liegen deutlich über 90° . Der 4-Fluorophenylimidoligand ist mit $168.7(2)^\circ$

linear gebunden. Die wesentlichen Bindungsparameter sind im gleichen Bereich wie die der Komplexe mit unfluorierten Benzoylthioharnstoffen. Die Fluorierung des Benzoylthioharnstoffliganden scheint darauf keinen Einfluss zu haben.

Tab. 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{-}p\text{-F-btu})]$.

| Bindungslängen [Å] | | | |
|--------------------|-----------|-----------------|----------|
| Re1 – N1 | 1.719(2) | Re1 – P1 | 2.448(1) |
| N1 – C11 | 1.378(3) | Re1 – Cl1 | 2.408(1) |
| Re1 – S1 | 2.387(1) | Re1 – Cl2 | 2.441(1) |
| Re1 – O1 | 2.080(2) | C3 – N3 | 1.326(3) |
| Bindungswinkel [°] | | | |
| Re1 – N1 – C11 | 168.7(2) | O1 – Re1 – S1 | 80.34(5) |
| O1 – Re1 – N1 | 173.69(8) | O1 – Re1 – P1 | 96.49(5) |
| P1 – Re1 – Cl2 | 177.32(2) | O1 – Re1 – Cl1 | 80.90(5) |
| S1 – Re1 – Cl1 | 161.24(2) | O1 – Re1 – Cl2 | 83.76(5) |
| N1 – Re1 – S1 | 101.02(7) | S1 – Re1 – P1 | 92.13(2) |
| N1 – Re1 – Cl1 | 97.65(7) | S1 – Re1 – Cl2 | 90.55(2) |
| N1 – Re1 – Cl2 | 90.05(7) | P1 – Re1 – Cl1 | 89.78(2) |
| N1 – Re1 – P1 | 89.63(7) | Cl1 – Re1 – Cl2 | 87.62(2) |

Alle Versuche, einen zweiten Benzoylthioharnstoffliganden in die Komplexe einzuführen, blieben erfolglos. Aus Reaktionen von $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit einem Überschuss an Benzoylthioharnstoff unter Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase konnten weder aus koordinierenden Lösungsmitteln wie Methanol noch aus nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie Aceton oder Dichlormethan saubere Verbindungen isoliert werden. Bei der versuchten Umsetzung von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{btu})]$ mit para-Fluorodiethylbenzoylthioharnstoff konnte keine Reaktion beobachtet werden. Aus der Reaktionslösung gemessene ^{19}F -NMR-Spektren zeigten lediglich jeweils das Signal für den Ausgangskomplex und für den freien Benzoylthioharnstoff. Nach Aufarbeitung der Reaktion wurde wieder die Ausgangsverbindung $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{btu})]$ isoliert.

4.2 Komplexe mit Thiosemicarbaziden

Von Beyer *et al.* wurde 1982 die Substanzklasse der *N*-[(Dialkylamino)(thiocarbonyl)]-benzimidoylchloride ($\text{R}^1\text{R}^2\text{bzm-Cl}$) erstmals beschrieben. Zugänglich sind solche Verbindungen durch die Umsetzung des entsprechenden Nickelbenzoylthioharnstoffkomplexes mit Thionylchlorid.^[77] Zwei Jahre später wurde von den gleichen Autoren die Reaktion von $\text{R}^1\text{R}^2\text{bzm-Cl}$ mit Ammoniak und einigen primären Aminen beschrieben. Dabei bilden sich Dialkylaminothiocarbonylbenzamidine, die als zweizählige Liganden mit zahlreichen

Übergangsmetallen Komplexe bilden.^[78–81] Meist koordinieren sie dabei als monoanionische, zweizählige *S,N*-Chelatliganden. Mit Rhenium erweist sich diese Ligandenklasse als ausgesprochen variabel und kann sowohl hohe als auch niedrige Oxidationsstufen stabilisieren.^[82–84] Der von Beyer *et al.* beschriebene Syntheseweg für Dialkylaminothiocarbonylbenzamidine eröffnet durch die Verwendung von funktionalisierten Aminen die Darstellung drei- oder vierzähliger Liganden. Ein spezieller Fall dafür sind die Reaktionen von *N*-[(Dialkylamino)(thiocarbonyl)]benzimidoylchloriden mit 4,4-Dialkylthiosemicarbaziden, die 2009 von H. H. Nguyen beschrieben wurden (Abb. 4.7).^[85]

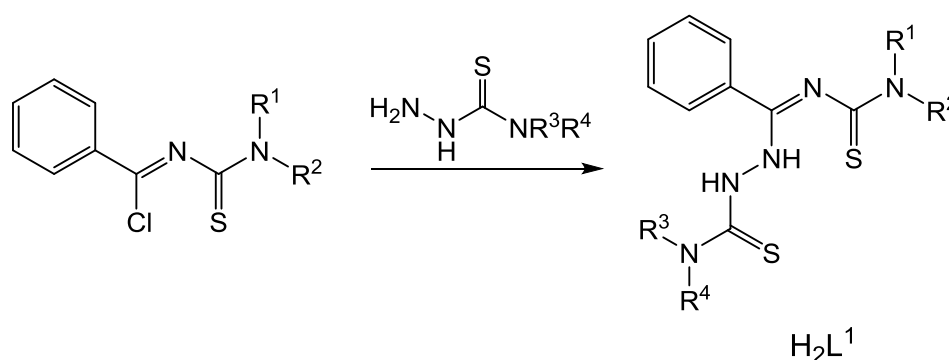


Abb. 4.7: Reaktion von $R^1R^2\text{bzm-Cl}$ mit 4,4-Dialkylthiosemicarbazid.^[85]

Mit diesem Ligandentyp wurden seitdem zahlreiche Komplexe mit Rhenium, Technetium, Gold, Platin und Palladium beschrieben.^[85–87] Mit Rhenium sind vor allem Oxidokomplexe bekannt. Ausgehend von $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ ist eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{ReOX}(\text{L}^1)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}, \text{CN}$) zugänglich. Der Thiosemicarbazidligand koordiniert dabei tridentat in der äquatorialen Ebene.^[87,88] Mit einem Überschuss an Isothiocyanat koordiniert ein zweiter NCS^- -Ligand in axialer Position *trans* zum Oxidoliganden. Dieser lässt sich durch DMSO austauschen. Setzt man $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ mit H_2L^1 und Natriumazid in siedendem Methanol um, so entsteht der oxidoverbrückte zweikernige Nitridokomplex $[\{\text{ReN}(\text{HL}^1)\}_2\text{O}]$. Mit *N,N*-Dialkylbenzoylthioharnstoff reagiert $[\text{ReOCl}(\text{L}^1)]$ zu Gemischtligandenkomplexen der Zusammensetzung $[\text{ReO}(\text{L}^1)(\text{R}^1\text{R}^2\text{btu})]$.^[88] Neben $[\{\text{ReN}(\text{HL}^1)\}_2\text{O}]$ ist noch ein weiterer Rheniumnitridokomplex bekannt. Bei der Reaktion von $(\text{NBu}_4)[\text{ReNCl}_4]$ mit H_2L^1 erhält man unter Reduktion des Rheniumatoms $[\text{ReN}(\text{L}^1)(\text{PPh}_3)]$. Abb. 4.8 zeigt die bisher veröffentlichten Rheniumkomplexe mit H_2L^1 . Mit Ausnahme von $[\{\text{ReN}(\text{HL}^1)\}_2\text{O}]$ koordiniert der Ligand mit Rhenium als dreizähliger, zweifach anionischer Chelatligand in der äquatorialen Koordinationsebene.

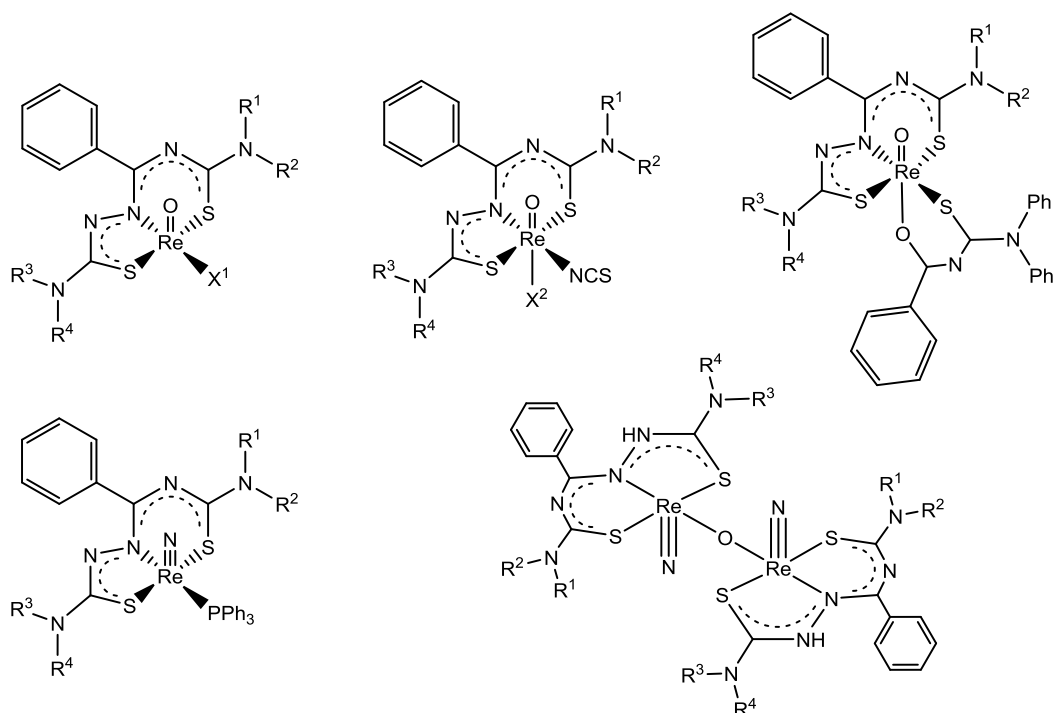


Abb. 4.8: Bisher veröffentlichte Rheniumkomplexe mit H_2L^1 . ($R^1 = R^2 = Et, morph$; $R^3 = Me$; $R^4 = Ph$, $R^3 = R^4 = Me, (CH_2)_6$).^[87,88]

Phenylimidokomplexe mit solchen Thiosemicarbazidliganden sind bisher keine bekannt, und so erschien es naheliegend, Liganden des Typs H_2L^1 mit $[Re(NPhF)Cl_3(PPh_3)_2]$ umzusetzen. Verwendet wurden dafür die Liganden H_2L^{1a} ($R^1 = R^2 = Et$; $R^3 = R^4 = Me$; $R^5 = H$) und H_2L^{1b} ($R^1 = R^2 = Et$; $R^3 = R^4 = Me$; $R^5 = CF_3$) (Abb. 4.9). H_2L^{1b} wurde 2016 von Federico Salsi erstmals dargestellt.^[76] Bei diesen, in siedendem Dichlormethan durchgeführten, Reaktionen entstehen die ionischen Verbindungen $[Re(NPhF)Cl(HL^1)(PPh_3)]Cl$.

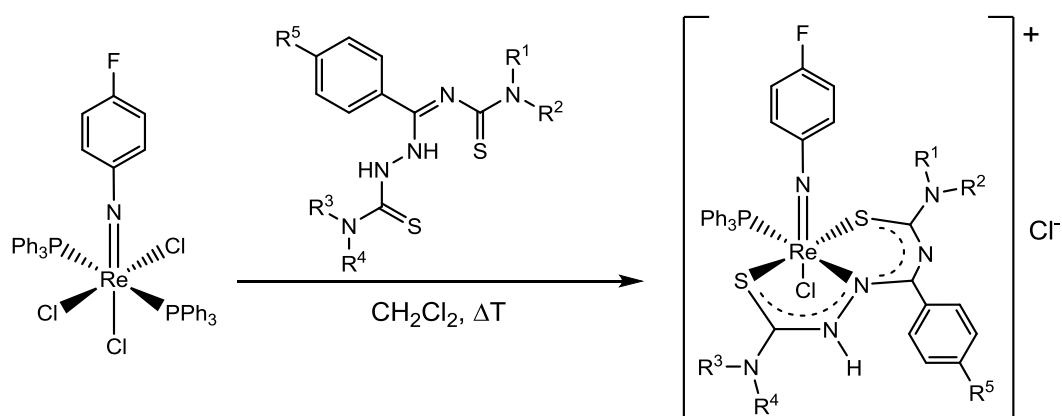


Abb. 4.9: Synthese von $[Re(NPhF)Cl(HL^1)(PPh_3)]Cl$. ($\{HL^{1a}\}$: $R^1 = R^2 = Et$; $R^3 = R^4 = Me$; $R^5 = H$, $\{HL^{1b}\}$: $R^1 = R^2 = Et$; $R^3 = R^4 = Me$; $R^5 = CF_3$).

Anders als bei Oxido- oder Nitridokomplexen deprotoniert H_2L^1 hier nur einfach, so dass die Komplexe eine einfach positive Ladung erhalten. Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf den, gegenüber dem Oxido- und dem Nitrido-Core, deutlich geringeren *trans*-Einfluss des Phenylimidoliganden.

Das IR-Spektrum von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1a})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ zeigt eine intensive Bande bei 1092 cm^{-1} für die $\text{Re}=\text{N}$ -Streckschwingung. Die bathochrome Verschiebung der $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingung im Bereich um ca. 1550 cm^{-1} weist auf ein delokalisiertes π -Elektronensystem innerhalb der Chelatringe hin.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale des Triphenylphosphanliganden sowie des Phenylrings des Thiosemicarbazidliganden als Multipletts zwischen 7.32 und 7.83 ppm zu finden. Die Wasserstoffatome des 4-Fluorphenylimidoliganden liefern ein Multiplett zwischen 6.62 und 6.70 ppm. Die Signale der Ethylgruppen des Thiosemicarbazidliganden zeigen aufgrund der gehinderten Rotation um die $\text{C}-\text{NEt}_2$ -Bindung die gleichen Aufspaltungsmuster wie die Ethylgruppen der Benzoylthioharnstoffkomplexe $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{btu})]$ und $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(p\text{-F-Et}_2\text{btu})]$. Wie bereits von Nguyen *et al.* für die Oxido- und Nitridokomplexe beschrieben, zeigt die $\text{C}-\text{NMe}_2$ -Bindung auch hier keine gehinderte Rotation.^[87] Im ^1H -NMR-Spektrum liefern die Methylgruppen ein Singulett bei 3.24 ppm.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -104.6 ppm . Die Kopplungen mit den Wasserstoffatomen des 4-Fluorphenylimidoliganden sowie dem Phosphoratom des Triphenylphosphanliganden sind nicht aufgelöst. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -5.2 ppm .

Von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1a})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ konnten aus einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ -Lösung für die Röntgen-einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. In Abb. 4.10 ist die Molekülstruktur des Komplexkations $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1a})(\text{PPh}_3)]^+$ gezeigt. In Tab. 4.3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

In $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1a})(\text{PPh}_3)]^+$ liegt das zentrale Rheniumatom verzerrt oktaedrisch koordiniert vor. Durch die *trans*-Stellung des 4-Fluorphenylimidoliganden und des Chloridoliganden ergibt sich eine axiale Symmetrie. Der Thiosemicarbazidligand koordiniert als einfach anionischer dreizähliger Chelatligand in der äquatorialen Ebene, die vom Triphenylphosphanliganden vervollständigt wird.

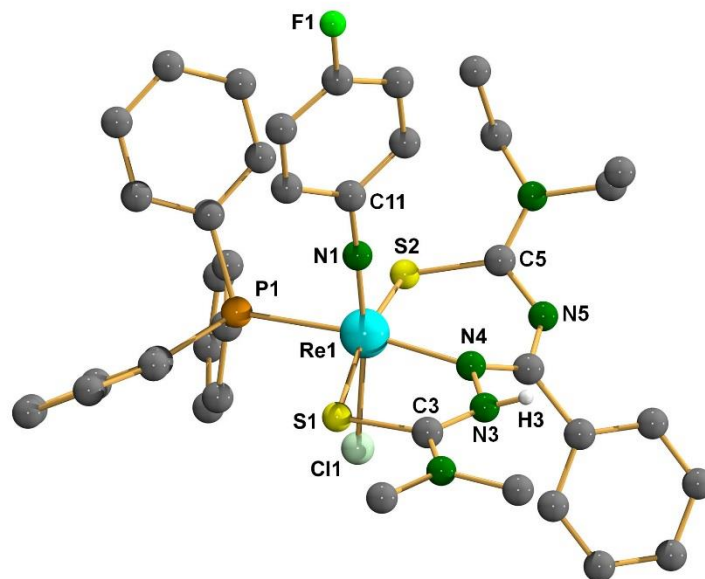


Abb. 4.10: Struktur des $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1a})(\text{PPh}_3)]^+$ -Kations. Die Wasserstoffatome an den C-Atomen sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Die Bindungen C3-N3 und C5-N5 sind mit 1.331(3) bzw. 1.336(3) Å deutlich kürzer als eine C-N-Einfachbindung, was auf ein delocalisiertes π -Elektronensystem innerhalb der Chelatringe schließen lässt. Erwartungsgemäß tritt auch bei $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1a})(\text{PPh}_3)]^+$ der bereits mehrfach beschriebene, durch den sterischen Anspruch der Re=N-Mehrfachbindung verursachte „Dacheffekt“ auf. Die Winkel N1-Re1-S1, N1-Re1-N4 und N1-Re1-S2 sind alle größer als 90°. Der 4-Fluorophenylimidoligand ist mit einem Winkel von 176.8(2)° linear gebunden.

Tab. 4.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1a})(\text{PPh}_3)]^+$.

| Bindungslängen [Å] | | | |
|--------------------|-----------|----------------|----------|
| Re1 – N1 | 1.722(2) | Re1 – N4 | 2.059(2) |
| N1 – C11 | 1.374(3) | Re1 – Cl1 | 2.475(1) |
| Re1 – S1 | 2.418(2) | C3 – N3 | 1.331(3) |
| Re1 – S2 | 2.390(1) | C5 – N5 | 1.336(3) |
| Re1 – P1 | 2.497(1) | | |
| Bindungswinkel [°] | | | |
| Re1 – N1 – C11 | 176.8(2) | Cl1 – Re1 – S1 | 83.14(3) |
| Cl1 – Re1 – N1 | 172.54(7) | Cl1 – Re1 – S2 | 85.88(3) |
| P1 – Re1 – N4 | 170.10(6) | Cl1 – Re1 – N4 | 86.53(6) |
| S1 – Re1 – S2 | 167.36(2) | Cl1 – Re1 – P1 | 83.70(2) |
| N1 – Re1 – S1 | 93.44(7) | S1 – Re1 – N4 | 80.56(6) |
| N1 – Re1 – S2 | 98.17(7) | S1 – Re1 – P1 | 99.83(3) |
| N1 – Re1 – N4 | 99.49(9) | S2 – Re1 – N4 | 92.57(6) |
| N1 – Re1 – P1 | 90.37(7) | S2 – Re1 – P1 | 85.13(3) |

Zwischen dem an N3 gebundenen Wasserstoffatom H3 und dem Gegenanion Cl2 bildet sich in der Kristallstruktur eine Wasserstoffbrückenbindung aus (Abb. 4.11).

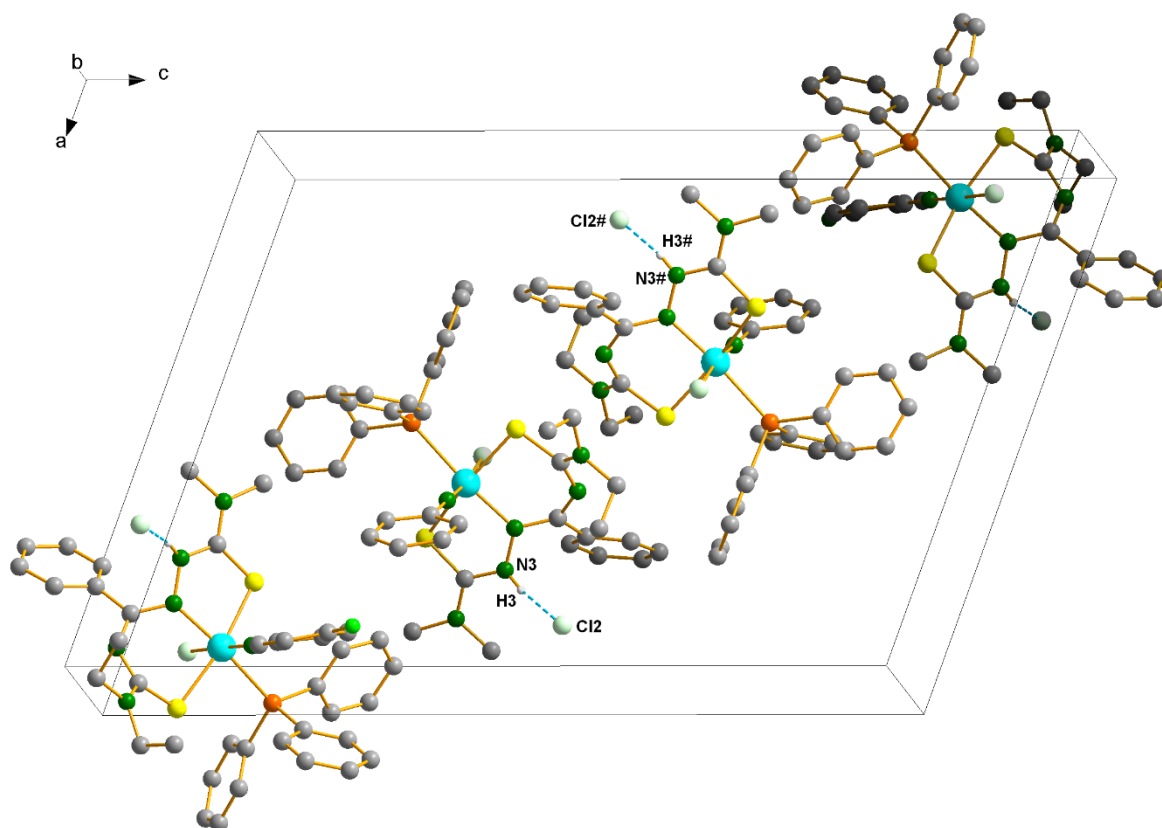


Abb. 4.11: Elementarzelle von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1\text{a}})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$. Die Wasserstoffatome an den C-Atomen sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet. Für symmetrieäquivalente Atome (#) wurde folgende Symmetrieoperation durchgeführt: 1-x, 1-y, 1-z.

Die IR-Spektren sowie die ^1H -NMR-Spektren sind von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1\text{b}})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ sind denen von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1\text{a}})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ sehr ähnlich. Die Verbindung zeigt ebenfalls die gehinderte Rotation um die C-NEt₂-Bindung. Die C-NMe₂-Bindung zeigt jeweils keine gehinderte Rotation.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1\text{b}})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ zeigt ein Singulett bei -104.6 ppm für den 4-Fluorophenylimidoliganden sowie ein Singulett bei -62.6 ppm für die CF₃-Gruppe des Thiosemicarbazidliganden. Das ^{31}P -NMR-Spektren liefert ein Singulett bei -4,8 ppm.

4.3 Tests auf biologische Aktivität

Thiosemicarbazide und deren Metallkomplexe sind häufig biologisch aktiv.^[89–93] In einigen Fällen konnte ein Zusammenhang zwischen der biologischen Aktivität und einer Metallkomplexbildung nachgewiesen werden.^[94–96] Die $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^1)(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ -Komplexe eröffnen den Zugang zu einer neuen Substanzklasse innerhalb der Rheniumthiosemicarbazid-

komplexe, so dass die Möglichkeit besteht, H_2L^1 -Liganden in einer bisher nicht untersuchten Koordinationsumgebung auf biologische Aktivität zu testen. Um den möglichen Einfluss einer Fluorierung zu untersuchen, wurde zusätzlich noch die unfluorierte Phenylimidostartverbindung $[Re(NPh)Cl_3(PPh_3)_2]$ mit H_2L^{1a} umgesetzt. Dabei entsteht erwartungsgemäß die zu $[Re(NPhF)Cl(HL^{1a})(PPh_3)]Cl$ analoge Verbindung $[Re-(NPh)Cl(HL^{1a})(PPh_3)]Cl$.

Das IR-Spektrum und das 1H -NMR-Spektrum von $[Re(NPh)Cl(HL^{1a})(PPh_3)]Cl$ sind denen von $[Re(NPhF)Cl(HL^{1a})(PPh_3)]Cl$ und $[Re(NPhF)Cl(HL^{1b})(PPh_3)]Cl$ sehr ähnlich. $[Re(NPh)Cl(HL^{1a})(PPh_3)]Cl$ zeigt ebenfalls eine gehinderte Rotation um die C- NEt_2 -Bindung. Die C- NMe_2 -Bindung zeigt keine gehinderte Rotation. Das ^{31}P -NMR-Spektrum liefert ein Singulett bei -4.9 ppm.

Bereits mit Rhenium(V)-Oxidokomplexen und Gold(III)-Komplexen mit H_2L^1 -Liganden wurden Tests auf Aktivität gegen die Brustkrebszelllinie MCF7 durchgeführt.^[97,98] Die Gold(III)-Komplexe sowie eine Serie an Gemischtligandenkomplexen mit Rhenium(V)-Oxido-Core mit fluorierten Thiosemicarbazidliganden und Thioharnstoffliganden wurde zudem auf biologische Aktivität gegen den einzelligen Parasiten *Trypanosoma cruzi*, der für die als „Chagas-Krankheit“ oder „Morbus Chaga“ bekannte infektiöse Erkrankung verantwortlich ist, getestet.^[97,99] Die hier beschriebenen Phenylimidokomplexe mit Benzoylthioharnstoff- und Thiosemicarbazidliganden bieten die Möglichkeit, beide Ligandenklassen in einer neuen Koordinationsumgebung auf biologische Aktivität zu untersuchen.

4.3.1 Biologische Aktivität gegen Krebszellen

Die vier Verbindungen $[Re(NPhF)Cl_2(PPh_3)(Et_2btu)]$, $[Re(NPhF)Cl_2(PPh_3)(Et_2-p-F-btu)]$, $[Re(NPh)Cl(PPh_3)(HL^{1a})]Cl$ und $[Re(NPhF)Cl(PPh_3)(HL^{1b})]Cl$ wurden auf ihre biologische Aktivität gegen die beiden Krebszelllinien HepG2 und MCF7 getestet. Dafür wurden die Testsubstanzen in den Konzentrationen 100 $\mu g/ml$, 20 $\mu g/ml$, 4 $\mu g/ml$ und 0.8 $\mu g/ml$ mit den jeweiligen Zellen inkubiert und durch Messung der optischen Dichte der Grad an Inhibierung des Zellwachstums ermittelt.

Die beiden Benzoylthioharnstoffkomplexe zeigen sowohl gegen HepG2, als auch gegen MCF7 bei den Konzentrationen 100 $\mu g/ml$ und 20 $\mu g/ml$ eine cytotoxische Aktivität von über 90 %. Bei 4 $\mu g/ml$ liegt die cytotoxische Aktivität jeweils zwischen 60 und 70 %. Bei geringeren Konzentrationen sinkt die cytotoxische Aktivität deutlich ab. Der nichtfluorierte Thiosemicarbazidkomplex $[Re(NPh)Cl(PPh_3)(HL^{1a})]Cl$ zeigt bei 100 $\mu g/ml$ ebenfalls cytotoxische Aktivitäten von über 90 %. Schon ab 20 $\mu g/ml$ sinken diese jedoch auf deutlich

unter 30 % ab. Der fluoridierte Thiosemicarbazidkomplex $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{1\text{b}})]\text{Cl}$ zeigt schon bei 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ eine relativ niedrige cytotoxische Aktivität von etwa 30 % gegen HepG2 und etwa 50 % gegen MCF7. Bei geringeren Konzentrationen sinken diese weiter ab. Abb. 4.12 zeigt den konzentrationsabhängigen Verlauf der cytotoxischen Aktivitäten gegen die Brustkrebszelllinie HepG2.

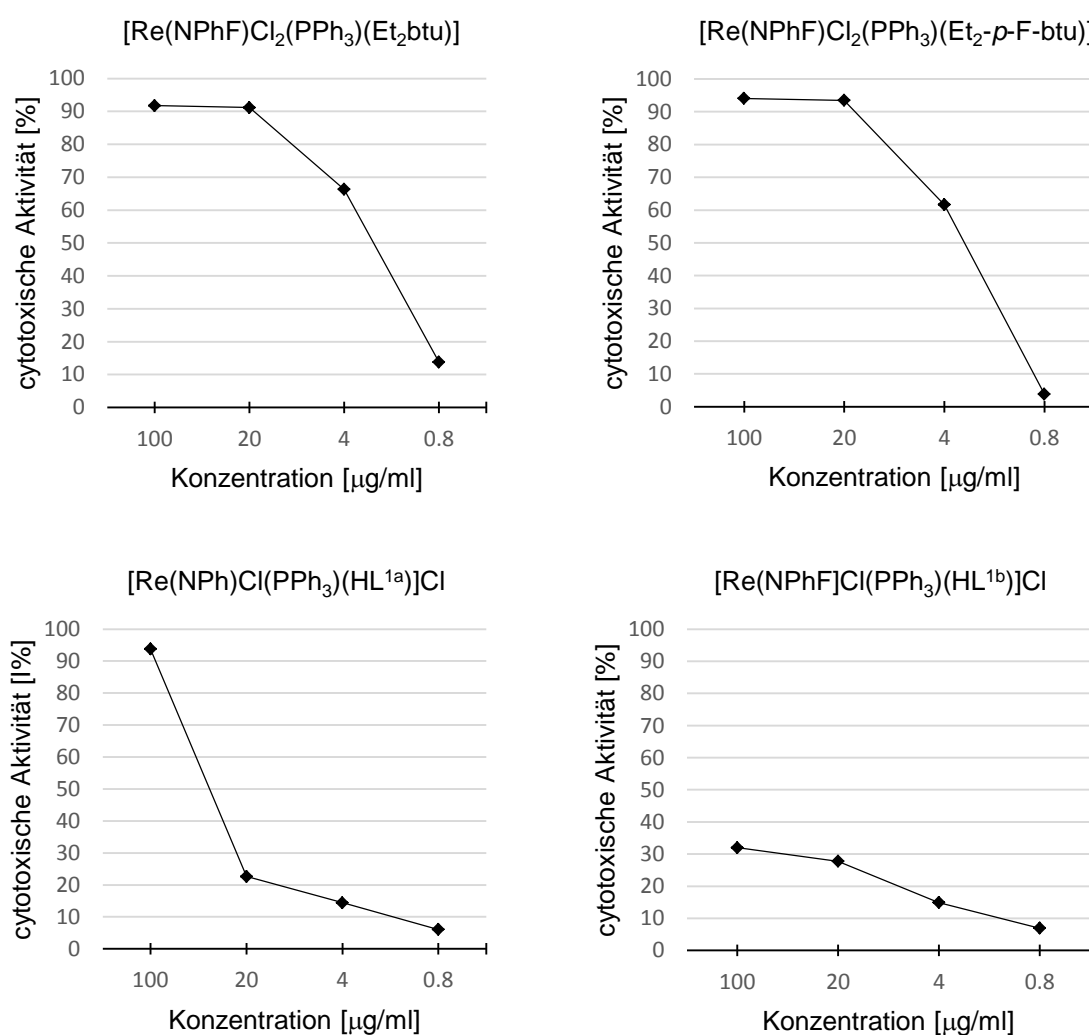


Abb. 4.12: Cytotoxische Aktivität der Verbindungen $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{btu})]$, $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{-}p\text{-F-btu})]$, $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{1\text{a}})]\text{Cl}$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{1\text{b}})]\text{Cl}$ gegen HepG2.

Die LC_{50} -Werte liegen bei den Benzoylthioharnstoffkomplexen um etwa eine Größenordnung höher als bei dem unfluorierten Thiosemicarbazidkomplex. Für den fluoridierten Thiosemicarbazidkomplex konnte kein IC_{50} -Wert bestimmt werden, da die Gesamtcytotoxizität zu niedrig lag (Tab. 4.4).

Tab. 4.4: IC₅₀-Werte der getesteten Verbindungen und der Referenz Ellipticin.

| Verbindung | IC ₅₀ | |
|---|------------------|--------------|
| | HepG2 | MCF7 |
| [Re(NPhF)Cl ₂ (PPh ₃)(Et ₂ btu)] | 3.36 ± 0.47 | 2.97 ± 0.32 |
| [Re(NPhF)Cl ₂ (PPh ₃)(<i>p</i> -F-Et ₂ btu)] | 4.44 ± 0.32 | 2.30 ± 0.48 |
| [Re(NPh)Cl(PPh ₃)(HL ^{1a})]Cl | 50.98 ± 6.40 | 35.09 ± 3.34 |
| [Re(NPhF)Cl(PPh ₃)(HL ^{1b})]Cl | >100 | >100 |
| Ellipticin | 0.46 ± 0.05 | 0.43 ± 0.06 |

Ein eindeutiger auf die Molekülstruktur der Komplexe zurückzuführender Trend kann zwischen den Benzoylthioharnstoffkomplexen und den Thiosemicarbazidkomplexen beobachtet werden. Erstere sind wesentlich cytotoxischer und kämen demnach grundsätzlich für medizinische Anwendungen eher in Frage. Um diese Frage genauer zu klären reicht aber die Datenlage bisher nicht aus. Ein eindeutiger Einfluss einer Fluorierung auf die cytotoxische Aktivität konnte nicht festgestellt werden.

4.3.2 Biologische Aktivität gegen *Trypanosoma cruzi*

Trypanosoma cruzi ist ein einzelliger Parasit, der für die als „Chagas Krankheit“ oder „Morbus Chaga“ bekannte infektiöse Erkrankung verantwortlich ist. Diese ist eine der Haupttodesursachen in Lateinamerika im Zusammenhang mit Herzerkrankungen.^[100] Die bisher angewendeten Behandlungsmethoden sind wenig zufriedenstellend aufgrund der eher niedrigen Effektivität und der starken Nebenwirkungen der aktuell eingesetzten Medikamente Nifurtimox und Benznidazol (BZ).^[101]

H₂L¹ zeigt eine relativ hohe biologische Aktivität gegen *Trypanosoma cruzi*, ist aber aufgrund thermischer Instabilität als Medikament wenig geeignet. Deshalb wurde begonnen, Gold(III)-Komplexe von H₂L¹ auf ihre antitrypanosomale Aktivität hin zu untersuchen.^[97] Federerico Salsi hat 2016 eine Serie von Rhenium(V)-Oxidokomplexen mit fluorierten Benzoylthioharnstoffen sowie fluorierten Derivaten von H₂L¹ synthetisiert, und diese ebenfalls auf ihre antitrypanosomale Aktivität untersucht.^[76,99] Es erschien daher naheliegend, auch die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Phenylimidokomplexe in diese Untersuchungen mit einzubeziehen.

Die Benzoylthioharnstoffkomplexe zeigen wenig Aktivität gegen *Trypanosoma cruzi*. In Verbindung mit einer relativ hohen Cytotoxizität gegen die getestete Zelllinie LLCMK2 (Organismus: *Macaca Mulatta*, Rhesusaffe) ergibt sich ein sehr ungünstiger Selektivitätsindex (SI). Die Thiosemicarbazidkomplexe mit H₂L^{1a} zeigen dagegen eine deutliche antitrypa-

nosomale Aktivität. Da sie jedoch beide ebenfalls relativ cytotoxisch sind, ergibt sich auch hier kein für eine medizinische Anwendung günstiger Selektivitätsindex. Der Komplex mit H₂L^{1b} zeigt deutlich weniger Cytotoxizität aber auch wenig antitrypanosomale Aktivität. Tab. 4.5 fasst die Werte für die getesteten Komplexe sowie für Benznidazol zusammen.

Tab 4.5: IC₅₀-, CC₅₀-, und SI-Werte der getesteten Komplexe und der Referenz Benznidazol

| Verbindung | IC ₅₀ [μmol/l] | CC ₅₀ [μmol/l] | SI (CC ₅₀ /IC ₅₀) |
|--|---------------------------|---------------------------|--|
| [Re(NPhF)Cl ₂ (PPh ₃)(Et ₂ btu)] | 15.43 | 21.76 | 1.41 |
| [Re(NPhF)Cl ₂ (PPh ₃)(Et ₂ - <i>p</i> -F-btu)] | 15.85 | 19.92 | 1.25 |
| [Re(NPhF)Cl(PPh ₃)(HL ^{1a})]Cl | 3.69 | 10.75 | 2.91 |
| [Re(NPh)Cl(PPh ₃)(HL ^{1a})]Cl | 3.53 | 14.14 | 4.01 |
| [Re(NPhF)Cl(PPh ₃)(HL ^{1b})]Cl | 29.34 | >50 | >1.70 |
| Benznidazol | 2.36 | >100 | >42.55 |

Keiner der fünf getesteten Rheniumphenylimidokomplexe ist nach dem gegenwärtigen Wissensstand für eine medizinische Anwendung gegen die „Chagas Krankheit“ geeignet.

5 Experimenteller Teil

5.1 Ausgangsmaterialien

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Acros, Aldrich, Merck, Sigma, Alfa Aesar, abcr oder Fluka erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Tetrahydrofuran wurde über Natrium mit Benzophenon als Indikator getrocknet. Dichlormethan wurde aus einer SPS-800 System Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma MBraun entnommen. Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt: $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$,^[102] $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$,^[102] $(\text{NBu}_4)[\text{ReNCl}_4]$,^[103] $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$,^[104] $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$,^[8] $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$,^[23] N^c-4-Fluorophenylacetohydrazid,^[105] N^c-4-Trifluoromethylphenylacetohydrazid,^[105] HR¹R²btu,^[106] Et₂-*p*-F-btu,^[76] H₂L^{1a},^[86] H₂L^{1b}.^[76]

5.2 Untersuchungsmethoden

Die IR-Spektren wurden mit einem Thermo Scientific Nicolet iS10 ATR-Spektrometer oder mittels KBR-Pressling auf einem Shimadzu 8300 FTIR-Spektrometer aufgenommen.

Die NMR Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln der Firma Deutero bei 300 K mit den 400 MHz Multikernspektrometern ECS-400 und ECZ-400 der Firma Jeol aufgenommen.

Die Kohlenstoff-, Stickstoff-, Wasserstoff- und Schwefelgehalte der nicht radioaktiven Verbindungen wurden in einem Elementaranalysator der Firma Elementar mikroanalytisch durch Verbrennen bestimmt.

Die Technetiumgehalte wurden mit einem HIDEX 300 SL Flüssigszintillationszähler bestimmt. Über die spezifische Aktivität von ⁹⁹Tc ($6.3 \cdot 10^5$ Bq/mg) kann aus der Zählrate der Technetiumgehalt ermittelt werden.

Die ESI-Massenspektren wurden mit einem 6210 ESI-TOF Massenspektrometer der Firma Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA aufgenommen. Die Sprayspannung betrug 4 kV, die Lösungsmittelflußrate 4 µl/min und die Trockengasstromrate 1 bar. Alle weiteren Parameter wurden der maximalen Häufigkeit der $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Ionen angepasst.

Die Einkristalle wurden mit KEL-F Fett an einem Glasfaden fixiert. Die Messungen wurden an einem STOE IPDS II T Diffraktometer oder einem Bruker D8 Venture mit MoK α -Strahlung durchgeführt. Die Raumgruppen wurden anhand systematischer Auslöschungen mit dem Programm CHECKHKL^[107] bestimmt, und die Strukturen mit SHELXS-86, SHELXS-97 oder SHELXS-2014 gelöst und mit SHELXL-97, -2014 verfeinert.^[108,109] Die

Absorptionskorrektur wurde jeweils am STOE IPDS II T Diffraktometer nach der Gaußschen Integrationsmethode und am Bruker D8 Venture mit der Multiscanmethode durchgeführt.

Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 09 (G09) durchgeführt.^[110]

Dabei wurden unterschiedliche DFT-Level (B3LYP, PBE0) berücksichtigt.^[111–113] Die Ausgangsgeometrie für die Optimierungen der Strukturen wurde den Daten der Kristallstrukturanalyse von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tfac})]$ entnommen. Für Rhenium wurden die quasirelativistischen Pseudopotentiale und die zugehörigen optimierten Basisfunktionssätze Stuttgart ECP 1997 und LANL2DZ verwendet.^[59,60] Für die übrigen Atome wurden die Basissätze 6-31G* und 6-311++G** verwendet. Die Bindungslängen und -winkel der Geometrieoptimierungen sind im Anhang dieser Arbeit zu finden. Die Werte stammen aus den Rechnung auf dem B3LYP-Niveau mit dem Basissätzen Stuttgart 1997 ECP für die Technetiumatome und 6-31G* für die übrigen Atome.

Die Tests auf biologische Aktivität gegen die Krebszelllinien HepG2 und MCF7 wurden von Prof. H. H. Nguyen, Universität Hanoi, Vietnam, angelehnt an die 1991 von Monks et al. veröffentlichte Methode durchgeführt.^[114] Die Zelllinien wurden von Prof. J. M. Pezzuto, Hawaii University und Prof. Jeanette Maier, Milan University, Italia erhalten. Die Tests wurden in 96-Well Mikrotiterplatten der Firma Corning, USA mit einem ELISA Plate Reader durchgeführt. Die Anzahl der Zellen wurde anhand der optischen Dichte (OD) nach Einfärben der Zellen mit Sulforhodamin B (SRB) bestimmt. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Menge des an die Zellen gebundenen Sulforhodamin B und der optischen Dichte. Die getesteten Substanzen wurden in DMSO/Wasser in den entsprechenden Konzentrationen gelöst. Die getesteten Substanzen wurden in unterschiedlichen Konzentrationen in die Vertiefungen der Mikrotiterplatte gegeben und jeweils mit Zellmedium versetzt, um folgende Konzentrationen zu erhalten: 100 µg/ml, 20 µg/ml, 4 µg/ml und 0.8 µg/ml. Anschließend wurde für 48 h bei 37°C mit 5% CO₂ inkubiert. Die Kontrollprobe (180 µl *tert*-Butanol) wurde auf den Zeitpunkt 0 referenziert. Nach 1 h wurden die Zellen der Kontrollprobe mit Trichloressigsäure (TCA) fixiert. Die Zellen der Proben mit Testsubstanzen wurden nach 48 h mit TCA fixiert, mit SRB bei 37°C angefärbt, dreimal mit TCA gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. 10 mmol ungepuffertes Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) wurde zugefügt und für 10 min geschüttelt, um das SRB zu lösen. Anschließend wurde die optische Dichte bei 515 - 540 nm gemessen. Die Inhibierung des Zellwachstums wurde auf folgende Weise berechnet:

$$\frac{\text{OD}(\text{Testsubstanz}) - \text{OD}(t_0 - \text{Referenz})}{\text{OD}(\text{Kontrollprobe}) - \text{OD}(t_0 - \text{Referenz})} \cdot 100\%$$

Alle Experimente wurden dreimal durchgeführt. Als Referenz wurde Ellipticin verwendet. Die IC₅₀-Werte wurden mit Hilfe des Programms TableCurve 2Dv4 berechnet.

Die Tests auf biologische Aktivität gegen *Trypanosoma cruzi* wurden nach der 2007 von Maia *et al.* beschriebenen Methode durchgeführt.^[97]

5.3 Strahlenschutz

⁹⁹Tc ist ein schwacher Betastrahler. Alle Arbeiten mit diesem Nuklid wurden in einem für die Arbeit mit radioaktiven Stoffen ausgestatteten Labor durchgeführt. Die Betastrahlung von ⁹⁹Tc wird bereits durch Glas oder Plexiglas abgeschirmt. Beim Arbeiten mit größeren Mengen ⁹⁹Tc muss auf die Entstehung von Bremsstrahlung geachtet und eine zusätzliche Abschirmung verwendet werden. Die Reaktionen wurden in einer Plexiglasbox mit fest installierten Handschuhen durchgeführt.

5.4 Synthesen

5.4.1 Technetiumkomplexe

(NBu₄)[TcOCl₃(hfac)]

(NBu₄)[TcOCl₄] (100 mg, 0.2 mmol) wurde unter Argon in 5 ml trockenem CH₂Cl₂ gelöst und mit Hexafluoroacetylaceton (0.15 ml, ca. 1 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich gelb. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt. Der erhaltene intensiv gelbe Feststoff wurde zweimal mit 5 ml H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet.

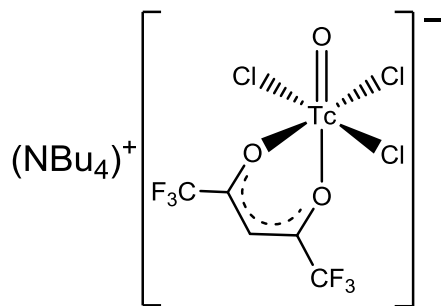
Ausbeute: 114 mg (0.17 mmol), 86 %.

Elementaranalyse: Ber.: Tc 14.8 %, Gef.: Tc 14.9 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 6.02 (s, 1H, CH), 3.19 (s, 2H, CH₂), 1.65 (s, 2H, CH₂), 1.42 (s, 2H, CH₂), 0.98 (s, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -74.1 (s, 3F, CF₃), -75.5 (s, 3F, CF₃).

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3363 (w), 3271 (w), 3134 (w), 2964 (s), 2943 (s), 2875 (s), 2031 (w), 1934 (w), 1722 (w), 1643 (s), 1555 (m), 1514 (w), 1469 (s), 1383 (m), 1354 (m), 1257 (s),



1211 (s), 1147 (s), 1109 (s), 1066 (w), 1024 (s), 988 (s), 883 (m), 797 (m), 736 (m), 667 (s), 599 (w), 588 (w), 532 (w), 507 (w).

[Tc(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂]

NH₄TcO₄ (180 mg, 1.0 mmol) wurde in 70 ml MeOH in einem Kolben vorgelegt. PPh₃ (1.310 g, 5.0 mmol) und F-PhNHNHAc (185 mg, 1.1 mmol) wurden in je 35 ml MeOH gelöst und zur Lösung im Kolben gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 min am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden 1,5 ml konz. HCl hinzuge tropft. Nach 15 min fiel ein grüner Niederschlag aus der roten Lösung aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit MeOH und *n*-Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde an der Luft getrocknet.

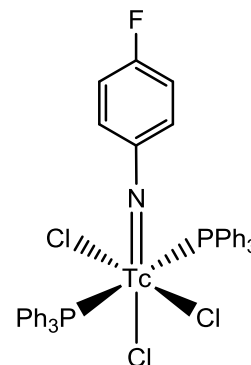
Ausbeute: 459 mg, 0.55 mmol, 55 %.

Elementaranalyse: Ber.: Tc 11.8 %, Gef.: Tc 12.2 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 7.79 - 7.81 (m, 12 H, H_{arom}PPh₃), 7.21 - 7.31 (m, 18H, H_{arom}PPh₃), 7.08 - 7.11 (m, 2H, H_{arom}NPhF), 6.40 - 6.44 (t, J = 8.0 Hz, 2H, H_{arom}NPhF).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -97.9 (s).

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3059 (w), 1578 (w), 1481 (m), 1433 (s), 1337 (w) 1315 (w), 1234 (w), 1188 (w), 1161 (w), 1144 (w), 1090 (m), 1072 (w), 1028 (w), 997 (w), 845 (w), 743 (s), 692 (s), 520 (s), 509 (m), 492 (m) 449 (w).

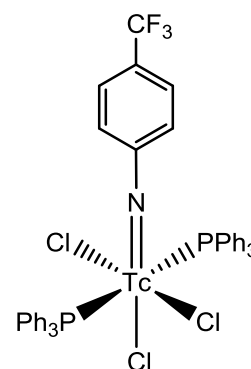


[Tc(NPhCF₃)Cl₃(PPh₃)₂]

NH₄TcO₄ (72 mg, 0.4 mmol) wurde in 40 ml MeOH in einem Kolben vorgelegt. PPh₃ (524 mg, 2.0 mmol) und CF₃-PhNHNHAc (96 mg, 0.44 mmol) wurden in je 10 ml MeOH gelöst und zur Lösung im Kolben gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 min am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden 0.75 ml konz. HCl hinzuge tropft. Anschließend wurde für 2 h am Rückfluss erhitzt. Es fiel ein dunkelgrüner Niederschlag aus der roten Lösung aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit MeOH und *n*-Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 110 mg, 0.1 mmol, 25 %.

Elementaranalyse: Ber.: Tc 11.1 %, Gef.: Tc 11.8 %.



¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 7.79 - 7.83 (m, 12 H, H_{arom}PPh₃), 7.20 - 7.30 (m, 18H, H_{arom}PPh₃), 7.13 - 7.16 (m, 2H, H_{arom}NPhF), 6.96 (t, J = 8.0 Hz, 2H, H_{arom}NPhF).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -63.9 (s)

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3057 (m), 2918 (w), 1591 (w), 1570 (w), 1481 (s), 1433 (s), 1321 (s), 1180 (m), 1128 (s), 1092 (s), 1064 (m), 1028 (w), 1001 (m), 925 (w), 849 (m), 746 (s), 692 (s), 599 (w), 517 (s), 449 (m).

[Tc(NPh)Cl₂(PPh₃)(hfac)]

[Tc(NPh)Cl₃(PPh₃)₂] (82 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 mL Toluol suspendiert und mit Hexafluoroacetylacetylaceton (0.07 ml, ca. 0.4 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 3.5 h am Rückfluss erhitzt. Dabei fiel das Produkt als grüner Niederschlag aus. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Toluol-Lösung erhalten.

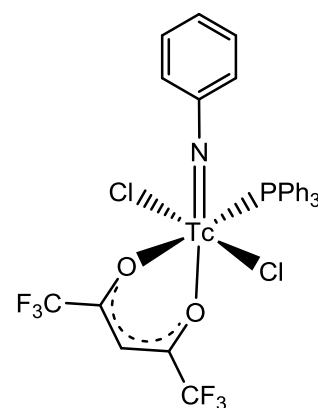
Ausbeute: 23 mg, 0.031 mmol, 31 %.

Elementaranalyse: Ber.: Tc 13.6 %, Gef.: Tc 12,2 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 8.62 - 8.90 (m, 6 H, H_{arom}PPh₃), 7.72 - 7.63 (m, 9H, H_{arom}PPh₃), 7.46 - 7.48 (m, 2H, H_{arom}NPh), 7.19 - 7.23 (m, 2H, H_{arom}NPh), 7.03 - 7.07 (m, 1H, H_{arom}NPh), 6.41 (s, 1H, CH).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -74.8 (s), -75 (s).

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3140 (w), 3057 (m), 2989 (w), 2960 (w), 2924 (w), 1969 (w), 1899 (w), 1822 (w), 1625 (s), 1589 (s), 1575 (s), 1556 (s), 1519 (w), 1483 (s), 1456 (m), 1436 (s), 1392 (w), 1350 (w), 1330 (m), 1313 (m), 1259 (s), 1205 (s), 1151 (s), 1118 (s), 1089 (s), 1076 (s), 1026 (s), 997 (s), 941 (s), 925 (w), 850 (w), 798 (m), 748 (s), 725 (s), 692 (s), 671 (s), 617 (w), 596 (w), 536 (s), 511 (m), 453 (w), 443 (w), 422 (w).



[Tc(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)]

[Tc(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] (84 mg, 0.1 mmol) wurde unter Argon in 5 mL trockenem Toluol suspendiert und mit Hexafluoroacetylaceton (0.07 ml, ca. 0.4 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 4 h am Rückfluss erhitzt. Nachdem das LM am Vakuum entfernt wurde, wurde der Rückstand in 0,5 - 1,0 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 6-7 ml *n*-Hexan ein dunkelgrüner Feststoff ausgefällt, der mit *n*-Hexan gewaschen wurde. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer MeCN-Lösung bei -20°C erhalten.

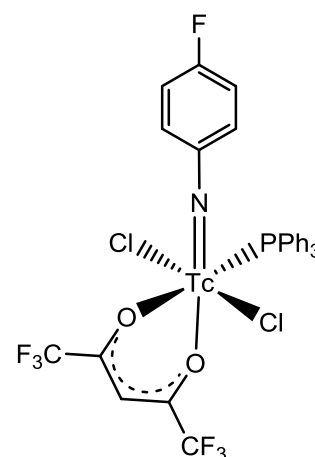
Ausbeute: 34 mg, 0.045 mmol, 45 %.

Elementaranalyse: Ber.: Tc 13.2 %, Gef.: Tc 12.4 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 7.62 - 7.70 (m, 9 H, H_{arom}PPh₃), 7.47 - 7.49 (m, 2H, H_{arom}NPhF), 7.38 - 7.40 (m, 6H, H_{arom}PPh₃), 6.88 - 6.91 (m, 2H, H_{arom}NPhF), 6.42 (s, 1H, CH).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -74.8 (s, 3F, CF₃), -75 (s, 3F, CF₃), -95.1 (s, 1F, NPhF).

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3059 (m), 1587 (m), 1571 (m), 1481 (s), 1433 (s), 1394 (w), 1328 (w), 1313 (m), 1259 (m), 1188 (m), 1153 (s), 1122 (s), 1089 (s), 1028 (m), 997 (m), 974 (w), 927 (w), 842 (w), 804 (w), 742 (s), 727 (m), 690 (s), 619 (w), 534 (m), 518 (s), 505 (s), 491 (s), 447 (m), 428 (w).



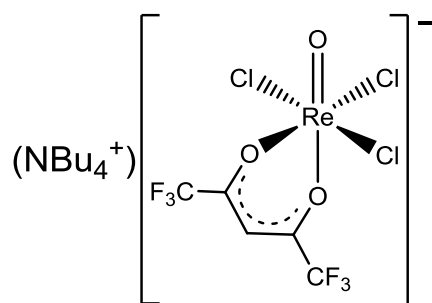
5.4.2 Rheniumkomplexe

(NBu₄)[ReOCl₃(hfac)]

(NBu₄)[ReOCl₄] (118 mg, 0.2 mmol) wurde unter Argon in 5 ml trockenem CH₂Cl₂ gelöst und mit Hexafluoroacetylaceton (0.15 ml, ca. 1 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich schlagartig tiefrot. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt. Der erhaltene dunkelrote Feststoff wurde zweimal mit 5 ml H₂O gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 130 mg (0.17 mmol), 86 %.

Elementaranalyse: Ber.: C: 33.3 %, H: 4.9 %, N: 1.8 %, Gef.: C: 34.1 %, H: 5.3 %, N: 1.7 %.



¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 6.34 (s, 1H, CH), 3.18 (dd, 2H, CH₂), 1.62 (dd, 2H, CH₂), 1.41 (dd, 2H, CH₂), 0.99 (t, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -72.3 (s, 3F, CF₃), -73.7 (s, 3F, CF₃).

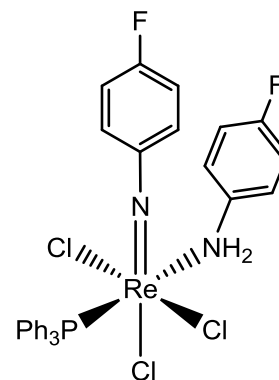
¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 182.8 (d, *J* = 37 Hz, 1C, C=O), 179.3 (d, *J* = 37 Hz, 1C, C=O), 114.2 (q, *J* = 280 Hz, 1C, CF₃), 113.7 (q, *J* = 280 Hz, 1C, CF₃), 84.5 (s, 1C, CH), 60 (s, 4C, CH₂), 24.4 (s, 4C, CH₂), 20 (s, 4C, CH₂), 13.8 (s, 4C, CH₃).

IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2968 (s), 2939 (m), 2879 (m), 1599 (s), 1555 (s), 1483 (s), 1447 (s), 1383 (m), 1356 (m), 1261 (s), 1225 (s), 1146 (s), 1111 (s), 991 (s), 893 (m), 802 (s), 745 (m), 667 (s), 608 (w), 588 (w), 530 (w), 509 (w), 478 (w).

MS: (ESI): *m/z* 514.8589 [M]⁻ (ber.: 514.8453).

[Re(NPhF)(NH₂PhF)Cl₃(PPh₃)]

[ReOCl₃(PPh₃)₂] (415 mg, 0.5 mmol) wurde in 10 ml Toluol suspendiert und mit 4-Fluoroanilin (0.05 ml, ca. 0.5 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Dabei fiel das Produkt als hellgrüner Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Methanol und Hexan gewaschen und an der Luft getrocknet. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer CH₂Cl₂-Lösung erhalten.



Ausbeute: 140 mg (0.13 mmol), 36 %.

Elementaranalyse: Ber.: C: 46.5 %, H: 3.3 %, N: 3.6 %, Gef.: C: 46.7 %, H: 3.2 %, N: 3.6 %.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ = 7.69 - 7.64 (m, 6H, H_{arom}PPh₃), 7.44 (s, 2H, NH₂), 7.39 - 7.36 (m, 2H, H_{arom}PhF), 7.32 - 7.26 (m, 9H, H_{arom}PPh₃), 6.74 - 6.71 (m, 2H, H_{arom}PhF), 6.70 - 6.66 (m, 2H, H_{arom}PhF), 6.58 - 6.53 (m, 2H, H_{arom}PhF).

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ = -118.0 (tt, *J* = 8.6 Hz, *J* = 4.3 Hz), -104.4 (ttt, *J* = 8.3 Hz, *J* = 5.3 Hz, *J* = 1.7 Hz).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ = -18.5 (s).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ = 160.3 (d, *J* = 257 Hz, 1C, C_{arom}NPhF), 160 (d, *J* = 243 Hz, 1C, C_{arom}NH₂PhF), 151.7 (s, 1C, C_{arom}NPhF), 139.7 (s, 1C, C_{arom}NH₂PhF), 134.5 (d, *J* = 10 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 133.6 (d, *J* = 55 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 130.6 (d, *J* = 3 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 127.8 (d, *J* = 10 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 123.5 (dd, *J* = 20 Hz, *J* = 2 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 121.9 (d, *J* = 8

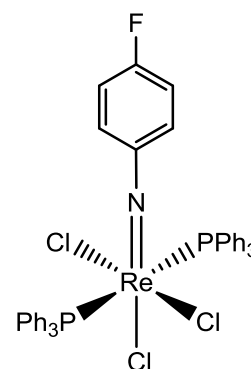
Hz, 2C, C_{arom}NH₂PhF), 116.5 (d, *J* = 24 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 115.3 (d, *J* = 23 Hz, 2C, C_{arom}NH₂PhF).

IR (cm⁻¹): ν = 3199 (w), 3060 (w), 1582 (s), 1506 (s), 1482 (s), 1433 (s), 1358 (w), 1287 (w), 1261 (w), 1232 (s), 1207 (m), 1156 (w), 1145 (m), 1090 (s), 1028 (m), 1024 (m), 998 (m), 844 (m), 834 (s), 807 (m), 744 (s), 691 (s), 648 (m), 618 (w), 596 (w), 559 (w), 542 (s)

MS (ESI⁺): *m/z* = 426.1046 [M⁺+K⁺]²⁺ (ber.: 425.9811).

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂]

[ReOCl₃(PPh₃)₂] (2.075 g, 2.5 mmol) wurde in 25 ml Toluol suspendiert mit 4-Fluoroanilin (0.25 ml, ca. 2.5 mmol) sowie Triphenylphosphan (1.31 g, 5 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Dabei fiel das Produkt als hellgrüner Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Methanol und Hexan gewaschen und an der Luft getrocknet. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer CH₂Cl₂/MeOH-Lösung erhalten.



Ausbeute: 1.795 g (1.94 mmol), 78 %

Elementaranalyse: Ber.: C: 54.5 %, H: 3.7 %, N: 1.5 %, Gef.: C: 53.7 %, H: 3.7 %, N: 1.4 %.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ = 7.76 - 7.81 (m, 12H, H_{arom}PPh₃), 7.24 - 7.33 (m, 18H, H_{arom}PPh₃), 6.77 - 6.81 (m, 2H, H_{arom}NPhF), 6.47 - 6.52 (m, 2H, H_{arom}NPhF).

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ = -104.9 (ttt, *J* = 8.3 Hz, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1.5 Hz).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ = -20.5 (s).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ = 160.5 (d, *J* = 256 Hz, 1C, C_{arom}NPhF), 152 (s, 1C, C_{arom}NPhF), 134.7 (t, *J* = 5 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 131.1 (t, *J* = 24 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 130.1 (s, 3C, C_{arom}PPh₃), 127.6 (t, *J* = 5 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 123.7 (d, *J* = 10 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 116.2 (d, *J* = 24 Hz, 2C, C_{arom}NPhF).

IR (cm⁻¹): ν = 3069 (w), 3049 (w), 1575 (s), 1480 (s), 1431 (s), 1358 (m), 1329 (w), 1288 (w), 1227 (m), 1216 (m), 1194 (m), 1144 (m), 1088 (s), 1027 (w), 1013 (w), 997 (w), 849 (m), 823 (w), 806 (w), 753 (m), 739 (s), 691 (s), 618 (m), 592 (m), 563 (m).

MS (ESI⁺): *m/z* = 890.1094 [M-Cl]⁺ (ber.: 890.1085), 925.0762 [M]⁺ (ber.: 925.0774).

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(acac)]

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] (186 mg, 0.2 mmol) wurde in 5 mL Toluol suspendiert und mit Acetylaceton (0.08 ml, ca. 0.8 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 4 h am Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen und das Produkt in Form eines hellgrünen Pulvers isoliert. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer CH₂Cl₂/MeOH-Lösung erhalten.

Ausbeute: 109 mg, 0.15 mmol, 75 %.

Elementaranalyse: Ber.: C: 47.9 %, H: 3.6 %, N: 1.9 %, Gef.: C: 47.7 %, H: 3.8 %, N: 1.9 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 7.67 - 7.72 (m, 6H, H_{arom}PPh₃), 7.33 - 7.41 (m, 9H, H_{arom}PPh₃), 7.23 - 7.27 (m, 2H, H_{arom}NPhF), 6.78 - 6.83 (m, 2H, H_{arom}NPhF), 5.94 (s, 1H, CH), 2.91 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃).

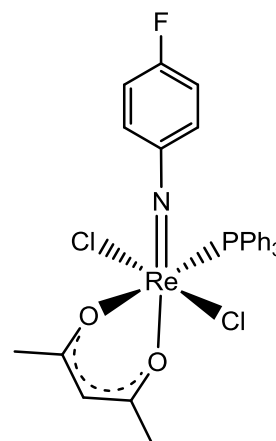
¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -105.6 (tt, *J* = 7.5 Hz, *J* = 3.8 Hz, *J* = 1.1 Hz).

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -3.4 (s).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 191.4 (d, *J* = 2 Hz, 1C, C=O), 186.6 (d, *J* = 2 Hz, 1C, C=O), 161.1 (d, *J* = 254 Hz, 1C, C_{arom}NPhF), 153.8 (s, 1C, C_{arom}NPhF), 134.9 (d, *J* = 9 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 132.3 (d, *J* = 55 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 130.8 (d, *J* = 3 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 128 (d, *J* = 11 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 125.2 (dd, *J* = 20 Hz, *J* = 2 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 116.3 (d, *J* = 24 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 100.2 (s, 1C, CH), 27.9 (d, *J* = 3 Hz, 1C, CH₃), 24.7 (s, 1C, CH₃).

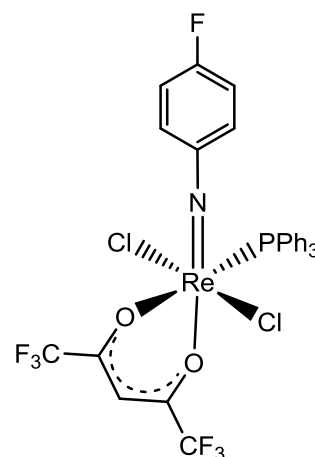
IR (cm⁻¹): ν = 3054 (w), 1587 (m), 1559 (m), 1536 (s), 1487 (m), 1433 (s), 1368 (m), 1349 (m), 1284 (m), 1235 (m), 1185 (w), 1147 (m), 1093 (s), 1028 (w), 1009 (m), 945 (w), 841 (s), 814 (m), 747 (m), 731 (w), 706 (m), 693 (s), 597 (w), 557 (w), 530 (s).

MS (ESI⁺): 692.0965 [M-Cl]⁺ (ber.: 962.0931), 750.0544 [M+Na]⁺ (ber.: 750.0518), 766.0283 [M+K]⁺ (ber.: 766.0257).



[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)]

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] (186 mg, 0.2 mmol) wurde in 5 mL Toluol suspendiert und mit Hexafluoroacetylaceton (0.13 ml, ca. 0.8 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 3.5 h am Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen, und das Produkt in Form eines dunkelgrünen Pulvers isoliert. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer CH₂Cl₂/MeOH-Lösung erhalten.



Ausbeute: 135 mg, 0.16 mmol, 80 %.

Elementaranalyse: Ber.: C: 41.7 %, H: 2.4 %, N: 1.7 %, Gef.: C: 42.6 %, H: 2.9 %, N: 1.5 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 7.63 - 7.68 (m, 6H, H_{arom}PPh₃), 7.37 - 7.45 (m, 9H, H_{arom}PPh₃), 7.24 - 7.28 (m, 2H, H_{arom}NPhF), 6.86 - 6.90 (m, 2H, H_{arom}NPhF), 6,70 (s, 1H, CH).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -72,9 (s, 3F, CF₃), -73,8 (s, 3F, CF₃), -101.9 (ttd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 3.8 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1F, NPhF).

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -0.4 (s).

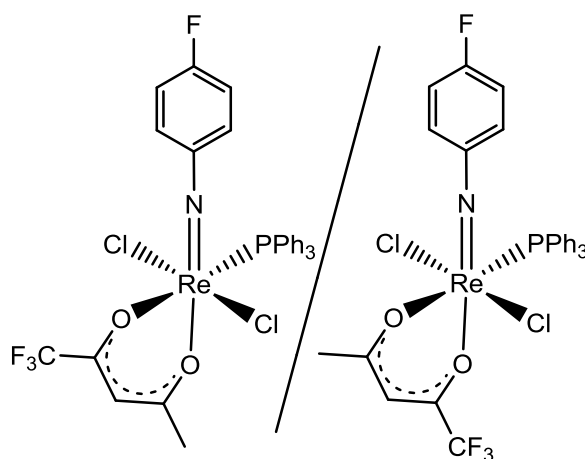
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ = 177.8 (d, *J* = 40 Hz, 1C, C=O), 175.6 (d, *J* = 40 Hz, 1C, C=O), 161.9 (d, *J* = 258 Hz, 1C, C_{arom}NPhF), 153.2 (s, 1C, C_{arom}NPhF), 134.7 (d, *J* = 9 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 131.3 (d, *J* = 2 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 130 (d, *J* = 58 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 128.3 (d, *J* = 11 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 125.9 (dd, *J* = 10 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 117 (d, *J* = 20 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 115.8 (q, *J* = 280 Hz, 1C, CF₃), 115.7 (q, *J* = 280 Hz, 1C, CF₃), 89.9 (s, 1C, CH).

IR (cm⁻¹): ν = 3063 (w), 1587 (s), 1554 (m), 1483 (m), 1445 (s), 1436 (s), 1363 (w), 1350 (m), 1291 (w), 1258 (s), 1242 (m), 1199 (s), 1165 (w), 1146 (s), 1108 (m), 1092 (s), 1027 (w), 1016 (w), 998 (w), 950 (w), 842 (s), 818 (w), 802 (s), 746 (s), 709 (m), 693 (s), 669 (s), 599 (m), 561 (m), 549 (w), 529 (s).

MS (ESI+): 857.9974 [M+Na]⁺ (ber.: 857.9952), 873.9714 [M+K]⁺ (ber.: 873.9692).

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(tfac)]

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] (186 mg, 0.2 mmol) wurde in 5 mL Toluol suspendiert und mit Trifluoroacetylaceton (0.1 ml, ca. 0.8 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 4 h am Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen, und das Produkt in Form eines dunkelgrünen Pulvers isoliert. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden aus einer CH₂Cl₂/MeOH/MeCN-Lösung bei -20°C erhalten.



Ausbeute: 107 mg, 0.14 mmol, 70 %.

Elementaranalyse: Ber.: C: 44.6 %, H: 3.0 %, N: 1.8 %, Gef.: C: 44.6 %, H: 3.0 %, N: 1.7 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 7.63 - 7.72 (m, 12H, H_{arom}PPh₃), 7.33 - 7.44 (m, 18H, H_{arom}PPh₃), 7.23 - 7.28 (m, 4H, H_{arom}NPhF), 6.81 - 6.87 (m, 4H, H_{arom}NPhF), 6.41 (s, 1H, CH), 6.20 (s, 1H, CH), 3.20 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -72.8 (s, 3F, CF₃), -73.6 (s, 3F, CF₃), -103.8 (ttt, *J* = 7.5 Hz, *J* = 3.8 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1F, PhF), -103.9 (ttt, *J* = 7.5 Hz, *J* = 3.8 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1F, PhF).

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -0.5 (s), -4.2 (s).

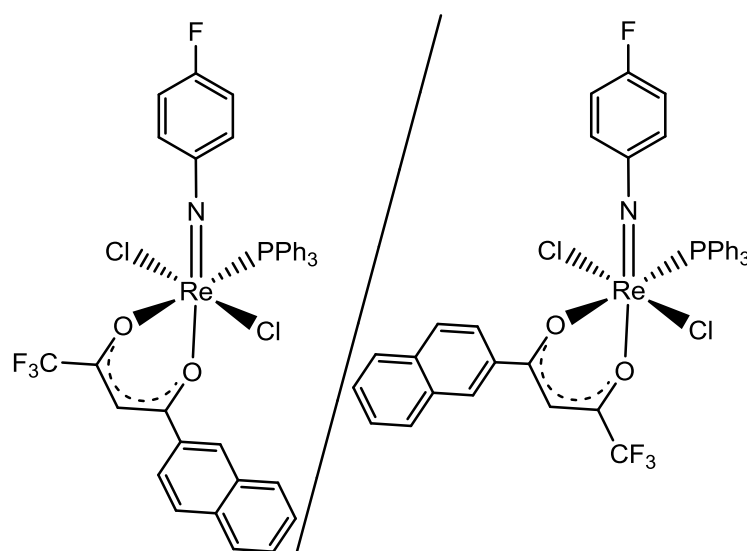
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ = 198 (s, 1C, C=O), 196.3 (s, 1C, C=O), 170.7 (d, *J* = 37 Hz, 1C, C=O), 167.1 (d, *J* = 34 Hz, 1C, C=O), 161.3 (d, *J* = 255 Hz, 1C, C_{arom}NPhF), 161.2 (d, *J* = 255 Hz, 1C, C_{arom}NPhF), 153.6 (s, 1C, C_{arom}NPhF), 153.4 (s, 1C, C_{arom}NPhF), 134.7 (d, *J* = 9 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 134.6 (d, *J* = 9 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 131.4 (d, *J* = 57 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 131.1 (d, *J* = 57 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 131.1 (d, *J* = 3 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 130.9 (d, *J* = 3 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 128.1 (d, *J* = 11 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 127.9 (d, *J* = 11 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 125.1 (d, *J* = 10 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 125.1 (d, *J* = 10 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 117.3 (q, *J* = 280 Hz, 1C, CF₃), 116.7 (d, *J* = 24 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 116.7 (d, *J* = 24 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 96.2 (q, *J* = 3 Hz, 1C, CH), 94.7 (q, *J* = 3 Hz, 1C, CH), 28.6 (d, *J* = 3 Hz, 1C, CH₃), 25.7 (s, 1C, CH₃).

IR (cm⁻¹): ν = 3062 (w), 1611 (m), 1584 (s), 1525 (m), 1482 (s), 1435 (s), 1362 (m), 1294 (s), 1227 (s), 1194 (m), 1167 (w), 1134 (s), 1092 (s), 1027 (w), 1015 (w), 999 (w), 869 (w), 841 (s), 817 (w), 797 (m), 747 (s), 731 (m), 708 (w), 692 (s), 613 (w), 586 (m), 562 (m), 529 (s).

MS (ESI⁺): 518.9446 [M-PPh₃]⁺ (ber.: 518.9425), 592.0427 [M-tfac-Cl-H]⁺ (ber.: 592.0407), 628.0189 [M-tfac]⁺ (ber.: 628.0174), 672.0022 [M-NPhF]⁺ (ber.: 672.0010), 710.0926 [M-2Cl-H]⁺ (ber.: 710.0882), 746.0666 [M-Cl]⁺ (ber.: 746.0649), 781.0358 [M]⁺ (ber.: 781.0337), 804.0249 [M+Na]⁺ (ber.: 804.0235), 819.9986 [M+K]⁺ (ber.: 819.9974).

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Naphhttfac)]

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] (186 mg, 0.2 mmol) wurde in 5 mL Toluol suspendiert und mit Naphtyl-trifluoroacetylaceton (213 mg, 0.8 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 6 h am Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit MeOH und *n*-Hexan gewaschen.



Anschließend wurde mit MeCN extrahiert, abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde als dunkelgrüner Feststoff erhalten, welcher an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 81 mg, 0.09 mmol, 45 %.

Elementaranalyse: Ber.: C: 51.1 %, H: 3.0 %, N: 1.6 %, Gef.: C: 51.0 %, H: 3.2 %, N: 1.5 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 8.41 (s, 1H, CH), 8.01 - 8.03 (m, 1H, H_{arom}), 7.86 - 7.93 (m, 3H, H_{arom}), 7.69 - 7.77 (m, 9H, H_{arom}), 7.51 - 7.59 (m, 3H, H_{arom}), 7.27 - 7.50 (m, 14H, H_{arom}), 7.22 (s, 1H, CH), 6.85 - 6.89 (m, 2H, H_{arom}-NPhF).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -72.3 (s, 3F, CF₃), -73.2 (s, 3F, CF₃), -103.6 (tt, *J* = 8.1 Hz, *J* = 5.0 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1F, PhF), -103.9 (tt, *J* = 8.1 Hz, *J* = 5.0 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1F, PhF).

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -2.7 (s), -3.2 (s).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ = 188.6 (s, 1C, C=O), 187.9 (s, 1C, C=O), 168.3 (d, *J* = 35 Hz, 1C, C=O), 161.5 (d, *J* = 256 Hz, 1C, C_{arom}-NPhF), 153.5 (s, 1C, C_{arom}-NPhF), 136.2 (s, 1C, C_{arom}), 135.8 (s, 1C, C_{arom}), 134.8 (d, *J* = 9 Hz, 6C, C_{arom}-PPh₃), 134.7 (d, *J* = 9 Hz, 6C, C_{arom}-PPh₃), 132.3 (s, 1C, C_{arom}), 132.3 (s, 1C, C_{arom}), 131.7 (s, 1C, C_{arom}), 131.6 (s, 1C, C_{arom}), 131.5 (d, *J* = 57 Hz, 3C, C_{arom}-PPh₃), 131.2 (s, 1C, C_{arom}), 131.1 (s, 1C, C_{arom}), 131 (d, *J* = 57 Hz, 3C, C_{arom}-PPh₃), 131 (s, 3C, C_{arom}-PPh₃), 130.8 (s, 1C, C_{arom}), 130.9 (s, 3C, C_{arom}-PPh₃), 130

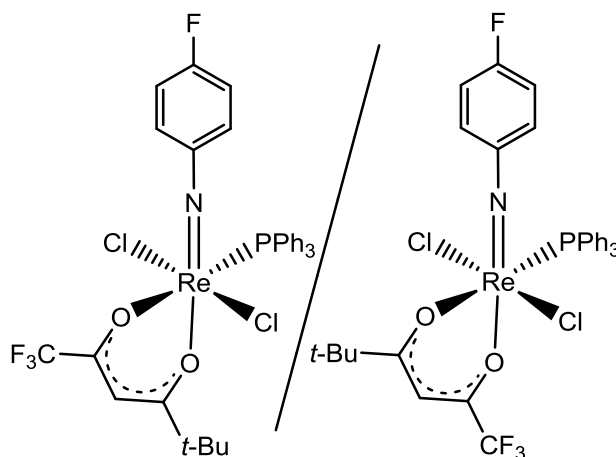
(s, 1C, C_{arom}), 129.9 (s, 1C, C_{arom}), 129.3 (s, 1C, C_{arom}), 128.9 (s, 1C, C_{arom}), 128.2 (d, $J = 11$ Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 128 (d, $J = 11$ Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 127.7 (s, 1C, C_{arom}), 127.3 (s, 1C, C_{arom}), 127.2 (s, 1C, C_{arom}), 126.7 (s, 1C, C_{arom}), 126.3 (s, 1C, C_{arom}), 125.5 (d, $J = 10$ Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 125.5 (d, $J = 10$ Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 124.4 (s, 1C, C_{arom}), 124.1 (s, 1C, C_{arom}), 117.5 (q, $J = 280$ Hz, 1C, CF₃), 116.7 (d, $J = 24$ Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 116.7 (d, $J = 24$ Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 92.5 (q, $J = 3$ Hz, 1C, CH), 91.8 (q, $J = 3$ Hz, 1C, CH).

IR: 3056 (w), 1626 (w), 1571 (s), 1484 (s), 1435 (s), 1370 (w), 1354 (w), 1298 (s), 1258 (m), 1236 (s), 1201 (m), 1135 (s), 1094 (m), 1054 (w), 1028 (w), 1008 (m), 999 (m), 961 (m), 936 (w), 910 (w), 863 (s), 841 (s), 780 (w), 749 (s), 709 (m), 692 (s), 649 (w), 617 (w), 598 (m), 578 (w), 561 (m), 544 (m), 528 (s).

MS (ESI⁺): 858.0913 [M-Cl]⁺ (ber.: 858.0962), 916.0495 [M+Na]⁺ (ber.: 916.0548), 932.0232 [M+K]⁺ (ber.: 932.0287).

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Bu^tfac)]

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] (186 mg, 0.2 mmol) wurde in 5 mL Toluol suspendiert und mit *tert*-Butyl-Trifluoroacetylaceton (0.14 ml, ca. 0.8 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 7 h am Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen, und das Produkt in Form eines grünen Feststoffes isoliert. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer *i*-Propanol/MeOH/MeCN-Lösung erhalten.



Ausbeute: 119 mg, 0.14 mmol, 70 %.

Elementaranalyse: Ber.: C: 46.7 %, H: 3.6 %, N: 1.7 %, Gef.: C: 47.5 %, H: 3.7 %, N: 1.6 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 7.66 - 7.71$ (m, 6H, H_{arom}PPh₃), $7.33 - 7.40$ (m, 9H, H_{arom}PPh₃), $7.18 - 7.21$ (m, 2H, H_{arom}NPhF), $6.81 - 6.85$ (m, 2H, H_{arom}NPhF), 6.54 (s, 1H, CH); 6.41 (s, 1H, CH), 1.35 (s, 9H, CH₃), 0.79 (s, 9H, CH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = -72.6$ (s, 3F, CF₃), -73.4 (s, 3F, CF₃), -103.8 (tt, $J = 7.5$ Hz, $J = 3.8$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1F, PhF), -104.4 (tt, $J = 7.5$ Hz, $J = 3.8$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1F, PhF).

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = -3.4$ (s), -5.1 (s).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ = 207.8 (s, 1C, C=O), 206.7 (s, 1C, C=O), 161.5 (d, *J* = 240 Hz, 1C, C_{arom}PhF), 153.4 (s, 1C, C_{arom}PhF), 134.7 (d, *J* = 10 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 131.4 (d, *J* = 56 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 130 (d, *J* = 3 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 128 (d, *J* = 11 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 125.4 (d, *J* = 10 Hz, 2C, C_{arom}PhF), 117.5 (q, *J* = 280 Hz, 1C, CF₃), 116.7 (d, *J* = 24 Hz, 2C, C_{arom}PhF), 91.8 (s, 1C, CH), 90.8 (s, 1C, CH), 28.5 (s, 1C, CH₃), 27.8 (s, 1C, CH₃).

IR (cm⁻¹): ν = 3059 (w), 2972 (w), 2933 (w), 1581 (s), 1531 (m), 1511 (w), 1436 (s), 1393 (w), 1365 (w), 1342 (w), 1303 (s), 1253 (m), 1228 (m), 1189 (m), 1149 (s), 1118 (m), 1096 (s), 1029 (w), 1010 (w), 1000 (w), 954 (w), 856 (w), 845 (s), 814 (w), 804 (m), 750 (s), 707 (w), 690 (s), 618 (w), 592 (m), 562 (m), 542 (m), 529 (s).

MS (ESI⁺): 714.0444 [M-NPhF]⁺ (ber.: 714.0479), 788.1078 [M-Cl]⁺ (ber.: 788.1118), 823.0793 [M]⁺ (ber.: 823.0807), 846.0654 [M+Na]⁺ (ber.: 846.0705), 862.0389 [M+K]⁺ (ber.: 862.0444).

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Ph₂btu)]

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] (186 mg, 0.2 mmol) und HPh₂btu (134 mg, 0.4 mmol) wurden in 6 ml CH₂Cl₂/*n*-Hexan (2:1) für 4 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der Rückflusskühler abgenommen und das CH₂Cl₂ aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Der dabei ausgefallene hellbraune Feststoff wurde abfiltriert, und an der Luft getrocknet. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer MeCN/CH₂Cl₂-Lösung erhalten.

Ausbeute: 143 mg, 0.15 mmol, 75 %.

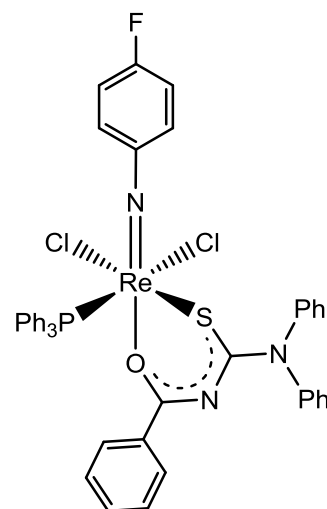
Elementaranalyse: Ber.: N: 4.4 %, C: 55.1 %, H: 3.6 %, S: 3.3 %, Gef.: N: 4.3 %, C: 54.7 %, H: 3.6 %, S: 3.6 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 6.42 - 7.81 (m, 34H, H_{arom}).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 192.9 (s, 1C, C=O), 172.9 (s, 1C, C=S), 161 (d, *J* = 255 Hz, 1C, C_{arom}NPhF), 144.3 (s, 1C, C_{arom}NPhF), 134.4 (d, *J* = 10 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 133.7 (s, 2C, C_{arom}Ph), 133.1 (d, *J* = 54 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 132.5 (s, 4C, C_{arom}Ph), 130.8 (d, *J* = 3 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 130.6 (s, 2C, C_{arom}Ph), 128.4 (d, *J* = 10 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 127.4 (s, 4C, C_{arom}Ph), 123.6 (d, *J* = 10 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 116.7 (d, *J* = 24 Hz, 2C, C_{arom}NPhF).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -105.6 (s).

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -0.8 (s).



IR (cm^{-1}): $\nu = 3053$ (w), 1582 (m), 1500 (w), 1482 (s), 1458 (m), 1446 (m), 1431 (s), 1396 (s), 1348 (m), 1309 (w), 1286 (w), 1259 (w), 1231 (s), 1170 (w), 1157 (w), 1144 (m), 1115 (w), 1091 (m), 1070 (w), 1025 (w), 1001 (w), 954 (w), 938 (w), 876 (w), 839 (s), 809 (w), 797 (w), 759 (m), 750 (m), 743 (m), 688 (s), 679 (s), 625 (m), 606 (w), 585 (m), 543 (m), 527 (s).

MS (ESI^+): 924.1382 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (ber.: 924.1390), 959.1089 $[\text{M}]^+$ (ber.: 959.1079), 982.0950 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ber.: 982.0977).

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(PhMebtu)]

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] (186 mg, 0.2 mmol) und HPhMebtu (134 mg, 0.4 mmol) wurden in 6 ml CH₂Cl₂/*n*-Hexan (2:1) für 4 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der Rückflusskühler abgenommen und das CH₂Cl₂ aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Der dabei ausgefallene hellbraune Feststoff wurde abfiltriert, und an der Luft getrocknet. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer MeCN/CH₂Cl₂-Lösung erhalten.

Ausbeute: 83 mg, 0.09 mmol, 45 %.

Elementaranalyse: Ber.: N: 4.7 %, C: 52.2 %, H: 3.6 %, S: 3.6 %, Gef.: N: 4.2 %, C: 48.1 %, H: 3.6 %, S: 3.2 %.

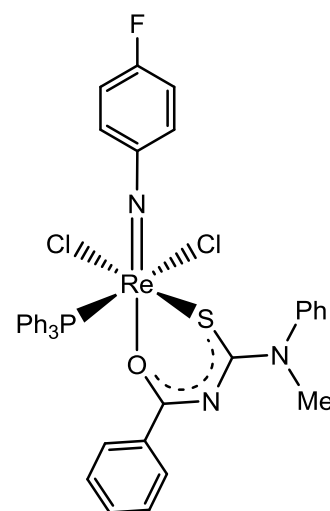
¹H-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 7.15 - 7.72$ (m, 27H, H_{arom}), 6.76 - 6.80 (m, 2H, H_{arom}), 5.24 (s, 3H, CH₃), 3.83 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR: $\delta = 191.7$ (s, 1C, C=O), 172.3 (s, 1C, C=S), 160.6 (d, $J = 254$ Hz, 1C, C_{arom}NPhF), 145.3 (s, 1C, C_{arom}NPhF), 134.4 (s, 2C, C_{arom}Ph), 134.2 (d, $J = 10$ Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 134 (s, 2C, C_{arom}Ph), 132.9 (d, $J = 53$ Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 130.1 (s, 4C, C_{arom}Ph), 129.2 (s, 4C, C_{arom}Ph), 130.8 (s, 3C, C_{arom}PPh₃), 128.2 (d, $J = 10$ Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 128.1 (s, 2C, C_{arom}Ph), 127.9 (s, 4C, C_{arom}Ph), 127.6 (s, 4C, C_{arom}Ph), 122.9 (d, $J = 9$ Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 116.8 (d, $J = 24$ Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 42 (s, 1C, CH₃), 29.5 (s, 1C, CH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = -105.9$ (s).

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = -0.3$ (s).

IR (cm^{-1}): $\nu = 3050$ (w), 1583 (s), 1471 (s), 1435 (m), 1410 (s), 1382 (s), 1351 (w), 1288 (w), 1265 (m), 1231 (m), 1173 (w), 1147 (m), 1090 (m), 1071 (w), 1024 (w), 1009 (m), 898 (m),



844 (s), 813 (w), 798 (m), 772 (m), 744 (w), 734 (m), 720 (m), 701 (s), 690 (s), 678 (s), 617 (w), 602 (w), 580 (w), 552 (m), 540 (m), 527 (s).

MS (ESI⁺): 862.1196 [M-Cl]⁺ (ber.: 862.1234), 898.0933 [M+H]⁺ (ber.: 898.1001), 920.0755 [M+Na]⁺ (ber.: 920.0820).

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Et₂btu)]

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] (93 mg, 0.1 mmol) und HEt₂btu (48 mg, 0.2 mmol) wurden in 6 ml CH₂Cl₂/*n*-Hexan (2:1) für 4 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der Rückflusskühler abgenommen und das CH₂Cl₂ aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Der dabei ausgefallene grüne Feststoff wurde mit dest. H₂O gewaschen, abfiltriert, und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 60 mg, 0.07 mmol, 73 %.

Elementaranalyse: Ber.: N: 4.8 %, C: 49.2 %, H: 4.0 %, S: 3.9 %, Gef.: N: 4.9 %, C: 50.1 %, H: 4.0 %, S: 3.7 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 7.60 - 7.66 (m, 6H, H_{arom}PPh₃), 7.52

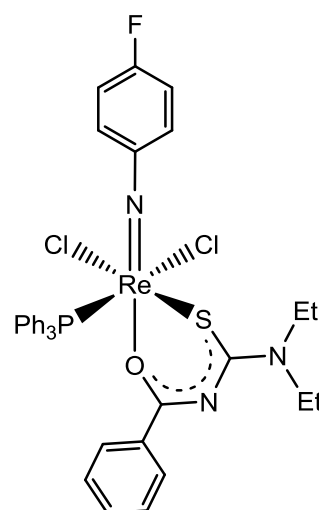
(dd, *J* = 8.2 Hz, *J* = 1.0 Hz, 2H, H_{arom}Ph), 7.39 - 7.43 (m, 2H, H_{arom}Ph), 7.33 (m, 1H, H_{arom}Ph), 7.24 - 7.31 (m, 9H, H_{arom}PPh₃), 7.11 - 7.15 (m, 2H, H_{arom}PhF), 6.87 - 6.91 (m, 2H, H_{arom}PhF), 4.11 - 4.21 (m, 2H, CH₂), 3.99 - 4.07 (m, 1H, CH₂), 3.77 - 3.86 (m, 1H, CH₂), 1.40 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 1.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 187.4 (s, 1C, C=O), 170.7 (s, 1C, C=S), 160.7 (d, *J* = 250 Hz, 1C, C_{arom}NPhF), 154.7 (s, 1C, C_{arom}NPhF), 134.4 (d, *J* = 9 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 133.6 (d, *J* = 20 Hz, 1C, C_{arom}Ph), 132.9 (d, *J* = 53 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 132.1 (s, 1C, C_{arom}Ph), 130.8 (d, *J* = 3 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 129.9 (s, 2C, C_{arom}Ph), 128.3 (d, *J* = 11 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 127.6 (s, 2C, C_{arom}Ph), 122.9 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 2 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 116.9 (d, *J* = 24 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 47.7 (s, 1C, CH₂), 46.6 (s, 1C, CH₂), 13.4 (s, 1C, CH₃), 13.1 (s, 1C, CH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -106.3 (ttt, *J* = 8.3 Hz, *J* = 4.8 Hz, *J* = 1.1 Hz).

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -0.9 (s).

IR (cm⁻¹): ν = 3060 (w), 2976 (w), 2933 (w), 1586 (m), 1499 (s), 1486 (s), 1447 (m), 1434 (s), 1397 (s), 1353 (m), 1309 (w), 1251 (w), 1226 (m), 1174 (w), 1146 (m), 1093 (m), 1073 (m), 1026 (w), 1009 (w), 1000 (w), 939 (w), 892 (w), 839 (m), 810 (w), 801 (w), 743 (m), 704 (m), 692 (s), 669 (m), 597 (w), 580 (w), 543 (w), 528 (s).



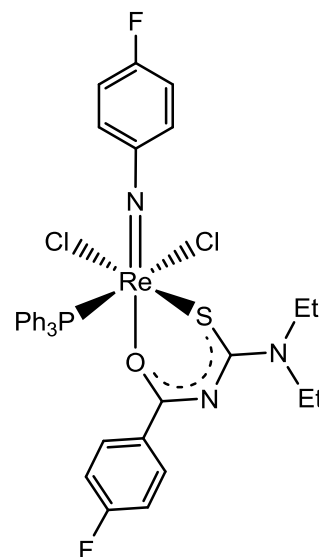
MS (ESI⁺): 828.1368 [M-Cl]⁺ (ber.: 828.1390), 863.1055 [M]⁺ (ber.: 863.1079), 886.0949 [M+Na]⁺ (ber.: 886.0977).

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Et₂-*p*-F-btu)]

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] (93 mg, 0.1 mmol) und *p*-F-HEt₂btu (51 mg, 0.2 mmol) wurden in 6 ml CH₂Cl₂/*n*-Hexan (2:1) für 4 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der Rückflusskühler abgenommen und das CH₂Cl₂ aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Der dabei ausgefallene grüne Feststoff wurde mit dest. H₂O gewaschen, abfiltriert, und an der Luft getrocknet. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer *n*-Hexan/CH₂Cl₂-Lösung erhalten.

Ausbeute: 30 mg, 0.03 mmol, 34 %.

Elementaranalyse: Ber.: N: 4.8 %, C: 49.0 %, H: 4.8 %, S: 3.6 %, Gef.: N: 5.1 %, C: 50.0 %, H: 4.3 %, S: 4.0 %.



¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 7.61 - 7.66 (m, 6H, H_{arom}PPh₃), 7.47 - 7.51 (m, 2H, H_{arom}PhF), 7.41 - 7.47 (m, 2H, H_{arom}PhF), 7.27 - 7.34 (m, 9H, H_{arom}PPh₃), 6.88 - 6.92 (m, 2H, H_{arom}Ph), 6.77 - 6.81 (m, 2H, H_{arom}PhF), 4.08 - 4.19 (m, 2H, CH₂), 3.99 - 4.08 (m, 1H, CH₂), 3.77 - 3.86 (m, 1H, CH₂), 1.40 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 1.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 187.5 (s, 1C, C=O), 169.7 (s, 1C, C=S), 165.3 (d, *J* = 250 Hz, 1C, C_{arom}PhF), 160.7 (d, *J* = 254 Hz, 1C, C_{arom}NPhF), 154.8 (s, 1C, C_{arom}NPhF), 134.4 (d, *J* = 9 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 132.9 (d, *J* = 53 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 132.4 (d, *J* = 19 Hz, 2C, C_{arom}PhF), 130.9 (d, *J* = 3 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 128.4 (d, *J* = 10 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 127.8 (d, *J* = 10 Hz, 1C, C_{arom}PhF), 123 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 2 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 117 (d, *J* = 24 Hz, 2C, C_{arom}N-PhF), 114.5 (d, *J* = 22 Hz, 2C, C_{arom}PhF), 47.8 (s, 1C, CH₂), 46.7 (s, 1C, CH₂), 13.4 (s, 1C, CH₃), 13.1 (s, 1C, CH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -106.1 (tt, *J* = 7.5 Hz, *J* = 5.1 Hz), -107.5 (tt, *J* = 8.6 Hz, *J* = 5.8 Hz).

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -0.2 (s).

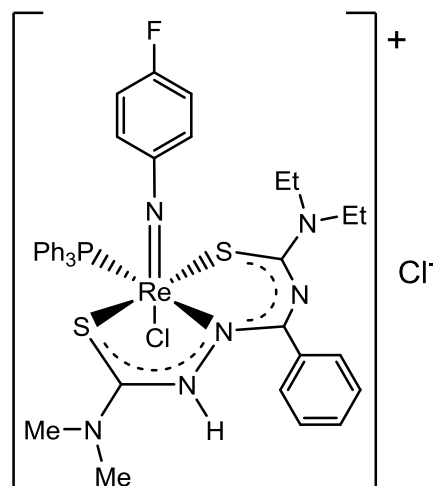
IR (cm⁻¹): ν = 3053 (w), 3035 (w), 2973 (m), 2867 (w), 2820 (m), 2773 (m), 2753 (w), 2551 (w), 2480 (m), 2388 (w), 1600 (w), 1586 (m), 1536 (w), 1483 (s), 1456 (m), 1434 (m), 1412 (m), 1391 (s), 1377 (m), 1358 (m), 1314 (w), 1255 (w), 1235 (m), 1224 (m), 1186 (w), 1149 (s), 1095 (m), 1062 (m), 1050 (m), 1010 (m), 999 (m), 917 (w), 896 (w), 858 (m), 846 (m),

822 (w), 805 (m), 763 (m), 755 (m), 747 (m), 696 (s), 658 (m), 599 (m), 581 (w), 560 (w), 536 (w), 528 (m).

MS: (ESI⁺): m/z = 881.0928 [M]⁺, (ber.: 881.0985), 920.0548 [M+K]⁺ (ber.: 920.0622)

[Re(NPhF)Cl(PPh₃)(HL¹)]Cl

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] (186 mg, 0.2 mmol) und H₂L¹ (68 mg, 0.2 mmol) wurden in 5 ml CH₂Cl₂ für 4 h am Rückfluss erhitzt. Nachdem das LM am Vakuum entfernt wurde, wurde der Rückstand in 0,5 - 1,0 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 6-7 ml *n*-Hexan ein rotbrauner Feststoff ausgefällt. Dieser wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer MeCN/CH₂Cl₂-Lösung erhalten.



Ausbeute: 60 mg, 0.08 mmol, 40 %.

Elementaranalyse: Ber.: N: 8.7 %, C: 48.5 %, H: 4.3 %, S: 6.7 %, Gef.: N: 8.1 %, C: 47.4 %, H: 4.4 %, S: 6.2 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 7.77 - 7.83 (m, 9H, H_{arom}), 7.37 - 7.40 (m, 8H, H_{arom}), 7.32 - 7.34 (m, 3H, H_{arom}), 6.62 - 6.70 (m, 4H, H_{arom}NPhF), 4.10 - 4.16 (m, 1H, CH₂), 3.84 - 3.91 (m, 1H, CH₂), 3.67 - 3.79 (m, 2H, CH₂), 3.24 (s, 6H, NCH₃), 1.35 (t, *J* = 8.0 Hz, 3H, CH₃), 1.16 (t, *J* = 8.0 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 175.7 (s, 1C, C=S), 171.4 (s, 1C, C=S), 163.4 (s, 1C, C=N), 160.9 (s, 1C, C_{arom}NPhF), 150.9 (s, 1C, C_{arom}NPhF), 137 (s, 1C, C_{arom}Ph), 134.5 (d, *J* = 10 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 132.6 (d, *J* = 50 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 130.8 (s, 6C, C_{arom}PPh₃), 130.2 (s, 2C, C_{arom}Ph), 128.2 (d, *J* = 10 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 127.7 (s, 2C, C_{arom}Ph), 127.3 (s, 1C, C_{arom}Ph), 124.6 (d, *J* = 9 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 116.3 (d, *J* = 24 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 47.6 (s, 1C, NCH₂), 47.3 (s, 1C, NCH₂), 42.0 (NCH₃), 13.3 (s, 1C, CH₃), 12.9 (s, 1C, CH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -104.6 (s).

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -5.2 (s).

IR (cm⁻¹): ν = 3052 (w), 2976 (w), 2933 (w), 2870 (w), 2452 (w), 2349 (w), 2161 (w), 2034 (w), 1979 (w), 1582 (m), 1550 (m), 1523 (m), 1482 (m), 1447 (w), 1434 (m), 1392 (w), 1353 (s), 1316 (m), 1256 (w), 1231 (w), 1218 (m), 1187 (w), 1145 (m), 1092 (m), 1071 (w), 1028

(w), 999 (w), 945 (w), 918 (w), 873 (w), 845 (w), 823 (w), 813 (w), 784 (w), 744 (m), 734 (m), 693 (s), 653 (w), 633 (m), 618 (w), 596 (w), 556 (w), 538 (w), 528 (s).

MS: (ESI⁺): m/z = 893.2098 [M-HCl]⁺ (ber.: 893.2035).

[Re(NPh)Cl(PPh₃)(HL¹)]Cl

[Re(NPh)Cl₃(PPh₃)₂] (182 mg, 0.1 mmol) und H₂L¹ (68 mg, 0.1 mmol) wurden in 4 ml CH₂Cl₂ für 4 h am Rückfluss erhitzt. Nachdem das LM am Vakuum entfernt wurde, wurde der Rückstand in 0,5 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 6 ml *n*-Hexan ein rotbrauner Feststoff ausgefällt. Dieser wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 106 mg, 0.12 mmol, 56 %.

Elementaranalyse: Ber.: N: 9.0 %, C: 48.8 %, H: 4.5 %, S: 6.9 %, Gef.: N: 8.8 %, C: 49.6 %, H: 5.2 %, S: 7.9 %.

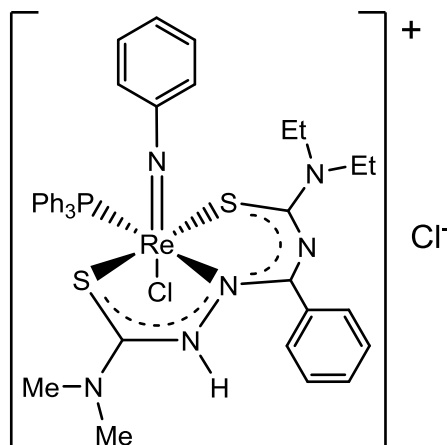
¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 7.77 - 7.83 (m, 7H, H_{arom}), 7.41 - 7.43 (m, 1H, H_{arom}NPh), 7.35 - 7.37 (m, 8H, H_{arom}), 7.31 - 7.33 (m, 3H, H_{arom}), 7.25 - 7.29 (m, 2H, H_{arom}), 4.07 - 4.16 (m, 1H, CH₂), 3.86 - 3.94 (m, 1H, CH₂), 3.70 - 3.78 (m, 2H, CH₂), 3.24 (s, 6H, NCH₃), 1.35 (t, *J* = 8.0 Hz, 3H, CH₃), 1.17 (t, *J* = 8.0 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 175.8 (s, 1C, C=S), 171.2 (s, 1C, C=S), 163.7 (s, 1C, C=N), 154.1 (s, 1C, C_{arom}NPh), 136.7 (s, 1C, C_{arom}Ph), 134.5 (d, *J* = 10 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 132.7 (d, *J* = 50 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 132.1 (s, 2C, C_{arom}NPh), 130.8 (s, 6C, C_{arom}PPh₃), 130.2 (s, 2C, C_{arom}Ph), 129 (s, 2C, C_{arom}Ph), 128.2 (d, *J* = 10 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 127.5 (s, 2C, C_{arom}Ph), 122.8 (s, 1C, C_{arom}NPh), 121.9 (s, 2C, C_{arom}NPh), 47.3 (s, 1C, NCH₂), 43.1 (NCH₃), 13.5 (s, 1C, CH₃), 12.8 (s, 1C, CH₃).

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -4.9 (s).

IR (cm⁻¹): ν = 3054 (w), 2930 (w), 1584 (m), 1495 (m), 1482 (m), 1447 (w), 1434 (m), 1397 (m), 1353 (s), 1315 (w), 1252 (m), 1204 (w), 1141 (m), 1092 (s), 1074 (m), 1026 (m), 993 (m), 916 (m), 822 (w), 742 (s), 724 (w), 693 (s), 618 (w), 595 (w), 554 (w), 535 (s).

MS (ESI⁺): m/z = 875.2191 [M-HCl]⁺ (ber.: 875.2129).

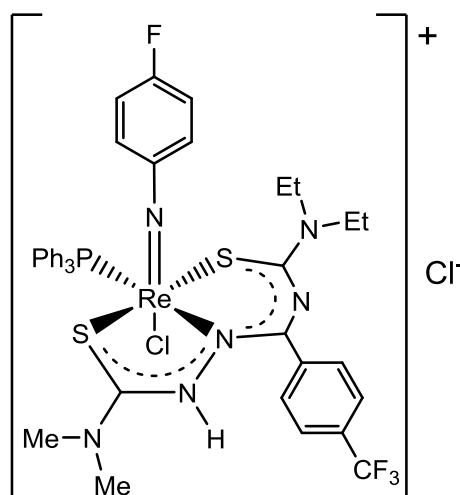


[Re(NPhF)Cl(PPh₃)(HL²)]Cl

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂] (186 mg, 0.2 mmol) und H₂L¹ (68 mg, 0.2 mmol) wurden in 5 ml CH₂Cl₂ für 4 h am Rückfluss erhitzt. Nachdem das LM am Vakuum entfernt wurde, wurde der Rückstand in 0,5 - 1,0 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 6-7 ml *n*-Hexan ein rotbrauner Feststoff ausgefällt. Dieser wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 151 mg, 0.15 mmol, 75 %.

Elementaranalyse: Ber.: N: 8.1 %, C: 46.5 %, H: 3.9 %, S: 6.2 %, Gef.: N: 7.3 %, C: 46.8 %, H: 4.1 %, S: 7.8 %.



¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 7.96 (d, J = 8 Hz, 2H, H_{arom}PhCF₃), 7.77 - 7.82 (m, 6H, H_{arom}PPh₃), 7.58 (d, J = 7.3 Hz, 2H, H_{arom}PhCF₃), 7.39 - 7.41 (m, 9H, H_{arom}PPh₃), 6.63 - 6.69 (m, 4H, H_{arom}NPhF), 4.07 - 4.16 (m, 1H, CH₂), 3.85 - 3.94 (m, 1H, CH₂), 3.69 - 3.80 (m, 2H, CH₂), 3.24 (s, 6H, N-CH₃), 1.36 (t, J = 8.0 Hz, 3H, CH₃), 1.17 (t, J = 8.0 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 176.7 (s, 1C, C=S), 171.4 (s, 1C, C=S), 163 (s, 1C, C=N), 162.3 (d, J = 255 Hz, 1C, C_{arom}NPhF), 150.7 (s, 1C, C_{arom}NPhF), 140.1 (s, 1C, C_{arom}PhCF₃), 134.7 (s, 2C, C_{arom}PhCF₃), 134.5 (d, J = 10 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 132.6 (d, J = 50 Hz, 3C, C_{arom}PPh₃), 130.9 (s, 6C, C_{arom}PPh₃), 130.7 (q, 1C, J = 117 Hz, C_{arom}PhCF₃), 128.4 (d, J = 10 Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 125.2 (d, J = 9 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 124.4 (q, J = 4 Hz, 2C, C_{arom}PhCF₃), 123.9 (q, J = 270 Hz, 1C, CF₃), 116.5 (d, J = 24 Hz, 2C, C_{arom}NPhF), 47.5 (s, 1C, NCH₂), 47.4 (s, 1C, NCH₂), 43.0 (NCH₃), 13.4 (s, 1C, CH₃), 12.8 (s, 1C, CH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -62.6 (s, 3F, CF₃), -104.6 (s, 1F, PhF).

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -4.8 (s).

IR (cm⁻¹): ν = 3058 (w), 2932 (w), 1584 (m), 1514 (m), 1483 (m), 1434 (m), 1408 (m), 1355 (m), 1319 (s), 1251 (w), 1231 (m), 1146 (m), 1121 (s), 1109 (s), 1092 (s), 1062 (s), 1014 (m), 916 (m), 842 (s), 811 (w), 744 (s), 692 (s), 648 (w), 618 (w), 596 (w), 570 (w), 545 (s).

MS (ESI⁺): m/z = 961.1984 [M-HCl]⁺ (ber.: 961.1909).

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer Rhenium- und Technetiumphenylimidokomplexe mit fluorierten organischen Liganden. Zentral ist dabei die Fluorierung des Phenylimidoliganden in *para*-Position. Die Arbeit ist in drei Abschnitte unterteilt.

Im ersten Teil wird die Synthese neuer fluorierter Rhenium(V)- und Technetium(V)-Phenylimidokomplexe mit einzähligen Liganden beschrieben. Die Umsetzung des Rhenium(V)-Oxidokomplexes $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit 4-Fluoroanilin in siedendem Toluol führt zu $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$. Führt man diese Reaktion in Anwesenheit eines Überschusses an Triphenylphosphan durch, so erhält man $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (Abb. 6.1).

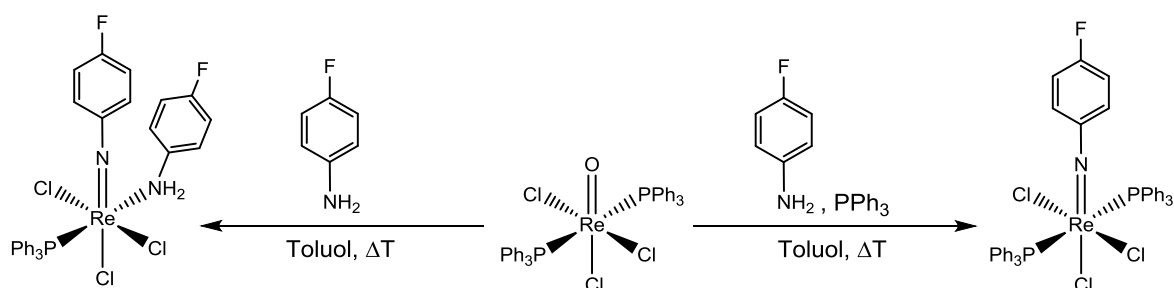


Abb. 6.1: Synthese der Rhenium(V)-Phenylimidokomplexe mit einzähligen Liganden.

Um analoge Technetiumkomplexe zugänglich zu machen, wurde NH_4TcO_4 in siedendem Methanol mit R-PhNHNHAc ($\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3$) und PPh_3 umgesetzt und anschließend konzentrierte wässrige HCl zugegeben. Bei diesen Reaktionen entstehen die Verbindungen $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Tc}(\text{NPhCF}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (Abb. 6.2).

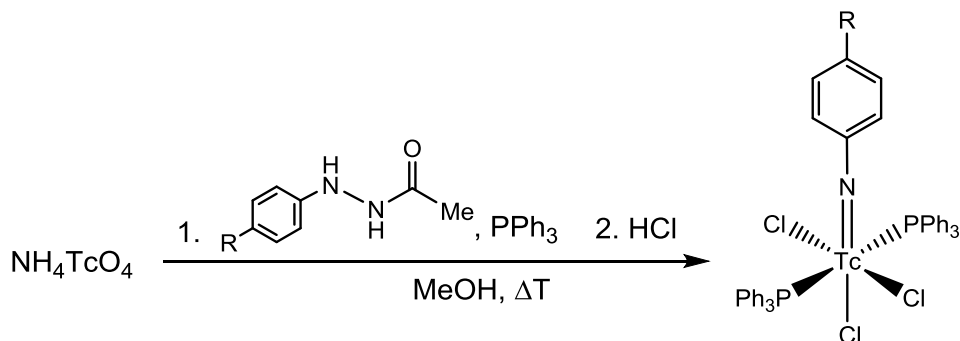


Abb. 6.1: Synthese der Technetium(V)-Phenylimidokomplexe mit einzähligen Liganden.

Die Technetiumkomplexe sind in Lösung instabil gegen Hydrolyse der Tc=N-Bindung. Als Hauptzersetzungsweg wurde die Abspaltung von 4-Fluoro- bzw. 4-Trifluoromethylanilin, die anschließende Reduktion des Technetiumatoms und die Bildung des Technetium(IV)-Komplexes $[\text{TcCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ ermittelt.

$[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht und miteinander verglichen. Beider Verbindungen lassen sich in einem quasireversiblen Eielektronenübergang elektrochemisch oxidieren.

Der zweite Abschnitt behandelt Reaktionen von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit unterschiedlich fluorierten Acetylacetonderivaten (Abb. 6.3). Bei den Reaktionen mit unfluoriertem Acetylaceton (Hacac) sowie Hexafluoroacetylaceton (Hhfac) entstehen die Komplexe $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$. Aus der Umsetzung von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit Trifluoroacetylaceton (Htfac) erhält man das *cis*- und das *trans*-Isomer von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tfac})]$.

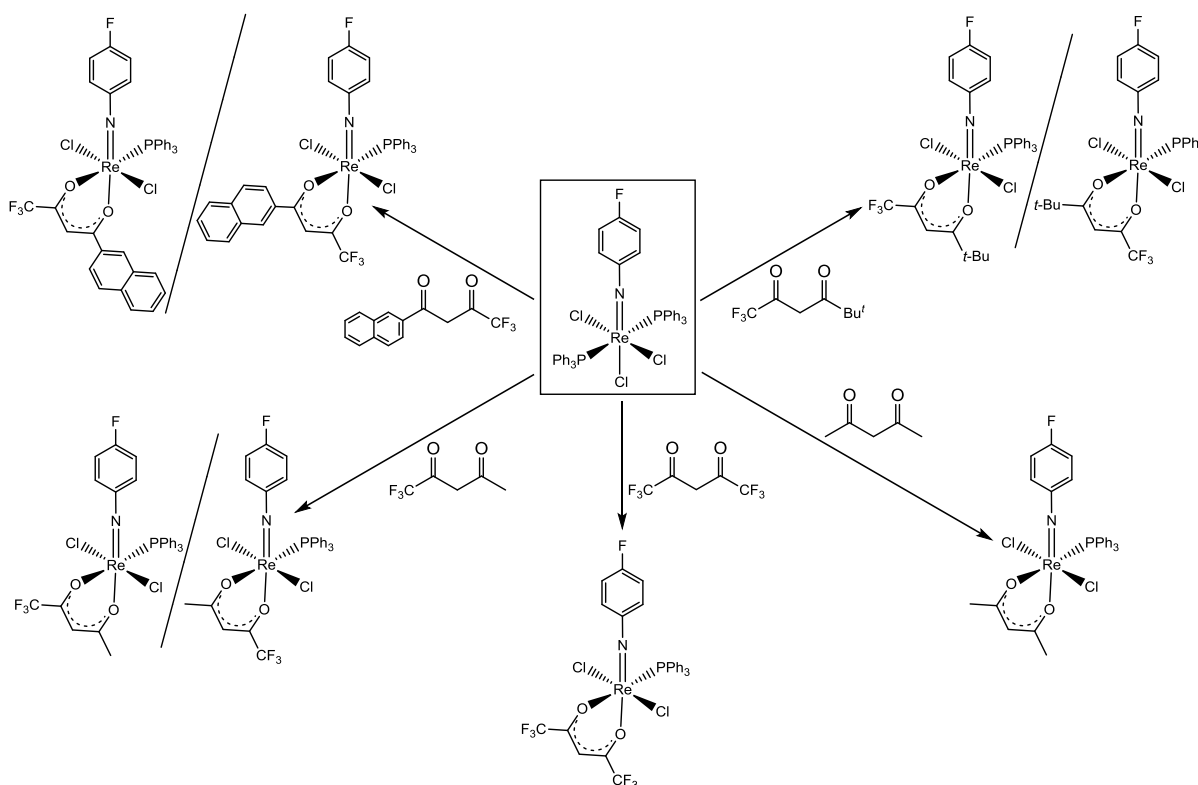


Abb. 6.3: Reaktionen mit Acetylacetonderivaten.

Die Dynamik der Isomerenbildung wurde durch Einführen sterisch anspruchsvollerer Substituenten in den Acetylacetonatoliganden untersucht. Dazu wurden zunächst DFT-Rechnungen durchgeführt, um die Energieunterschiede zwischen den Isomeren für die Reste Methyl, Phenyl, Naphtyl und *tert*-Butyl zu ermitteln. Demnach sind die Energiedifferenzen für $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tfac})]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Phtfac})]$ gering. Für $[\text{Re}(\text{NPhF})-$

$\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Naphthfac})$] und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Bu}^t\text{fac})]$ unterscheiden sich die beiden Isomere in ihren Energien deutlicher. $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ wurde mit HNaphthfac und HBu^tfac umgesetzt und von den Komplexen $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Naphthfac})]$ und $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Bu}^t\text{fac})]$ jeweils das *cis*- und *trans*-Isomer erhalten.

Mit Hexafluoroacetylaceton wurden zudem die Technetium(V)-Phenylimidokomplexe $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ zu den entsprechenden Verbindungen $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ und $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ umgesetzt. Zusätzlich zu den Phenylimidokomplexen wurden die beiden Oxidokomplexe $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_3(\text{hfac})]$ und $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_3(\text{hfac})]$ synthetisiert und mittels NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert.

Im dritten Abschnitt werden Reaktionen mit Benzoylthioharnstoffen ($\text{HR}^1\text{R}^2\text{btu}$) und Thiosemicarbaziden ($\text{H}_2\text{L}^{1a/b}$) beschrieben (Abb. 6.4). Mit Benzoylthioharnstoffen reagiert $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ zu den Produkten $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{R}^1\text{R}^2\text{btu})]$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}, \text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{Me}$). Mit *N,N*-Diethyl-(4-Fluorobenzoyl)thioharnstoff ($\text{Et}_2\text{-}p\text{-F-btu}$) entsteht der analoge Komplex $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{-}p\text{-F-btu})]$. Die Umsetzung von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit den Thiosemicarbazidliganden H_2L^1 führte zu den ionischen Verbindungen $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^1)(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

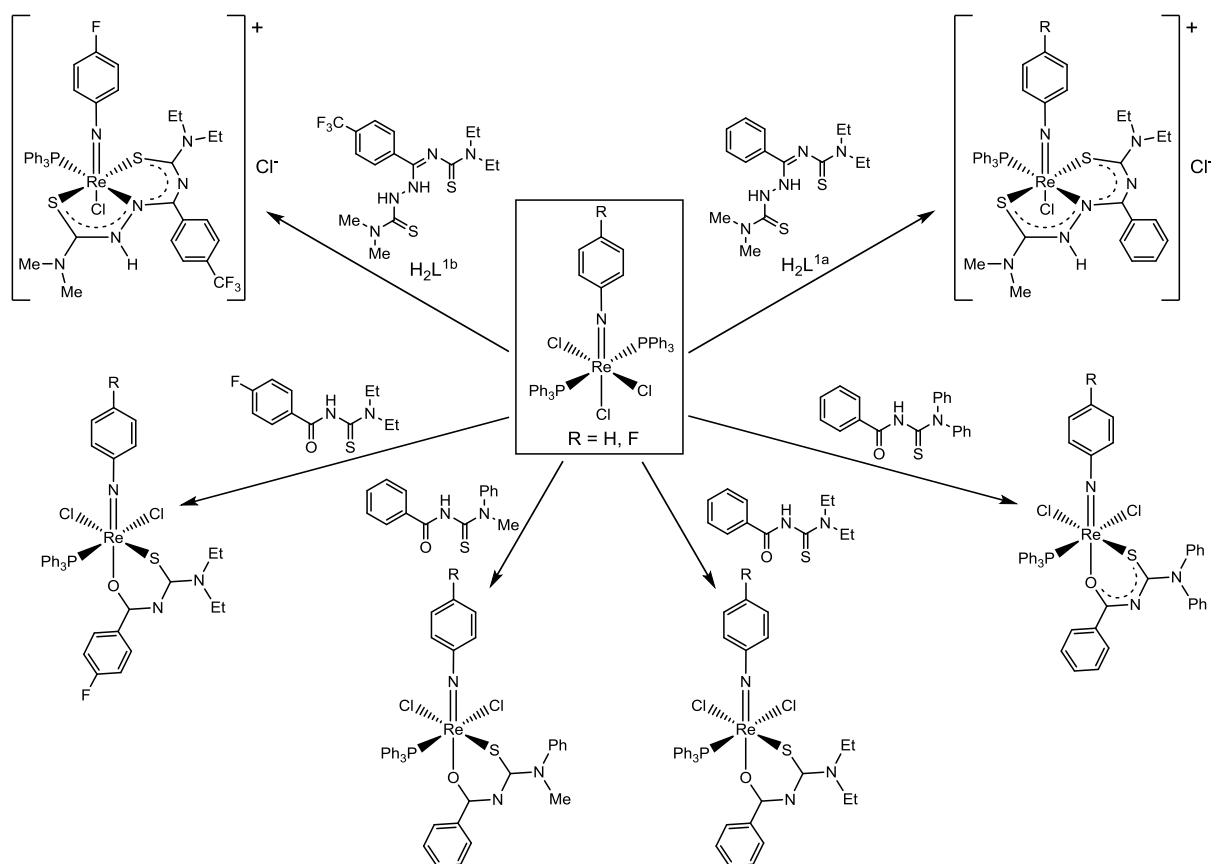


Abb. 6.4: Reaktionen mit Benzoylthioharnstoffen und Thiosemicarbaziden.

Die Komplexe $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{btu})]$, $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(p\text{-F-Et}_2\text{btu})]$, $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1a})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1b})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ und $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{HL}^{1a})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ wurden auf ihre biologische Aktivität gegen Krebszellen sowie *Trypanosoma cruzi* untersucht. Die Benzoylthioharnstoffkomplexe zeigten, im Gegensatz zu den Thiosemicarbazidkomplexen, gegen Krebszellen eine deutliche cytotoxische Aktivität. Gegen *Trypanosoma cruzi* zeigten nur die Thiosemicarbazidkomplexe nennenswerte Aktivitäten.

Summary

The present thesis describes the synthesis and characterization of new phenylimidorhenium(V) and technetium(V) complexes with fluorinated organic ligands. The fluorination of the phenylimido ligand in *para*-position represents a central issue. The thesis is divided into three main parts.

The first part describes the synthesis of new phenylimidorhenium(V) and -technetium(V) complexes with monodentate ligands. The reaction of the oxido complex $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ with 4-fluoroaniline in boiling toluene gives $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$. Addition of an excess of triphenylphosphine to this reaction mixture leads to the formation of $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (Fig. 6.1).

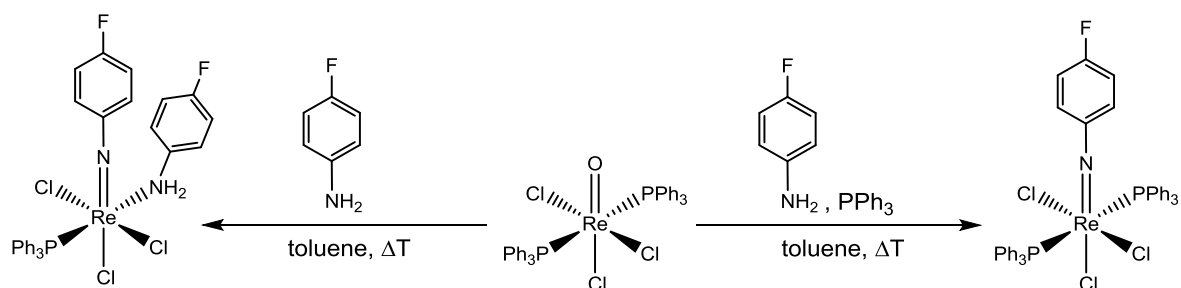


Fig. 6.1: Synthesis of phenylimidorhenium(V) complexes with monodentate ligands.

Reactions of NH_4TcO_4 with R-PhNHNHAc ($\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3$), PPh_3 and HCl in boiling methanol give the corresponding technetium complexes $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{Tc}(\text{NPhCF}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (Fig. 6.2).

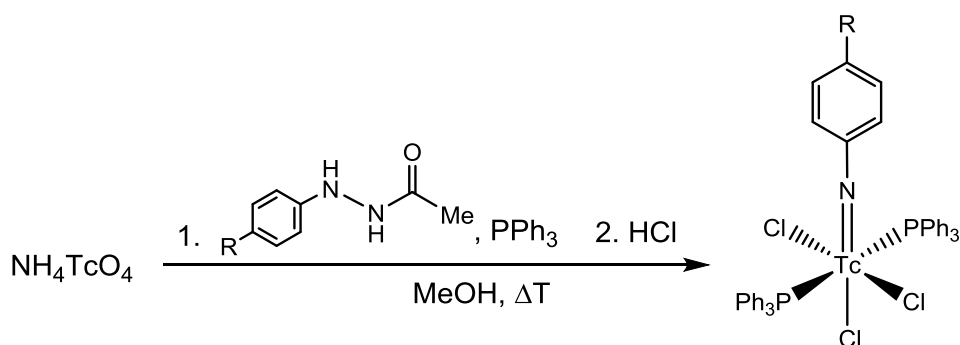


Fig. 6.2: Synthesis of the phenylimidotechnetium(V) complexes with monodentate ligands.

The obtained technetium(V) complexes are unstable in solution. Following the main decomposition pathway, the $\text{Tc}=\text{N}$ -bond gets hydrolyzed and the fluorinated aniline is released. Thus, the technetium(IV) complex $[\text{TcCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ is formed as one of the decomposition products.

The redox behavior of $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ has been investigated using cyclic voltammetry. Both compounds can be oxidized in a quasireversible one-electron transfer.

In the second part of the thesis, reactions of $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ with differently fluorinated acetylacetonate derivatives are discussed (Fig. 6.3). Reactions with non-fluorinated acetylacetonate (Hacac) and hexafluoroacetylacetonate (Hhfac) lead to the complexes $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$ and $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$. The reaction with trifluoroacetylacetonate (Htfac) gives *cis*- and *trans* isomers of $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tfac})]$.

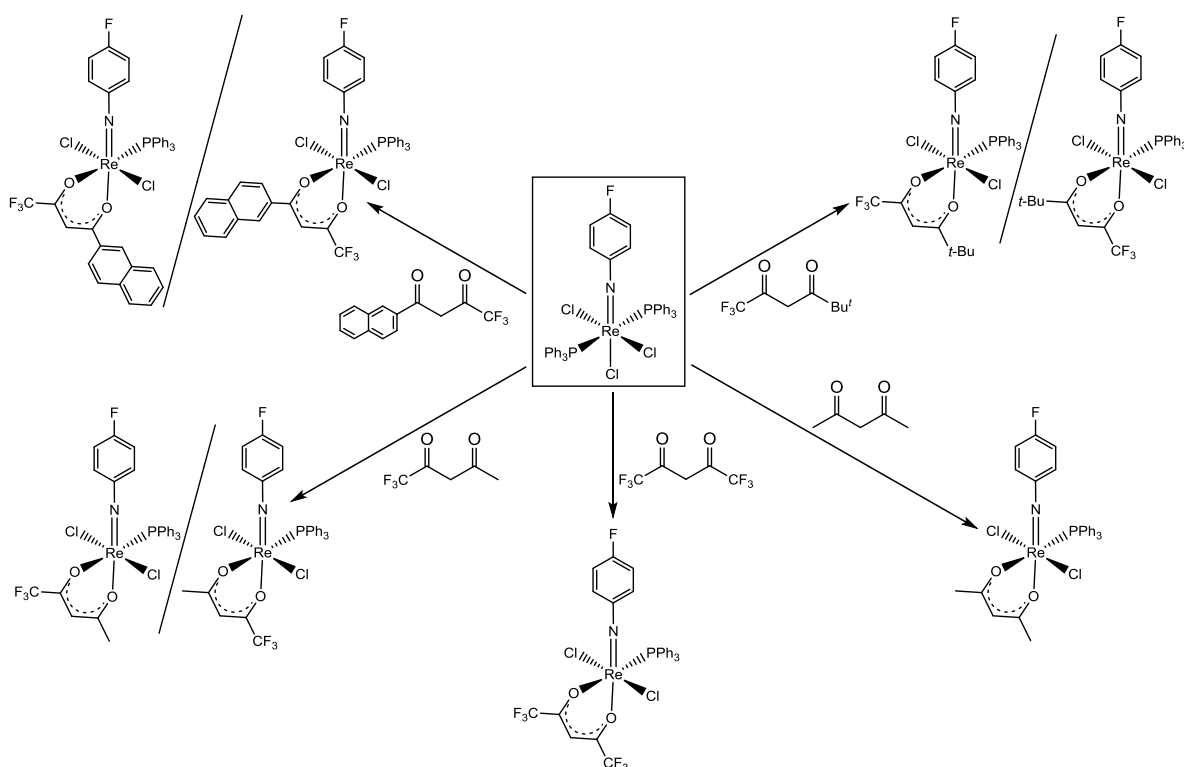


Fig. 6.3: Reactions with acetylacetonate derivatives.

In order to study the dynamics of the formation of these isomers, sterically more demanding groups have been introduced to the acetylacetonate ligands. The increase of the steric bulk of the ligands result in an increase of the energy gap between the two isomers. This has been confirmed using DFT calculations for methyl-, phenyl-, naphthyl- and *tert*-butyl-substituted trifluoroacetylacetonates. For $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tfac})]$ and $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Phtfac})]$ the isomers are very similar in energy, whereas the energy difference increases when naphthyl and *tert*-butyl groups are used. Hence, reactions of $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ with HNaphttfac and HtBu'tfac have been performed, giving the corresponding isomers of $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Naphttfac})]$ and $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tBu'tfac})]$ with the corresponding *trans*-isomers being the preferred ones.

Additionally, reactions of the phenylimidotechnetium(V) complexes $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ with hexafluoroacetylacetone have been done. They give the corresponding compounds $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$ and $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$.

The third part of the thesis describes reactions with benzoylthioureas ($\text{HR}^1\text{R}^2\text{btu}$) and thiosemicarbazides ($\text{H}_2\text{L}^{1a/b}$) (Fig 6.4). $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ reacts with benzoylthioureas forming products of the general composition $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{R}^1\text{R}^2\text{btu})]$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$, Ph ; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$). With *N,N*-diethyl-(4-fluorobenzoyl)thiourea ($\text{Et}_2\text{-}p\text{-F-btu}$), the analogous complex $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{-}p\text{-F-btu})]$ is formed. Reactions of $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ with the thiosemicarbazide ligands $\text{H}_2\text{L}^{1a/b}$ lead to ionic compounds of the composition $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1a/b})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

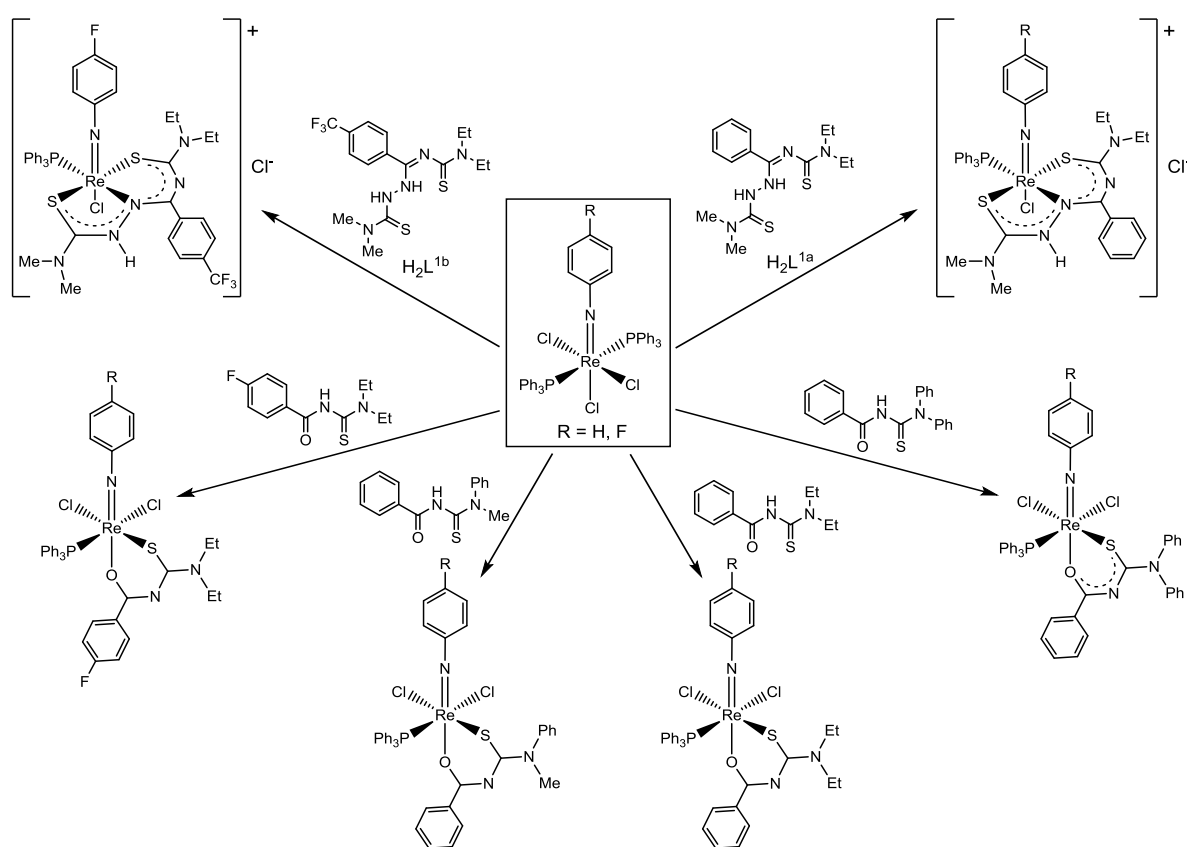


Fig. 6.4: Reactions with benzoylthioureas and thiosemicarbazides.

The five complexes $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{btu})]$, $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{-}p\text{-F-btu})]$, $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1a})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{HL}^{1b})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ and $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{HL}^{1a})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ have been tested for their biological activities against cancer cells and *Trypanosoma cruzi*. The complexes with benzoylthioureas show, in contrast to those with the thiosemicarbazide ligands, reasonable activities against cancer cells. Against *Trypanosoma cruzi*, only the thiosemicarbazide complexes are active.

7 Literatur

- [1] S. S. Jurisson, J. D. Lydon, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2205.
- [2] S. Liu, D. S. Edwards, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2235.
- [3] W. A. Volkert, T. J. Hoffman, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2269.
- [4] P. A. Schubiger, R. Alberto, A. Smith, *Bioconjugate Chem.* **1996**, *7*, 165.
- [5] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York **1988**.
- [6] K. D. Karlin (Ed.), *Progress in Inorganic Chemistry: Vol. 42*, J. Wiley, New York **1994**.
- [7] B. L. Haymore, E. A. Maatta, R. A. D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2063.
- [8] J. Chatt, G. A. Rowe, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1012.
- [9] G. La Monica, S. Cenini, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *29*, 183.
- [10] G. V. Goeden, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 157.
- [11] E. Forsellini, U. Casellato, R. Graziani, M. C. Carletti, L. Magon, *Acta Cryst. C* **1984**, *40*, 1795.
- [12] U. Wittern, *Dissertation*, Tübingen **1994**.
- [13] G. R. Clark, A. J. Nielson, C. E. F. Rickard, *Polyhedron* **1988**, *7*, 117.
- [14] M. Bakir, S. Paulson, P. Goodson, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1127.
- [15] R. Hübener, U. Abram, J. Strähle, *Acta Cryst. C* **1995**, *51*, 1284.
- [16] M. A. Masood, B. P. Sullivan, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5425.
- [17] F. Refosco, C. Bolzati, F. Tisato, G. Bandoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 923.
- [18] M. Porchia, F. Tisato, F. Refosco, C. Bolzati, M. Cavazza-Ceccato, G. Bandoli, A. Dolmella, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4766.
- [19] M. Bakir, J. A. M. McKenzie, B. P. Sullivan, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *254*, 9.
- [20] N. H. Huy, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1560.
- [21] B. Kuhn, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2982.
- [22] H. Braband, D. Przyrembel, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 779.
- [23] T. Nicholson, A. Davison, A. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 51.
- [24] J. C. Bryan, A. K. Burrell, M. M. Miller, W. H. Smith, C. J. Burns, A. P. Sattelberger, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1769.
- [25] A. K. Burrell, J. C. Bryan, *Organometallics* **1992**, *11*, 3501.
- [26] A. K. Burrell, J. C. Bryan, *Organometallics* **1993**, *12*, 2426.

- [27] A. K. Burrell, J. C. Bryan, G. J. Kubas, *Organometallics* **1994**, *13*, 1067.
- [28] A. K. Burrell, J. C. Bryan, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 85.
- [29] M. T. Benson, J. C. Bryan, A. K. Burrell, T. R. Cundari, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2348.
- [30] T. Nicholson, A. Davison, J. A. Zubieta, Q. Chen, A. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *230*, 205.
- [31] B. Kuhn, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *637*, 242.
- [32] U. Wittern, J. Strähle, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1338.
- [33] A.-M. Lebuis, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 441.
- [34] S. M. Balasekaran, J. Spandl, A. Hagenbach, K. Köhler, M. Drees, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5117.
- [35] S. M. Balasekaran, A. Hagenbach, M. Drees, U. Abram, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13544.
- [36] Cambridge Structural Database, Crystallographic Data Centre, Cambridge **2017**.
- [37] D. E. Grove, N. P. Johnson, C. J. L. Lock, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 490.
- [38] I. D. Brown, C. J. L. Lock, C. Wan, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 2073.
- [39] C. J. L. Lock, C. Wan, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1548.
- [40] I. D. Brown, C. J. L. Lock, C. Wan, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1704.
- [41] M. Sagnou, C. Tsoukalas, C. Triantis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, I. Pirmettis, M. Pelecanou, M. Papadopoulos, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1649.
- [42] P. D. Benny, G. A. Fugate, T. Ganguly, B. Twamley, D.-K. Bučar, L. R. MacGillivray, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *365*, 356.
- [43] A.-L. Manicum, H. G. Visser, I. Engelbrecht, A. Roodt, *Z. Kristallogr., New Cryst. Struct.* **2015**, *230*, 150.
- [44] C. Triantis, T. Tsotakos, C. Tsoukalas, M. Sagnou, C. Raptopoulou, A. Terzis, V. Psycharis, M. Pelecanou, I. Pirmettis, M. Papadopoulos, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12995.
- [45] B. Das, S. Sarkar, A. Patra, M. G. B. Drew, P. Chattopadhyay, *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 1689.
- [46] A. Paulo, Â. Domingos, I. Santos, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1798.
- [47] S. Sawusch, U. Schilde, *Z. Kristallogr., New Cryst. Struct.* **1999**, *214*, 81.
- [48] D. V. Drobot, M. A. Kurykin, A. I. Irtegov, V. N. Khrustalev, M. I. Buzin, L. V. Gumileva, *Russ. J. Coord. Chem.* **2012**, *38*, 200.
- [49] H. G. Visser, A. Roodt, A.-L. Volmink, G. Kemp, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, m1631.

- [50] A.-L. Manicum, M. Schutte-Smith, G. Kemp, H. G. Visser, *Polyhedron* **2015**, *85*, 190.
- [51] A.-L. Manicum, M. Schutte-Smith, H. G. Visser, C. Pretorius, A. Roodt, *Z. Kristallogr., New Cryst. Struct.* **2016**, *231*, 8.
- [52] G. Bandoli, D. A. Clemente, U. Mazzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1837.
- [53] U. Mazzi, E. Roncari, G. Bandoli, L. Magon, *Transition Met. Chem.* **1979**, *4*, 151.
- [54] K. Hashimoto, C. Kabuto, T. Omori, K. Yoshihara, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 1379.
- [55] D. S. Brown, J. L. Newman, J. R. Thornback, R. M. Pearlstein, A. Davison, A. Lawson, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *150*, 193.
- [56] Y.-H. Lai, Y.-L. Chen, Y. Chi, C.-S. Liu, A. J. Carty, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1999.
- [57] H. Sato, H. Uno, H. Nakano, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1332.
- [58] S. I. Dorovskikh, A. V. Alexeyev, N. V. Kuratieva, T. V. Basova, V. G. Kiselev, L. A. Sheludyakova, Y. V. Shubin, N. B. Morozova, I. K. Igumenov, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *741-742*, 122.
- [59] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [60] D. Feller, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571.
- [61] I. B. Douglass, F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 719.
- [62] L. Beyer, E. Hoyer, H. Hartman, J. Liebscher, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 81.
- [63] J. R. Dilworth, J. S. Lewis, J. R. Miller, Y. Zheng, *Polyhedron* **1993**, *12*, 221.
- [64] H. H. Nguyen, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5310.
- [65] A. Mohamadou, I. Déchamps-Olivier, J.-P. Barbier, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1363.
- [66] R. del Campo, J. J. Criado, R. Gheorghe, F. J. González, M. R. Hermosa, F. Sanz, J. L. Manzano, E. Monte, E. Rodríguez-Fernández, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 1307.
- [67] K. R. Koch, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216-217*, 473.
- [68] L. Beyer, E. Hoyer, H. Hennig, R. Kirmse, H. Hartmann, J. Liebscher, *J. Prakt. Chem.* **1975**, *317*, 829.
- [69] G. Fitzl, L. Beyer, J. Sieler, R. Richter, J. Kaiser, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *433*, 237.
- [70] A. Irving, K. R. Koch, M. Matoetoe, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 193.
- [71] U. Schröder, R. Richter, L. Beyer, J. Angulo-Cornejo, M. Lino-Pacheco, A. Guillen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1051.

- [72] R. del Campo, J. J. Criado, E. García, M. R. Hermosa, A. Jiménez-Sánchez, J. L. Manzano, E. Monte, E. Rodríguez-Fernández, F. Sanz, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *89*, 74.
- [73] E. Kleinpeter, L. Beyer, *J. Prakt. Chem.* **1975**, *317*, 938.
- [74] L. Beyer, S. Behrendt, E. Kleinpeter, R. Borsdorf, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 282.
- [75] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.
- [76] F. Salsi, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, FU Berlin **2016**.
- [77] L. Beyer, R. Widera, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1881.
- [78] R. Richter, U. Schröder, M. Kampf, J. Hartung, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1021.
- [79] E. Guillon, I. Déchamps-Olivier, A. Mohamadou, J.-P. Barbier, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *268*, 13.
- [80] L. Beyer, R. Hartung, R. Widera, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 405.
- [81] J. Sieler, R. Richter, L. Beyer, O. Lindqvist, L. Andersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *515*, 41.
- [82] U. Abram, S. Abram, R. Alberto, R. Schibli, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *248*, 193.
- [83] U. Abram, B. Schmidt-Brücken, S. Ritter, *Polyhedron* **1999**, *18*, 831.
- [84] U. Abram, R. Hübener, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 231.
- [85] H. H. Nguyen, P. I. d. S. Maia, V. M. Deflon, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 25.
- [86] P. I. d. S. Maia, H. H. Nguyen, D. Ponader, A. Hagenbach, S. Bergemann, R. Gust, V. M. Deflon, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1604.
- [87] H. H. Nguyen, J. J. Jegathesh, P. I. d. S. Maia, V. M. Deflon, R. Gust, S. Bergemann, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9356.
- [88] P. I. d. S. Maia, H. H. Nguyen, A. Hagenbach, S. Bergemann, R. Gust, V. M. Deflon, U. Abram, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5111.
- [89] A. S. Dobek, D. L. Klayman, E. T. Dickson, J. P. Scovill, C. N. Oster, *Arzneimittelforschung* **1983**, *33*, 1583.
- [90] C. Shipman, S. H. Smith, J. C. Drach, D. L. Klayman, *Antivir. Res.* **1986**, *6*, 197.
- [91] D. L. Klayman, J. P. Scovill, C. J. Mason, J. Bartosevich, *Arzneimittelforschung* **1983**, *33*, 909.

- [92] D. L. Klayman, J. P. Scovill, J. F. Bartosevich, C. J. Mason, *J. Med. Chem.* **1979**, *22*, 1367.
- [93] D. L. Klayman, J. P. Scovill, J. F. Bartosevich, J. Bruce, *J. Med. Chem.* **1983**, *26*, 35.
- [94] J. P. Scovill, D. L. Klayman, C. Lambros, G. E. Childs, J. D. Notsch, *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 87.
- [95] S. Miertus, P. Filipovic, *Eur. J. Med. Chem.* **1982**, *17*, 145.
- [96] L. A. Saryan, K. Mailer, C. Krishnamurti, W. Antholine, D. H. Petering, *Biochem. Pharmacol.* **1981**, *30*, 1595.
- [97] P. I. d. S. Maia, Z. A. Carneiro, C. D. Lopes, C. G. Oliveira, J. S. Silva, S. de Albuquerque, A. Hagenbach, R. Gust, V. M. Deflon, U. Abram, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2559.
- [98] H. H. Nguyen, *Dissertation*, FU Berlin **2012**.
- [99] F. Salsi, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, FU Berlin **2017**.
- [100] E. Chatelain, *J. Biomol. Screen.* **2015**, *20*, 22.
- [101] Z. A. Carneiro, P. I. d. S. Maia, R. Sesti-Costa, C. D. Lopes, T. A. Pereira, C. M. Milanezi, M. A. P. da Silva, R. F. V. Lopez, J. S. Silva, V. M. Deflon, *PLOS Neglect. Trop. D.* **2014**, *8*, e2847.
- [102] R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, P. A. Schubiger, W. A. Herrmann, G. Artus, U. Abram, T. A. Kaden, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 119.
- [103] U. Abram, M. Braun, S. Abram, R. Kirmse, A. Voigt, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* **1998**, *2*, 231.
- [104] N. P. Johnson, C. J. L. Lock, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1054.
- [105] J. Yao, R. Feng, C. Lin, Z. Liu, Y. Zhang, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 5469.
- [106] H. Hartmann, L. Beyer, E. Hoyer, *J. Prakt. Chem.* **1978**, *320*, 647.
- [107] M. Kretschmar, *CHECKHKL*, Universität Tübingen **1998**.
- [108] G. M. Sheldrick, *SHELXS 86, 97, 2014*, Universität Göttingen **1986, 1997, 2014**.
- [109] G. M. Sheldrick, *SHELXL 97, 2014*, Universität Göttingen **1997, 2014**.
- [110] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J.

Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09*, Wallingford **2013**.

[111] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.

[112] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

[113] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

[114] A. Monks, D. Scudiero, P. Skehan, R. Shoemaker, K. Paull, D. Vistica, C. Hose, J. Langley, P. Cronise, A. Vaigro-Wolff, M. Gray-Goodrich, H. Campbell, J. Mayo, M. Boyd, *J. Natl. Cancer Inst.* **1991**, *83*, 757.

8 Kristallographischer Anhang

[Tc(NPh)Cl₂(PPh₃)(hfac)]

Tab. 8.1: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NPh)Cl₂(PPh₃)(hfac)].

| | | |
|------------------------------------|--|---------------------------|
| Summenformel | C ₂₉ H ₂₁ NO ₂ PCl ₂ F ₆ Tc | |
| Molare Masse | 729.34 g/mol | |
| Messtemperatur | 100(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 10.416(5) Å | $\alpha = 87.64(2)^\circ$ |
| | b = 11.455(5) Å | $\beta = 74.06(2)^\circ$ |
| | c = 13.917(7) Å | $\gamma = 63.70(2)^\circ$ |
| Volumen | 1425(2) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.700 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.818 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 728 | |
| Kristallgröße | 0.14 x 0.12 x 0.12 mm ³ | |
| Thetabereich | 2.25 to 27.26° | |
| Indizes | -13<=h<=13, -14<=k<=14, -17<=l<=17 | |
| Gemessene Reflexe | 43340 | |
| Unabhängige Reflexe | 6334 [R(int) = 0.0287] | |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.24° | 99.9 % | |
| Absorptionskorrektur | Multiscan | |
| Max. und min. Transmission | 0.7455 and 0.6960 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe / Restraints / Parameter | 6334 / 0 / 379 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.088 | |
| R1/ wR2 [I > 2sigma(I)] | R1 = 0.0215, wR2 = 0.0487 | |
| R1/ wR2 (alle Reflexe) | R1 = 0.0267, wR2 = 0.0507 | |
| Restelektronendichte | 0.422 und -0.518 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | Bruker D8 Venture | |

Tab. 8.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| Tc(1) | 7677(1) | 8198(1) | 6789(1) | 10(1) |
| N(1) | 7097(2) | 7062(1) | 6643(1) | 11(1) |
| C(11) | 6426(2) | 6267(2) | 6619(1) | 12(1) |
| C(12) | 5266(2) | 6332(2) | 7444(1) | 16(1) |
| C(13) | 4564(2) | 5564(2) | 7380(1) | 19(1) |
| C(14) | 5021(2) | 4747(2) | 6516(2) | 19(1) |
| C(15) | 6182(2) | 4685(2) | 5709(1) | 17(1) |
| C(16) | 6903(2) | 5438(2) | 5750(1) | 14(1) |
| P(1) | 8758(1) | 6966(1) | 8065(1) | 10(1) |
| C(21) | 7382(2) | 6749(2) | 9085(1) | 13(1) |
| C(22) | 7491(2) | 5507(2) | 9285(1) | 15(1) |
| C(23) | 6395(2) | 5384(2) | 10053(1) | 19(1) |
| C(24) | 5191(2) | 6489(2) | 10620(1) | 20(1) |
| C(25) | 5080(2) | 7728(2) | 10429(1) | 19(1) |
| C(26) | 6176(2) | 7856(2) | 9669(1) | 16(1) |
| C(31) | 9651(2) | 7664(2) | 8656(1) | 14(1) |
| C(32) | 10705(2) | 8021(2) | 8051(1) | 15(1) |
| C(33) | 11500(2) | 8443(2) | 8483(2) | 19(1) |
| C(34) | 11268(2) | 8489(2) | 9511(2) | 22(1) |
| C(35) | 10223(2) | 8136(2) | 10113(2) | 23(1) |
| C(36) | 9404(2) | 7731(2) | 9693(1) | 19(1) |
| C(41) | 10228(2) | 5293(2) | 7637(1) | 11(1) |
| C(42) | 11271(2) | 4678(2) | 8175(1) | 14(1) |
| C(43) | 12323(2) | 3373(2) | 7912(1) | 16(1) |
| C(44) | 12350(2) | 2666(2) | 7114(1) | 16(1) |
| C(45) | 11322(2) | 3274(2) | 6574(1) | 15(1) |
| C(46) | 10271(2) | 4585(2) | 6828(1) | 14(1) |
| O(1) | 6973(1) | 9414(1) | 5685(1) | 13(1) |
| O(2) | 8261(1) | 9614(1) | 7172(1) | 13(1) |
| C(1) | 6342(2) | 11120(2) | 4650(1) | 13(1) |
| C(2) | 7064(2) | 10453(2) | 5473(1) | 11(1) |
| C(3) | 7660(2) | 11089(2) | 5924(1) | 14(1) |
| C(4) | 8185(2) | 10627(2) | 6738(1) | 11(1) |
| C(5) | 8810(2) | 11381(2) | 7195(1) | 15(1) |

| | | | | |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| F(1) | 6929(1) | 11881(1) | 4164(1) | 24(1) |
| F(2) | 6485(1) | 10261(1) | 3974(1) | 25(1) |
| F(3) | 4887(1) | 11883(1) | 5053(1) | 30(1) |
| F(4) | 8326(1) | 12622(1) | 6968(1) | 25(1) |
| F(5) | 8419(1) | 11409(1) | 8191(1) | 24(1) |
| F(6) | 10301(1) | 10801(1) | 6876(1) | 25(1) |
| Cl(1) | 5268(1) | 9677(1) | 7864(1) | 18(1) |
| Cl(2) | 10090(1) | 7313(1) | 5619(1) | 16(1) |

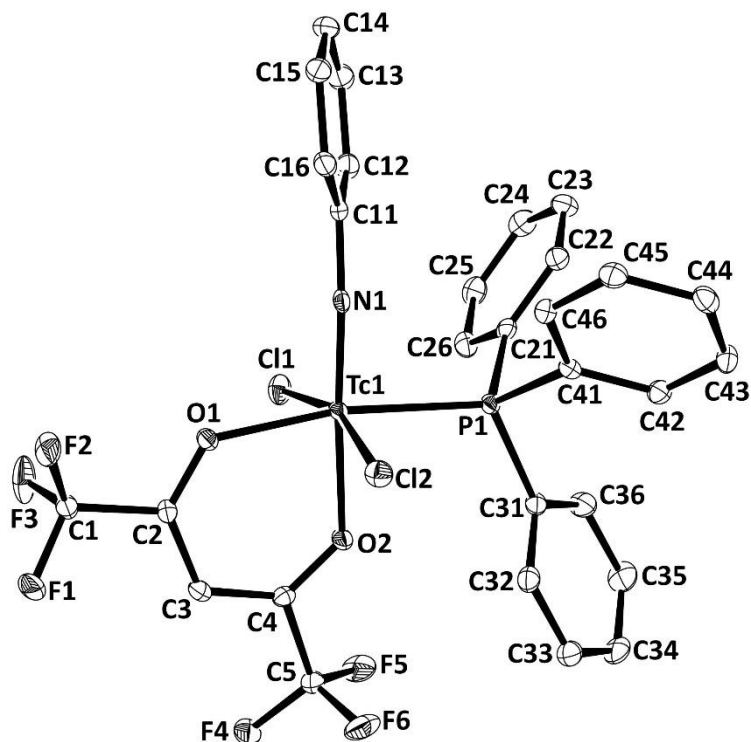


Abb. 8.1: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

[Tc(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)]Tab. 8.3: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)].

| | | |
|------------------------------------|--|---------------|
| Summenformel | C ₂₉ H ₂₀ NO ₂ PCl ₂ F ₇ Tc | |
| Molare Masse | 747.33 g/mol | |
| Messtemperatur | 100(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | Monoklin | |
| Raumgruppe | P 2 ₁ /n | |
| Elementarzelle | a = 12.339(2) Å | α = 90° |
| | b = 16.699(3) Å | β = 99.46(1)° |
| | c = 14.095(2) Å | γ = 90° |
| Volumen | 2864(1) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.733 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.821 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1488 | |
| Kristallgröße | 0.25 x 0.24 x 0.05 mm ³ | |
| Thetabereich | 2.37 to 27.17° | |
| Indizes | -15<=h<=15, -21<=k<=21, -17<=l<=18 | |
| Gemessene Reflexe | 76198 | |
| Unabhängige Reflexe | 6328 [R(int) = 0.0359] | |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.24° | 99.9 % | |
| Absorptionskorrektur | Multiscan | |
| Max. und min. Transmission | 0.7455 and 0.6722 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe / Restraints / Parameter | 6328 / 0 / 388 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.072 | |
| R1/ wR2 [I > 2sigma(I)] | R1 = 0.0196, wR2 = 0.0531 | |
| R1/ wR2 (alle Reflexe) | R1 = 0.0243, wR2 = 0.0553 | |
| Restelektronendichte | 0.327 und -0.547 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | Bruker D8 Venture | |

Tab. 8.4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})]$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| Tc(1) | 6517(1) | 7789(1) | 5616(1) | 7(1) |
| N(1) | 6290(1) | 8426(1) | 6501(1) | 10(1) |
| F(1) | 5649(1) | 10451(1) | 9379(1) | 36(1) |
| C(11) | 6117(1) | 8932(1) | 7230(1) | 11(1) |
| C(12) | 5796(1) | 9724(1) | 7003(1) | 14(1) |
| C(13) | 5639(1) | 10238(1) | 7737(1) | 19(1) |
| C(14) | 5798(1) | 9948(1) | 8665(1) | 20(1) |
| C(15) | 6104(1) | 9168(1) | 8906(1) | 19(1) |
| C(16) | 6266(1) | 8649(1) | 8181(1) | 15(1) |
| P(1) | 4624(1) | 7335(1) | 5469(1) | 7(1) |
| C(21) | 4148(1) | 6906(1) | 6519(1) | 10(1) |
| C(22) | 3024(1) | 6906(1) | 6558(1) | 16(1) |
| C(23) | 2633(1) | 6551(1) | 7325(1) | 18(1) |
| C(24) | 3360(1) | 6182(1) | 8051(1) | 16(1) |
| C(25) | 4472(1) | 6171(1) | 8009(1) | 19(1) |
| C(26) | 4870(1) | 6538(1) | 7249(1) | 16(1) |
| C(31) | 3686(1) | 8175(1) | 5175(1) | 9(1) |
| C(32) | 3143(1) | 8340(1) | 4248(1) | 12(1) |
| C(33) | 2499(1) | 9024(1) | 4074(1) | 16(1) |
| C(34) | 2394(1) | 9550(1) | 4813(1) | 17(1) |
| C(35) | 2918(1) | 9382(1) | 5739(1) | 16(1) |
| C(36) | 3555(1) | 8699(1) | 5920(1) | 12(1) |
| C(41) | 4295(1) | 6582(1) | 4536(1) | 10(1) |
| C(42) | 3984(1) | 5815(1) | 4778(1) | 13(1) |
| C(43) | 3750(1) | 5229(1) | 4075(1) | 17(1) |
| C(44) | 3816(1) | 5411(1) | 3125(1) | 19(1) |
| C(45) | 4131(1) | 6169(1) | 2877(1) | 17(1) |
| C(46) | 4389(1) | 6753(1) | 3578(1) | 13(1) |
| O(1) | 8146(1) | 8096(1) | 5513(1) | 12(1) |
| O(2) | 6710(1) | 6929(1) | 4560(1) | 11(1) |
| C(1) | 7394(1) | 6059(1) | 3503(1) | 14(1) |
| C(2) | 7578(1) | 6733(1) | 4246(1) | 10(1) |
| C(3) | 8619(1) | 7057(1) | 4489(1) | 13(1) |
| C(4) | 8821(1) | 7704(1) | 5117(1) | 11(1) |

| | | | | |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| C(5) | 10010(1) | 7987(1) | 5420(1) | 18(1) |
| F(2) | 10078(1) | 8780(1) | 5469(1) | 26(1) |
| F(3) | 10681(1) | 7734(1) | 4828(1) | 25(1) |
| F(4) | 10406(1) | 7698(1) | 6297(1) | 30(1) |
| F(5) | 6786(1) | 6318(1) | 2689(1) | 29(1) |
| F(6) | 6868(1) | 5450(1) | 3817(1) | 35(1) |
| F(7) | 8331(1) | 5782(1) | 3268(1) | 25(1) |
| Cl(1) | 7434(1) | 6775(1) | 6656(1) | 13(1) |
| Cl(2) | 5953(1) | 8631(1) | 4263(1) | 13(1) |

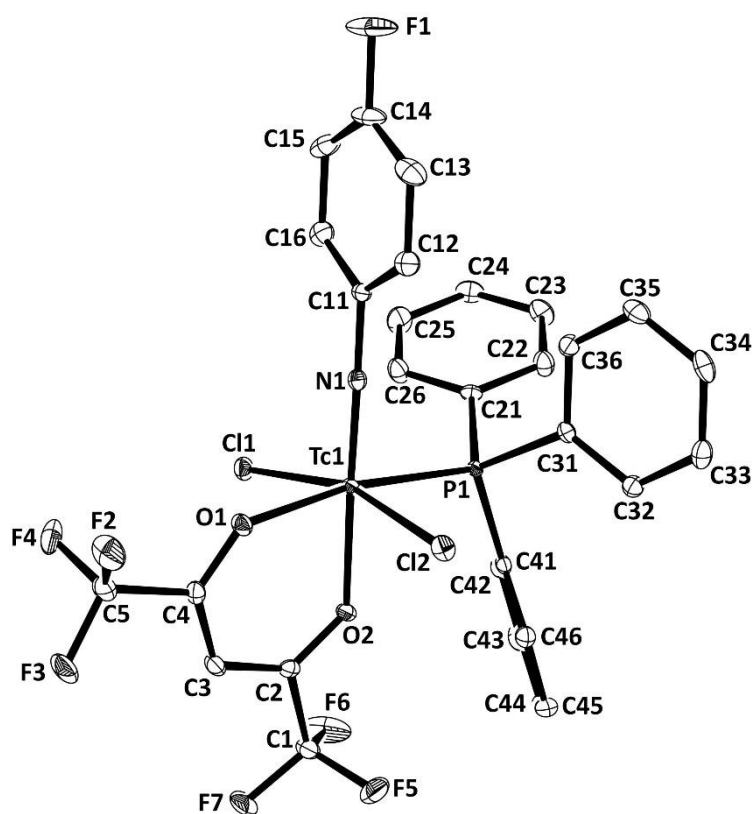


Abb. 8.2: Ellipsoiddarstellung von [Tc(NPh)Cl₂(PPh₃)(hfac)]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

[Re(NPhF)(NH₂PhF)Cl₃(PPh₃)] · CH₂Cl₂Tab. 8.5: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NPhF)(NH₂PhF)Cl₃(PPh₃)] · CH₂Cl₂.

| | | |
|------------------------------------|---|---------------|
| Summenformel | C ₃₁ H ₂₇ N ₂ PCl ₅ F ₂ Re | |
| Molare Masse | 859.96 g/mol | |
| Messtemperatur | 100(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | Monoklin | |
| Raumgruppe | P 2 ₁ /c | |
| Elementarzelle | a = 13.291(1) Å | α = 90° |
| | b = 24.387(2) Å | β = 94.68(1)° |
| | c = 9.974(1) Å | γ = 90° |
| Volumen | 3222(1) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.773 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 4.272 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1680 | |
| Kristallgröße | 0.4 x 0.2 x 0.2 mm ³ | |
| Thetabereich | 2.27 to 27.16° | |
| Indizes | -17<=h<=17, -30<=k<=31, -12<=l<=11 | |
| Gemessene Reflexe | 34040 | |
| Unabhängige Reflexe | 7136 [R(int) = 0.0220] | |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.24° | 99.9 % | |
| Absorptionskorrektur | Multiscan | |
| Max. und min. Transmission | 0.7455 and 0.5113 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe / Restraints / Parameter | 7136 / 0 / 387 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.135 | |
| R1/ wR2 [I > 2sigma(I)] | R1 = 0.0171, wR2 = 0.0372 | |
| R1/ wR2 (alle Reflexe) | R1 = 0.0194, wR2 = 0.0379 | |
| Restelektronendichte | 0.459 und -0.675 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | Bruker Venture D8 | |

Tab. 8.6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| Re(1) | 3657(1) | 4337(1) | 8123(1) | 8(1) |
| N(1) | 3985(1) | 3948(1) | 6797(2) | 11(1) |
| F(1) | 4890(1) | 2786(1) | 2384(1) | 32(1) |
| C(1) | 4244(2) | 3644(1) | 5710(2) | 11(1) |
| C(2) | 4958(2) | 3852(1) | 4890(2) | 15(1) |
| C(3) | 5182(2) | 3555(1) | 3770(2) | 19(1) |
| C(4) | 4686(2) | 3067(1) | 3502(2) | 19(1) |
| C(5) | 3994(2) | 2846(1) | 4309(2) | 20(1) |
| C(6) | 3771(2) | 3141(1) | 5431(2) | 17(1) |
| P(1) | 2111(1) | 4674(1) | 6928(1) | 9(1) |
| C(21) | 1997(2) | 5416(1) | 6629(2) | 12(1) |
| C(22) | 2309(2) | 5795(1) | 7631(2) | 16(1) |
| C(23) | 2148(2) | 6353(1) | 7423(2) | 20(1) |
| C(24) | 1678(2) | 6541(1) | 6214(2) | 20(1) |
| C(25) | 1372(2) | 6170(1) | 5220(2) | 17(1) |
| C(26) | 1524(2) | 5609(1) | 5419(2) | 15(1) |
| C(31) | 934(2) | 4502(1) | 7649(2) | 12(1) |
| C(32) | 245(2) | 4905(1) | 7961(2) | 17(1) |
| C(33) | -635(2) | 4758(1) | 8546(2) | 23(1) |
| C(34) | -835(2) | 4214(1) | 8802(2) | 24(1) |
| C(35) | -164(2) | 3810(1) | 8468(2) | 24(1) |
| C(36) | 724(2) | 3953(1) | 7907(2) | 18(1) |
| C(41) | 2011(2) | 4399(1) | 5226(2) | 12(1) |
| C(42) | 1225(2) | 4062(1) | 4714(2) | 17(1) |
| C(43) | 1211(2) | 3861(1) | 3411(2) | 23(1) |
| C(44) | 1982(2) | 3993(1) | 2614(2) | 22(1) |
| C(45) | 2766(2) | 4328(1) | 3113(2) | 19(1) |
| C(46) | 2782(2) | 4531(1) | 4408(2) | 15(1) |
| N(2) | 5008(1) | 4168(1) | 9512(2) | 13(1) |
| F(2) | 7717(1) | 2728(1) | 7459(2) | 43(1) |
| C(11) | 5743(2) | 3792(1) | 9025(2) | 13(1) |
| C(12) | 6298(2) | 3959(1) | 7978(2) | 15(1) |
| C(13) | 6966(2) | 3598(1) | 7452(2) | 21(1) |
| C(14) | 7065(2) | 3081(1) | 7994(3) | 24(1) |

| | | | | |
|-------|---------|---------|----------|-------|
| C(15) | 6543(2) | 2909(1) | 9047(3) | 26(1) |
| C(16) | 5861(2) | 3270(1) | 9567(2) | 19(1) |
| Cl(1) | 3161(1) | 4869(1) | 10002(1) | 12(1) |
| Cl(2) | 2978(1) | 3570(1) | 9292(1) | 15(1) |
| Cl(3) | 4543(1) | 5138(1) | 7447(1) | 13(1) |
| C(7) | 902(2) | 2343(1) | 5664(3) | 36(1) |
| Cl(4) | -376(1) | 2355(1) | 6008(1) | 43(1) |
| Cl(5) | 1691(1) | 2522(1) | 7101(1) | 35(1) |

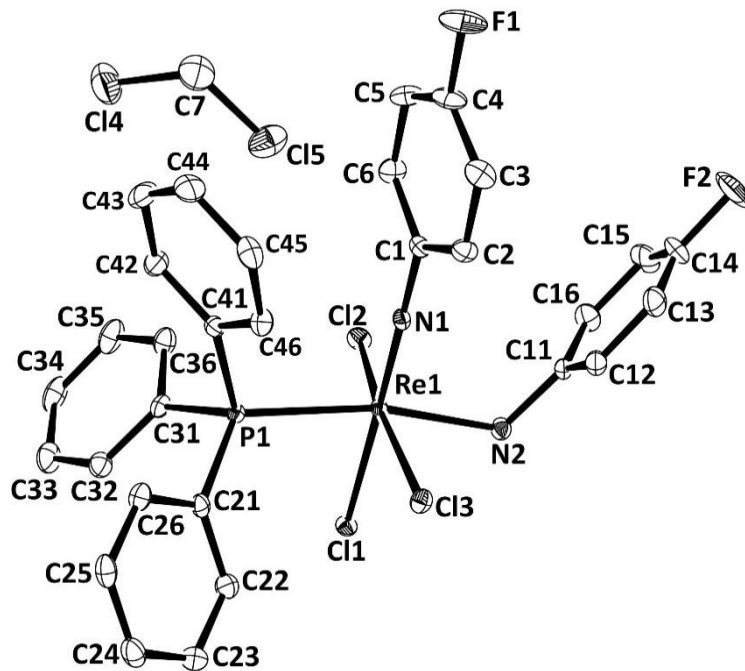


Abb. 8.3: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Re}(\text{NPhF})(\text{NH}_2\text{PhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Schwingungselipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

[Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂]Tab. 8.7: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂].

| | |
|-------------------------------------|--|
| Summenformel | C ₄₂ H ₃₄ NP ₂ Cl ₃ FRe |
| Molare Masse | 926.19 g/mol |
| Messtemperatur | 100(2) K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | P 2 ₁ /n |
| Elementarzelle | a = 12.253(1) Å α = 90° b = 13.743(1) Å β = 99.83(1)° c = 21.950(1) Å γ = 90° |
| Volumen | 3642(1) Å ³ |
| Z | 4 |
| Berechnete Dichte | 1.689 g/cm ³ |
| Absorptionskoeffizient | 3.682 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1832 |
| Kristallgröße | 0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³ |
| Thetabereich | 2.25 to 27.17° |
| Indizes | -15<=h<=14, -17<=k<=16, -28<=l<=28 |
| Gemessene Reflexe | 48252 |
| Unabhängige Reflexe | 8065 [R(int) = 0.0421] |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.242° | 99.9 % |
| Absorptionskorrektur | Multiscan |
| Max. und min. Transmission | 0.7455 and 0.5681 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² |
| Reflexe / Restraints / Parameter | 8063 / 0 / 451 |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.001 |
| R1/ wR2 [I > 2sigma(I)] | R1 = 0.0211, wR2 = 0.0453 |
| R1/ wR2 (alle Reflexe) | R1 = 0.0288, wR2 = 0.0480 |
| Restelektronendichte | 0.601 und -0.896 e · Å ⁻³ |
| Diffraktometer | Bruker Venture D8 |

Tab. 8.8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| Re(1) | 5691(1) | 8454(1) | 7725(1) | 7(1) |
| N(1) | 6715(2) | 8411(1) | 7280(1) | 9(1) |
| F(1) | 9900(2) | 8666(2) | 5838(1) | 35(1) |
| C(1) | 7516(2) | 8465(2) | 6917(1) | 10(1) |
| C(2) | 7875(2) | 7614(2) | 6659(1) | 15(1) |
| C(3) | 8691(2) | 7687(2) | 6293(1) | 20(1) |
| C(4) | 9102(2) | 8594(2) | 6199(1) | 21(1) |
| C(5) | 8781(2) | 9440(2) | 6454(1) | 19(1) |
| C(6) | 7961(2) | 9375(2) | 6820(1) | 14(1) |
| P(1) | 4256(1) | 8453(1) | 6778(1) | 7(1) |
| C(11) | 4958(2) | 8102(2) | 6135(1) | 9(1) |
| C(12) | 5105(2) | 7104(2) | 6047(1) | 13(1) |
| C(13) | 5666(2) | 6776(2) | 5589(1) | 16(1) |
| C(14) | 6101(2) | 7430(2) | 5217(1) | 17(1) |
| C(15) | 5991(2) | 8415(2) | 5311(1) | 17(1) |
| C(16) | 5429(2) | 8756(2) | 5768(1) | 15(1) |
| C(21) | 3131(2) | 7569(2) | 6686(1) | 11(1) |
| C(22) | 2821(2) | 7062(2) | 7179(1) | 13(1) |
| C(23) | 1937(2) | 6414(2) | 7074(1) | 16(1) |
| C(24) | 1359(2) | 6269(2) | 6480(1) | 17(1) |
| C(25) | 1655(2) | 6777(2) | 5987(1) | 15(1) |
| C(26) | 2537(2) | 7420(2) | 6090(1) | 13(1) |
| C(31) | 3509(2) | 9593(2) | 6567(1) | 10(1) |
| C(32) | 4046(2) | 10432(2) | 6416(1) | 12(1) |
| C(33) | 3450(2) | 11277(2) | 6242(1) | 15(1) |
| C(34) | 2324(2) | 11316(2) | 6248(1) | 19(1) |
| C(35) | 1788(2) | 10504(2) | 6428(1) | 19(1) |
| C(36) | 2368(2) | 9645(2) | 6580(1) | 14(1) |
| P(2) | 7094(1) | 8378(1) | 8692(1) | 9(1) |
| C(41) | 8440(2) | 8452(2) | 8443(1) | 11(1) |
| C(42) | 8852(2) | 7644(2) | 8166(1) | 15(1) |
| C(43) | 9807(2) | 7728(2) | 7906(1) | 18(1) |
| C(44) | 10357(2) | 8609(2) | 7921(1) | 18(1) |
| C(45) | 9939(2) | 9419(2) | 8182(1) | 18(1) |

| | | | | |
|-------|---------|----------|----------|-------|
| C(46) | 8977(2) | 9343(2) | 8439(1) | 14(1) |
| C(51) | 7165(2) | 9279(2) | 9311(1) | 11(1) |
| C(52) | 8103(2) | 9295(2) | 9776(1) | 14(1) |
| C(53) | 8141(2) | 9909(2) | 10282(1) | 17(1) |
| C(54) | 7249(2) | 10503(2) | 10334(1) | 18(1) |
| C(55) | 6322(2) | 10492(2) | 9879(1) | 20(1) |
| C(56) | 6271(2) | 9878(2) | 9364(1) | 17(1) |
| C(61) | 7095(2) | 7261(2) | 9148(1) | 13(1) |
| C(62) | 6082(2) | 6970(2) | 9300(1) | 16(1) |
| C(63) | 6034(3) | 6167(2) | 9680(1) | 20(1) |
| C(64) | 6984(3) | 5644(2) | 9902(1) | 21(1) |
| C(65) | 7987(2) | 5928(2) | 9755(1) | 20(1) |
| C(66) | 8049(2) | 6743(2) | 9381(1) | 17(1) |
| Cl(1) | 4203(1) | 8620(1) | 8313(1) | 16(1) |
| Cl(2) | 5804(1) | 10224(1) | 7772(1) | 13(1) |
| Cl(3) | 5506(1) | 6707(1) | 7765(1) | 13(1) |

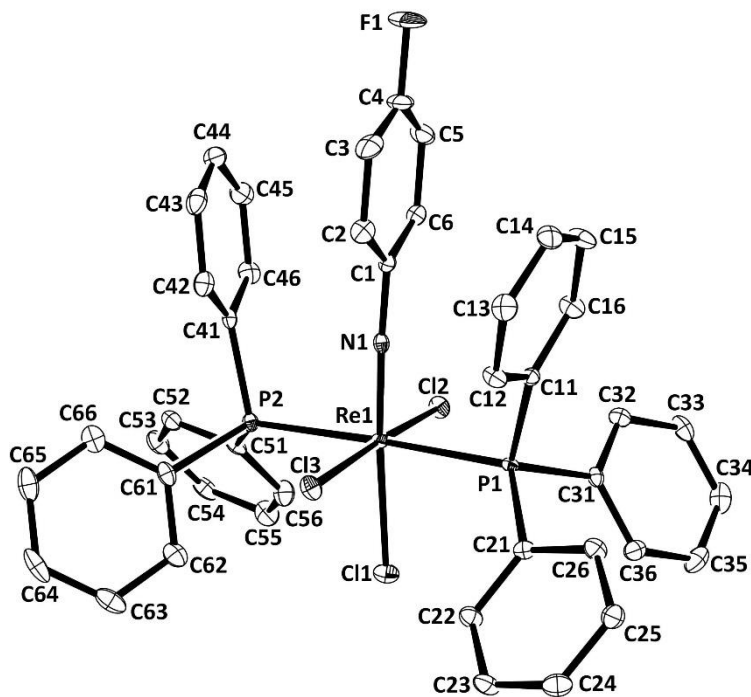


Abb. 8.4: Ellipsoiddarstellung von [Re(NPhF)Cl₃(PPh₃)₂]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(acac)] · ½ H₂OTab. 8.9: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(acac)] · ½ H₂O.

| | | |
|------------------------------------|--|---------------|
| Summenformel | C ₂₉ H ₂₆ NO _{2.5} PCl ₂ FRe | |
| Molare Masse | 735.58 g/mol | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | Monoklin | |
| Raumgruppe | P 2 ₁ /c | |
| Elementarzelle | a = 11.245(3) Å | α = 90° |
| | b = 15.615(3) Å | β = 99.92(2)° |
| | c = 16.781(3) Å | γ = 90° |
| Volumen | 2903(2) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.683 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 4.461 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1440 | |
| Kristallgröße | 0.4 x 0.4 x 0.1 mm ³ | |
| Thetabereich | 3.31 to 25.50° | |
| Indizes | -11<=h<=13, -18<=k<=18, -20<=l<=20 | |
| Gemessene Reflexe | 13689 | |
| Unabhängige Reflexe | 5357 [R(int) = 0.0592] | |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.24° | 99.0 % | |
| Absorptionskorrektur | Integration | |
| Max. und min. Transmission | 0.5784 and 0.2036 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe / Restraints / Parameter | 5357 / 0 / 353 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.728 | |
| R1/ wR2 [I > 2sigma(I)] | R1 = 0.0316, wR2 = 0.0733 | |
| R1/ wR2 (alle Reflexe) | R1 = 0.0495, wR2 = 0.0774 | |
| Restelektronendichte | 0.802 und -1.912 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | STOE IPDS II T | |

Tab. 8.10: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| Re(1) | 2437(1) | 394(1) | 8325(1) | 30(1) |
| N(1) | 2552(4) | -656(3) | 8611(3) | 31(1) |
| F(1) | 2219(4) | -4057(2) | 9259(2) | 64(1) |
| C(11) | 2469(5) | -1512(3) | 8796(3) | 32(1) |
| C(12) | 1415(6) | -1958(4) | 8474(4) | 45(2) |
| C(13) | 1335(6) | -2822(4) | 8635(4) | 50(2) |
| C(14) | 2294(7) | -3202(4) | 9107(3) | 44(2) |
| C(15) | 3319(7) | -2794(4) | 9428(4) | 55(2) |
| C(16) | 3419(6) | -1933(4) | 9275(4) | 48(2) |
| P(1) | 3829(1) | 107(1) | 7383(1) | 28(1) |
| C(21) | 3707(5) | -993(3) | 7008(3) | 30(1) |
| C(22) | 4725(6) | -1448(4) | 6898(4) | 52(2) |
| C(23) | 4632(7) | -2278(4) | 6617(4) | 60(2) |
| C(24) | 3522(7) | -2671(4) | 6439(4) | 47(2) |
| C(25) | 2527(7) | -2226(5) | 6534(4) | 64(2) |
| C(26) | 2598(6) | -1385(4) | 6819(4) | 51(2) |
| C(31) | 3628(5) | 762(3) | 6469(3) | 31(1) |
| C(32) | 3687(7) | 1640(4) | 6528(4) | 52(2) |
| C(33) | 3555(7) | 2142(4) | 5848(5) | 60(2) |
| C(34) | 3384(7) | 1786(4) | 5093(5) | 62(2) |
| C(35) | 3379(10) | 914(5) | 5022(4) | 85(3) |
| C(36) | 3465(8) | 411(4) | 5707(4) | 62(2) |
| C(41) | 5435(5) | 183(3) | 7788(3) | 31(1) |
| C(42) | 5867(6) | -150(3) | 8561(3) | 36(1) |
| C(43) | 7088(6) | -188(4) | 8847(3) | 42(1) |
| C(44) | 7903(6) | 90(4) | 8373(4) | 45(2) |
| C(45) | 7498(5) | 422(4) | 7614(4) | 43(1) |
| C(46) | 6271(5) | 471(4) | 7320(3) | 38(1) |
| O(1) | 1255(4) | 762(3) | 9085(2) | 43(1) |
| O(2) | 2256(4) | 1619(2) | 7911(2) | 41(1) |
| C(1) | 67(7) | 1535(5) | 9855(4) | 66(2) |
| C(2) | 801(6) | 1487(4) | 9180(3) | 44(2) |
| C(3) | 930(6) | 2204(4) | 8715(4) | 49(2) |
| C(4) | 1628(6) | 2251(4) | 8118(4) | 46(2) |

| | | | | |
|-------|---------|-----------|-----------|-------|
| C(5) | 1755(7) | 3067(4) | 7668(5) | 69(2) |
| Cl(1) | 3928(1) | 1001(1) | 9351(1) | 40(1) |
| Cl(2) | 655(1) | 193(1) | 7320(1) | 53(1) |
| O(3A) | -10(20) | -3867(17) | 10217(15) | 27(9) |
| O(3B) | -53(10) | -4538(8) | 10106(6) | 41(4) |

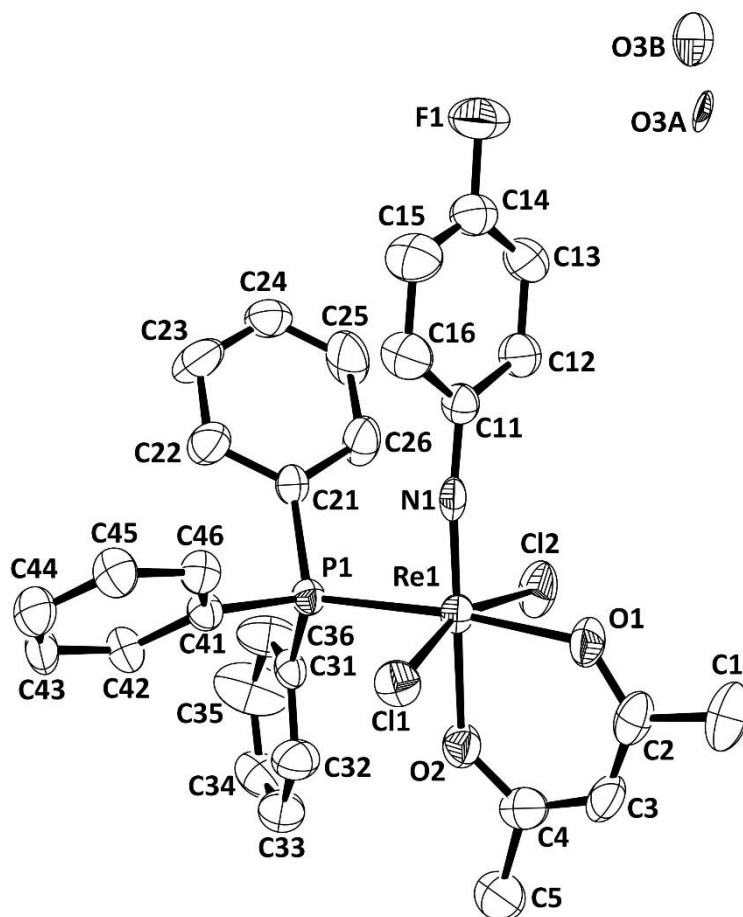


Abb. 8.5: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{acac})] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)]Tab. 8.11: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(hfac)].

| | | |
|------------------------------------|--|---------------------------|
| Summenformel | C ₂₉ H ₂₀ NO ₂ PCl ₂ F ₇ Re | |
| Molare Masse | 835.53 g/mol | |
| Messtemperatur | 100(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 10.568(6) Å | $\alpha = 78.49(2)^\circ$ |
| | b = 11.534(4) Å | $\beta = 74.19(2)^\circ$ |
| | c = 13.843(7) Å | $\gamma = 63.05(2)^\circ$ |
| Volumen | 1442(2) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.925 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 4.531 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 808 | |
| Kristallgröße | 0.39 x 0.19 x 0.14 mm ³ | |
| Thetabereich | 2.26 to 27.95° | |
| Indizes | -13<=h<=13, -15<=k<=15, -18<=l<=18 | |
| Gemessene Reflexe | 70558 | |
| Unabhängige Reflexe | 6886 [R(int) = 0.0474] | |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.24° | 99.9 % | |
| Absorptionskorrektur | Multiscan | |
| Max. und min. Transmission | 0.7456 und 0.3551 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe / Restraints / Parameter | 6886 / 0 / 388 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.075 | |
| R1/ wR2 [I > 2sigma(I)] | R1 = 0.0152, wR2 = 0.0375 | |
| R1/ wR2 (alle Reflexe) | R1 = 0.0161, wR2 = 0.0378 | |
| Restelektronendichte | 0.691 und -1.630 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | Bruker D8 Venture | |

Tab. 8.12: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| Re(1) | 5878(1) | 6774(1) | 6795(1) | 7(1) |
| N(1) | 4178(2) | 7901(2) | 6643(1) | 9(1) |
| F(1) | -1451(1) | 11030(1) | 6373(1) | 23(1) |
| C(11) | 2753(2) | 8719(2) | 6590(1) | 9(1) |
| C(12) | 2456(2) | 9512(2) | 5699(1) | 10(1) |
| C(13) | 1025(2) | 10297(2) | 5630(1) | 13(1) |
| C(14) | -60(2) | 10268(2) | 6447(2) | 14(1) |
| C(16) | 1641(2) | 8710(2) | 7411(1) | 12(1) |
| C(15) | 209(2) | 9492(2) | 7337(1) | 14(1) |
| P(1) | 5712(1) | 8025(1) | 8079(1) | 7(1) |
| C(21) | 4143(2) | 8229(2) | 9104(1) | 10(1) |
| C(22) | 4036(2) | 7117(2) | 9681(1) | 13(1) |
| C(23) | 2811(2) | 7239(2) | 10428(1) | 15(1) |
| C(24) | 1688(2) | 8466(2) | 10612(1) | 17(1) |
| C(25) | 1792(2) | 9575(2) | 10058(1) | 16(1) |
| C(26) | 3019(2) | 9463(2) | 9296(1) | 13(1) |
| C(31) | 7278(2) | 7354(2) | 8660(1) | 10(1) |
| C(32) | 7125(2) | 7233(2) | 9707(1) | 15(1) |
| C(33) | 8335(2) | 6837(2) | 10123(2) | 20(1) |
| C(34) | 9693(2) | 6549(2) | 9507(2) | 18(1) |
| C(35) | 9857(2) | 6653(2) | 8468(2) | 15(1) |
| C(36) | 8654(2) | 7067(2) | 8039(1) | 12(1) |
| C(41) | 5489(2) | 9699(2) | 7659(1) | 9(1) |
| C(42) | 4814(2) | 10404(2) | 6856(1) | 11(1) |
| C(43) | 4524(2) | 11718(2) | 6617(1) | 13(1) |
| C(44) | 4922(2) | 12340(2) | 7169(1) | 13(1) |
| C(45) | 5612(2) | 11641(2) | 7960(1) | 13(1) |
| C(46) | 5889(2) | 10334(2) | 8208(1) | 11(1) |
| O(2) | 7846(1) | 5418(1) | 7169(1) | 11(1) |
| O(1) | 6397(1) | 5548(1) | 5707(1) | 11(1) |
| C(1) | 10129(2) | 3679(2) | 7202(1) | 12(1) |
| C(2) | 8782(2) | 4395(2) | 6738(1) | 9(1) |
| C(3) | 8724(2) | 3905(2) | 5928(1) | 12(1) |
| C(4) | 7514(2) | 4514(2) | 5480(1) | 9(1) |

| | | | | |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| C(5) | 7433(2) | 3863(2) | 4648(1) | 11(1) |
| F(2) | 6578(1) | 3244(1) | 5028(1) | 20(1) |
| F(3) | 6884(1) | 4735(1) | 3914(1) | 19(1) |
| F(4) | 8736(1) | 2983(1) | 4234(1) | 19(1) |
| F(5) | 9765(1) | 3678(1) | 8204(1) | 21(1) |
| F(6) | 10880(1) | 2436(1) | 6985(1) | 23(1) |
| F(7) | 11020(1) | 4271(1) | 6870(1) | 23(1) |
| Cl(1) | 7371(1) | 7662(1) | 5594(1) | 13(1) |
| Cl(2) | 5014(1) | 5263(1) | 7863(1) | 15(1) |

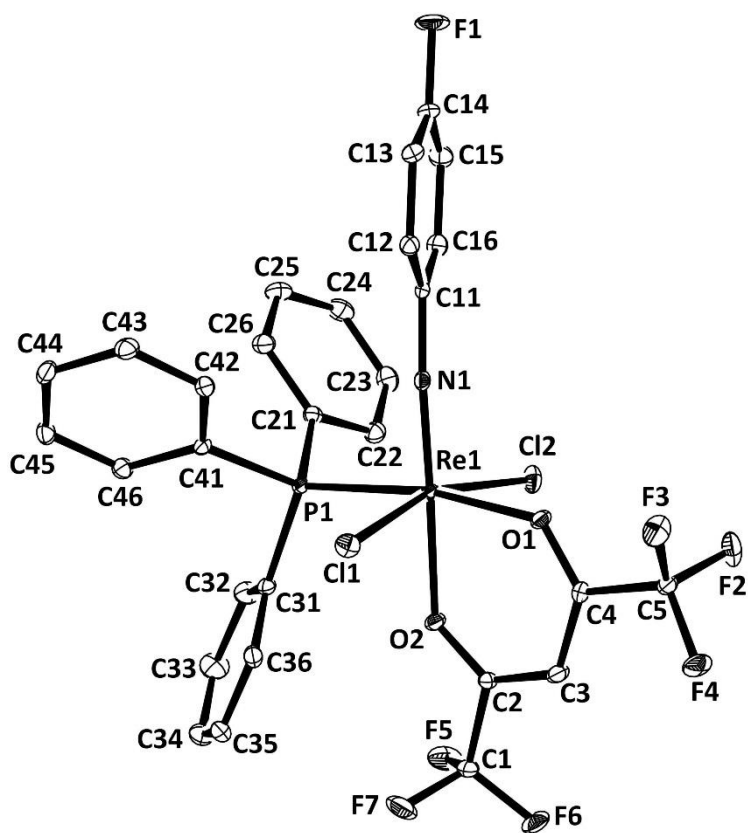


Abb. 8.6: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{hfac})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(tfac)]Tab. 8.13: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(tfac)].

| | | |
|------------------------------------|--|---------------------------|
| Summenformel | C ₂₉ H ₂₃ NO ₂ PCl ₂ F ₄ Re | |
| Molare Masse | 781.55 g/mol | |
| Messtemperatur | 100(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 10.407(1) Å | $\alpha = 78.39(1)^\circ$ |
| | b = 11.368(1) Å | $\beta = 75.04(1)^\circ$ |
| | c = 13.770(1) Å | $\gamma = 63.97(1)^\circ$ |
| Volumen | 1407(1) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.845 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 4.621 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 760 | |
| Kristallgröße | 0.26 x 0.14 x 0.03 mm ³ | |
| Thetabereich | 2.30 to 27.16° | |
| Indizes | -13<=h<=13, -14<=k<=14, -17<=l<=15 | |
| Gemessene Reflexe | 33099 | |
| Unabhängige Reflexe | 6222 [R(int) = 0.0221] | |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.24° | 99.8 % | |
| Absorptionskorrektur | Multiscan | |
| Max. und min. Transmission | 0.7455 and 0.6293 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe / Restraints / Parameter | 6222 / 0 / 359 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.345 | |
| R1/ wR2 [I > 2sigma(I)] | R1 = 0.0170, wR2 = 0.0398 | |
| R1/ wR2 (alle Reflexe) | R1 = 0.0182, wR2 = 0.0402 | |
| Restelektronendichte | 1.117 und -0.973 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | Bruker D8 Venture | |

Tab. 8.14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tfac})]$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| Re(1) | 5841(1) | 6740(1) | 6807(1) | 10(1) |
| N(1) | 4149(2) | 7894(2) | 6621(1) | 11(1) |
| F(1) | -1515(2) | 11068(2) | 6363(1) | 29(1) |
| C(11) | 2716(2) | 8718(2) | 6571(2) | 11(1) |
| C(12) | 2404(2) | 9543(2) | 5684(2) | 13(1) |
| C(13) | 966(3) | 10341(2) | 5619(2) | 17(1) |
| C(14) | -113(2) | 10294(2) | 6437(2) | 18(1) |
| C(15) | 170(3) | 9489(2) | 7321(2) | 19(1) |
| C(16) | 1611(3) | 8691(2) | 7395(2) | 16(1) |
| P(1) | 5695(1) | 8010(1) | 8080(1) | 10(1) |
| C(21) | 7273(2) | 7354(2) | 8684(2) | 13(1) |
| C(22) | 8659(3) | 7021(2) | 8077(2) | 16(1) |
| C(23) | 9871(3) | 6611(2) | 8520(2) | 20(1) |
| C(24) | 9697(3) | 6551(2) | 9558(2) | 22(1) |
| C(25) | 8327(3) | 6883(3) | 10163(2) | 24(1) |
| C(26) | 7110(3) | 7277(2) | 9731(2) | 19(1) |
| C(31) | 4125(2) | 8216(2) | 9109(2) | 12(1) |
| C(32) | 3012(2) | 9451(2) | 9291(2) | 15(1) |
| C(33) | 1795(3) | 9560(2) | 10061(2) | 18(1) |
| C(34) | 1697(3) | 8441(3) | 10636(2) | 20(1) |
| C(35) | 2807(3) | 7210(2) | 10460(2) | 18(1) |
| C(36) | 4019(3) | 7095(2) | 9702(2) | 15(1) |
| C(41) | 5480(2) | 9705(2) | 7633(2) | 11(1) |
| C(42) | 4830(2) | 10385(2) | 6802(2) | 13(1) |
| C(43) | 4540(2) | 11714(2) | 6535(2) | 15(1) |
| C(44) | 4916(3) | 12368(2) | 7090(2) | 16(1) |
| C(45) | 5577(3) | 11695(2) | 7909(2) | 16(1) |
| C(46) | 5851(2) | 10375(2) | 8187(2) | 14(1) |
| O(1) | 6326(2) | 5516(2) | 5718(1) | 15(1) |
| O(2) | 7771(2) | 5360(2) | 7216(1) | 14(1) |
| C(2) | 8753(2) | 4386(2) | 6742(2) | 15(1) |
| C(3) | 8693(3) | 3949(2) | 5904(2) | 19(1) |
| C(4) | 7459(3) | 4510(2) | 5449(2) | 17(1) |
| C(1A) | 10128(3) | 3691(2) | 7188(2) | 19(1) |

| | | | | |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| F(2A) | 9797(2) | 3635(2) | 8168(2) | 28(1) |
| F(3A) | 10965(2) | 4345(2) | 6834(2) | 28(1) |
| F(4A) | 10894(2) | 2458(2) | 6921(2) | 28(1) |
| C(5A) | 7421(3) | 3884(2) | 4597(2) | 24(1) |
| C(5B) | 7421(3) | 3884(2) | 4597(2) | 24(1) |
| F(2B) | 6635(6) | 3331(6) | 4898(5) | 28(1) |
| F(3B) | 7150(6) | 4852(6) | 3833(5) | 28(1) |
| F(4B) | 8856(6) | 3012(6) | 4228(5) | 28(1) |
| C(1B) | 10128(3) | 3691(2) | 7188(2) | 19(1) |
| Cl(1) | 7391(1) | 7622(1) | 5618(1) | 15(1) |
| Cl(2) | 4838(1) | 5276(1) | 7880(1) | 19(1) |

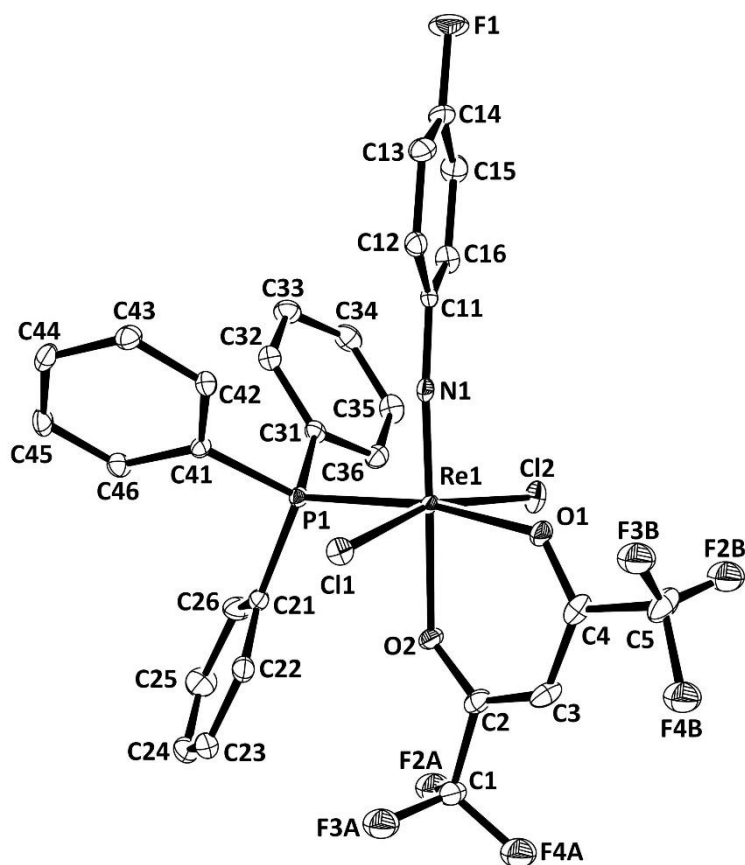


Abb. 8.7: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tfac})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Bu^tfac)]Tab. 8.15: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Bu^tfac)].

| | |
|------------------------------------|--|
| Summenformel | C ₃₂ H ₂₉ NO ₂ PCl ₂ F ₄ Re |
| Molare Masse | 823.63 g/mol |
| Messtemperatur | 100(2) K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | P 2 ₁ /n |
| Elementarzelle | a = 11.577(1) Å α = 90° b = 10.481(1) Å β = 91.31(1)° c = 26.143(2) Å γ = 90° |
| Volumen | 3171(1) Å ³ |
| Z | 4 |
| Berechnete Dichte | 1.725 g/cm ³ |
| Absorptionskoeffizient | 4.105 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1616 |
| Kristallgröße | 0.4 x 0.2 x 0.15 mm ³ |
| Thetabereich | 2.49 to 27.19° |
| Indizes | -14 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 13, -33 ≤ l ≤ 33 |
| Gemessene Reflexe | 61917 |
| Unabhängige Reflexe | 7045 [R(int) = 0.0361] |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.24° | 99.9 % |
| Absorptionskorrektur | Multiscan |
| Max. und min. Transmission | 0.7455 and 0.5747 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² |
| Reflexe / Restraints / Parameter | 7045 / 0 / 388 |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.108 |
| R1/ wR2 [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0241, wR2 = 0.0530 |
| R1/ wR2 (alle Reflexe) | R1 = 0.0278, wR2 = 0.0543 |
| Restelektronendichte | 1.355 und -0.691 e · Å ⁻³ |
| Diffraktometer | Bruker D8 Venture |

Tab. 8.16: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Bu}^t\text{fac})]$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| Re(1) | 9896(1) | 3508(1) | 8622(1) | 13(1) |
| N(1) | 8834(2) | 4660(2) | 8613(1) | 15(1) |
| F(1) | 5690(2) | 8307(2) | 9114(1) | 49(1) |
| C(11) | 8008(3) | 5556(3) | 8737(1) | 16(1) |
| C(12) | 7821(3) | 5818(3) | 9250(1) | 23(1) |
| C(13) | 7025(3) | 6750(3) | 9378(1) | 29(1) |
| C(14) | 6454(3) | 7385(3) | 8990(2) | 30(1) |
| C(15) | 6629(3) | 7147(4) | 8484(2) | 33(1) |
| C(16) | 7404(3) | 6208(3) | 8351(1) | 26(1) |
| P(1) | 8402(1) | 2018(1) | 8845(1) | 17(1) |
| C(21) | 7322(3) | 1767(3) | 8334(1) | 20(1) |
| C(22) | 6684(4) | 651(4) | 8314(2) | 35(1) |
| C(23) | 5785(4) | 493(4) | 7958(2) | 41(1) |
| C(24) | 5523(3) | 1442(4) | 7621(2) | 38(1) |
| C(25) | 6160(4) | 2556(4) | 7617(2) | 41(1) |
| C(26) | 7060(3) | 2722(4) | 7972(2) | 31(1) |
| C(31) | 7500(3) | 2526(4) | 9370(1) | 30(1) |
| C(32) | 8015(3) | 2871(4) | 9836(1) | 28(1) |
| C(33) | 7359(4) | 3291(4) | 10240(1) | 36(1) |
| C(34) | 6176(4) | 3482(6) | 10161(2) | 62(2) |
| C(35) | 5653(4) | 3232(6) | 9687(2) | 64(2) |
| C(36) | 6299(4) | 2755(5) | 9290(2) | 48(1) |
| C(41) | 8946(3) | 431(3) | 8990(1) | 24(1) |
| C(42) | 9481(3) | -221(3) | 8598(2) | 28(1) |
| C(44) | 9843(4) | -1981(4) | 9174(2) | 41(1) |
| C(45) | 9312(4) | -1323(4) | 9561(2) | 43(1) |
| C(43) | 9939(4) | -1439(3) | 8697(2) | 36(1) |
| C(46) | 8857(4) | -120(4) | 9470(1) | 33(1) |
| O(2) | 11052(2) | 2038(2) | 8769(1) | 17(1) |
| O(1) | 11316(2) | 4496(2) | 8378(1) | 21(1) |
| C(1) | 12739(3) | 895(4) | 8968(1) | 28(1) |
| C(2) | 12160(3) | 2088(3) | 8749(1) | 19(1) |
| C(3) | 12826(3) | 3045(3) | 8561(1) | 25(1) |
| C(4) | 12374(3) | 4201(3) | 8366(1) | 20(1) |

| | | | | |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| C(5) | 13144(3) | 5159(3) | 8093(1) | 27(1) |
| C(6) | 13022(5) | 4858(6) | 7532(2) | 72(2) |
| C(7) | 14387(4) | 5041(5) | 8255(3) | 68(2) |
| C(8) | 12756(4) | 6489(4) | 8201(2) | 43(1) |
| F(2) | 12372(3) | 639(4) | 9432(1) | 86(1) |
| F(3) | 13866(2) | 940(3) | 8981(1) | 70(1) |
| F(4) | 12467(3) | -137(3) | 8685(2) | 82(1) |
| Cl(2) | 9865(1) | 2676(1) | 7775(1) | 22(1) |
| Cl(1) | 10577(1) | 4150(1) | 9456(1) | 24(1) |

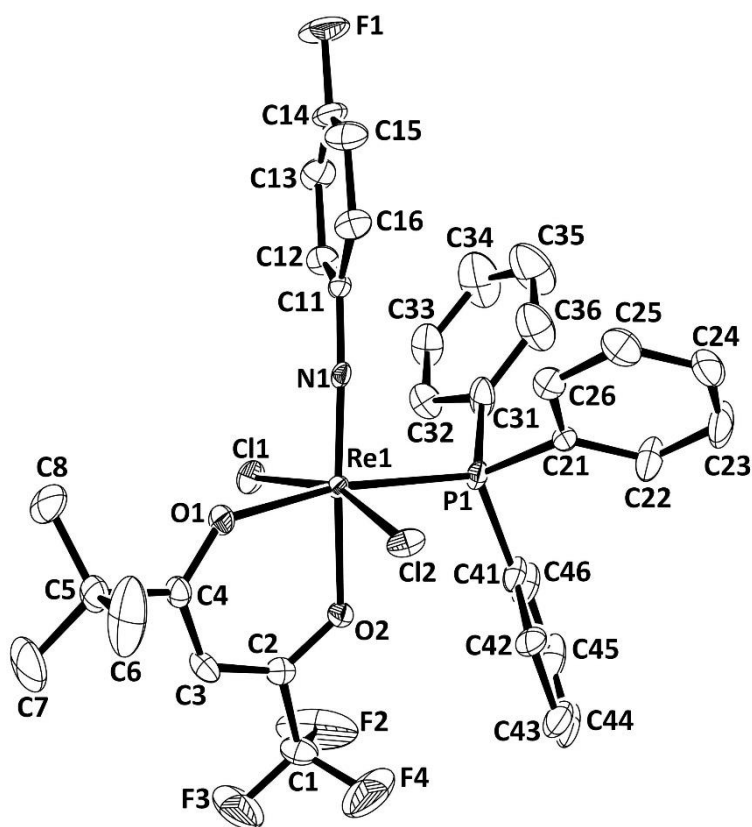


Abb. 8.8: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Bu}^t\text{fac})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Ph₂btu)]Tab. 8.17: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Ph₂btu)].

| | |
|------------------------------------|--|
| Summenformel | C ₄₄ H ₃₄ N ₃ OSPCL ₂ FRe |
| Molare Masse | 959.87 g/mol |
| Messtemperatur | 200(2) K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | P 2 ₁ /c |
| Elementarzelle | a = 12.189(1) Å α = 90° b = 19.200(1) Å β = 94.66(1)° c = 17.203(1) Å γ = 90° |
| Volumen | 4013(1) Å ³ |
| Z | 4 |
| Berechnete Dichte | 1.589 g/cm ³ |
| Absorptionskoeffizient | 3.296 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1904 |
| Kristallgröße | 0.3 x 0.1 x 0.1 mm ³ |
| Thetabereich | 3.35 to 26.00° |
| Indizes | -15<=h<=15, -23<=k<=23, -21<=l<=21 |
| Gemessene Reflexe | 32908 |
| Unabhängige Reflexe | 7855 [R(int) = 0.0594] |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.24° | 99.7 % |
| Absorptionskorrektur | Integration |
| Max. und min. Transmission | 0.6639 and 0.4411 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² |
| Reflexe / Restraints / Parameter | 7855 / 0 / 487 |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.976 |
| R1/ wR2 [I > 2sigma(I)] | R1 = 0.0246, wR2 = 0.0540 |
| R1/ wR2 (alle Reflexe) | R1 = 0.0330, wR2 = 0.0559 |
| Restelektronendichte | 0.603 und -1.265 e · Å ⁻³ |
| Diffraktometer | STOE IPDS II T |

Tab. 8.18: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{btu})]$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| Re(1) | 6659(1) | 9771(1) | 1980(1) | 28(1) |
| N(1) | 6581(2) | 10478(1) | 1376(1) | 32(1) |
| F(1) | 7882(3) | 12643(1) | -387(2) | 92(1) |
| C(11) | 6868(3) | 11063(2) | 949(2) | 35(1) |
| C(12) | 7882(3) | 11372(2) | 1152(2) | 50(1) |
| C(13) | 8218(4) | 11912(2) | 692(3) | 64(1) |
| C(14) | 7535(4) | 12120(2) | 68(2) | 59(1) |
| C(15) | 6540(3) | 11826(2) | -141(2) | 49(1) |
| C(16) | 6192(3) | 11286(2) | 315(2) | 38(1) |
| P(1) | 4848(1) | 9901(1) | 2451(1) | 27(1) |
| C(21) | 4747(2) | 9272(2) | 3228(2) | 30(1) |
| C(22) | 5170(2) | 9456(2) | 3978(2) | 37(1) |
| C(23) | 5254(3) | 8959(2) | 4565(2) | 45(1) |
| C(24) | 4910(3) | 8285(2) | 4413(2) | 48(1) |
| C(25) | 4482(3) | 8100(2) | 3674(2) | 47(1) |
| C(26) | 4412(3) | 8589(2) | 3081(2) | 37(1) |
| C(31) | 3668(2) | 9782(1) | 1741(2) | 31(1) |
| C(32) | 3716(3) | 10073(2) | 1006(2) | 36(1) |
| C(33) | 2797(3) | 10084(2) | 479(2) | 42(1) |
| C(34) | 1822(3) | 9797(2) | 674(2) | 50(1) |
| C(35) | 1768(3) | 9498(2) | 1400(2) | 54(1) |
| C(36) | 2681(3) | 9493(2) | 1937(2) | 43(1) |
| C(41) | 4491(2) | 10728(2) | 2888(2) | 31(1) |
| C(42) | 5120(3) | 11325(2) | 2827(2) | 38(1) |
| C(43) | 4782(3) | 11948(2) | 3148(2) | 48(1) |
| C(44) | 3829(3) | 11981(2) | 3517(2) | 47(1) |
| C(45) | 3194(3) | 11397(2) | 3573(2) | 47(1) |
| C(46) | 3516(3) | 10769(2) | 3263(2) | 39(1) |
| S(1) | 7486(1) | 10463(1) | 3039(1) | 35(1) |
| O(1) | 7008(2) | 8968(1) | 2764(1) | 31(1) |
| N(2) | 8555(2) | 9290(1) | 3562(2) | 37(1) |
| N(3) | 9618(2) | 10251(1) | 3441(2) | 33(1) |
| C(1) | 7738(2) | 8869(2) | 3323(2) | 31(1) |
| C(2) | 8624(2) | 9954(2) | 3335(2) | 32(1) |

| | | | | |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| C(51) | 7709(2) | 8193(2) | 3734(2) | 33(1) |
| C(52) | 8359(4) | 8076(2) | 4424(2) | 60(1) |
| C(53) | 8279(5) | 7459(2) | 4824(3) | 78(2) |
| C(54) | 7556(4) | 6946(2) | 4534(3) | 61(1) |
| C(55) | 6953(3) | 7043(2) | 3842(3) | 54(1) |
| C(56) | 7015(3) | 7669(2) | 3444(2) | 42(1) |
| C(61) | 10550(2) | 9862(2) | 3782(2) | 33(1) |
| C(62) | 11149(3) | 10128(2) | 4422(2) | 46(1) |
| C(63) | 12031(3) | 9754(3) | 4764(2) | 64(1) |
| C(64) | 12302(3) | 9123(3) | 4463(3) | 74(2) |
| C(65) | 11717(3) | 8865(2) | 3817(3) | 65(1) |
| C(66) | 10830(3) | 9228(2) | 3457(2) | 46(1) |
| C(71) | 9827(2) | 10956(2) | 3199(2) | 35(1) |
| C(72) | 10397(3) | 11055(2) | 2544(2) | 49(1) |
| C(73) | 10632(3) | 11724(2) | 2319(3) | 65(1) |
| C(74) | 10303(4) | 12281(2) | 2723(3) | 72(1) |
| C(75) | 9736(4) | 12183(2) | 3375(3) | 71(1) |
| C(76) | 9496(3) | 11518(2) | 3621(2) | 51(1) |
| Cl(1) | 5924(1) | 8851(1) | 1157(1) | 40(1) |
| Cl(2) | 8496(1) | 9477(1) | 1590(1) | 46(1) |

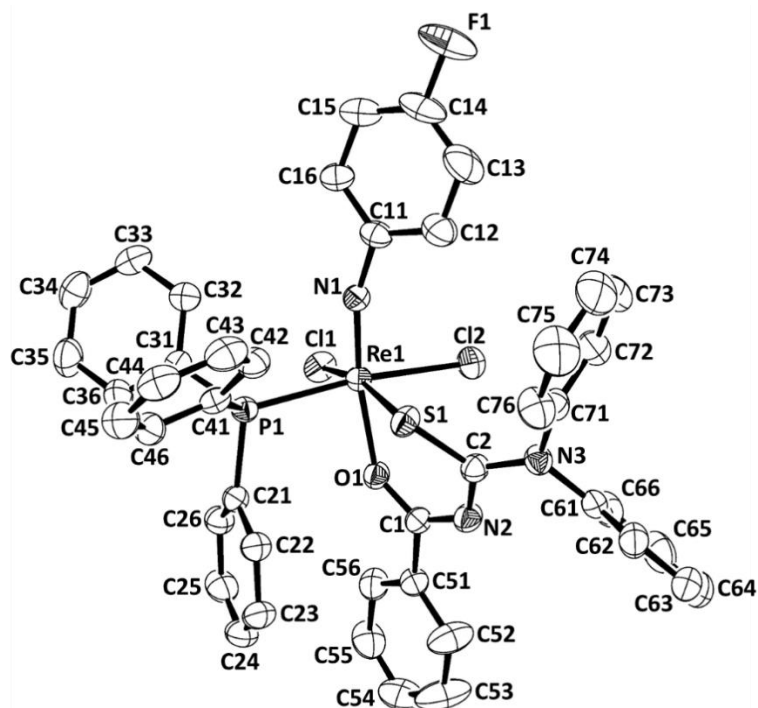


Abb. 8.9: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{btu})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(PhMebtu)]Tab. 8.19: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(PhMebtu)].

| | | |
|------------------------------------|--|---------|
| Summenformel | C ₄₀ H ₃₄ N ₃ OSPCL ₄ Re | |
| Molare Masse | 982.73 g/mol | |
| Messtemperatur | 100(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | Orthorhombisch | |
| Raumgruppe | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | |
| Elementarzelle | a = 13.746(2) Å | α = 90° |
| | b = 14.561(2) Å | β = 90° |
| | c = 19.319(3) Å | γ = 90° |
| Volumen | 3867(1) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.688 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 3.556 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1944 | |
| Kristallgröße | 0.4 x 0.2 x 0.1 mm ³ | |
| Thetabereich | 2.29 to 27.25° | |
| Indizes | -17<=h<=17, -18<=k<=18, -24<=l<=24 | |
| Gemessene Reflexe | 30168 | |
| Unabhängige Reflexe | 8169 [R(int) = 0.0479] | |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.24° | 95.9 % | |
| Absorptionskorrektur | Multiscan | |
| Max. und min. Transmission | 0.7455 and 0.4679 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe / Restraints / Parameter | 8169 / 0 / 470 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.061 | |
| R1/ wR2 [I > 2sigma(I)] | R1 = 0.0302, wR2 = 0.0744 | |
| R1/ wR2 (alle Reflexe) | R1 = 0.0314, wR2 = 0.0754 | |
| Flack-Parameter | 0.072(8) | |
| Restelektronendichte | 1.444 und -1.366 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | Bruker Venture D8 | |

Tab. 8.20: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PhMebtu})]$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| Re(1) | 6805(1) | 7927(1) | 1206(1) | 13(1) |
| N(1) | 6061(4) | 7037(4) | 987(3) | 18(1) |
| F(1) | 4463(4) | 3872(3) | -41(2) | 34(1) |
| C(11) | 5643(5) | 6222(5) | 741(3) | 17(1) |
| C(12) | 4702(5) | 6229(5) | 479(4) | 21(1) |
| C(13) | 4294(5) | 5431(5) | 221(4) | 22(1) |
| C(14) | 4856(6) | 4659(5) | 215(4) | 24(2) |
| C(15) | 5801(6) | 4620(5) | 472(4) | 28(2) |
| C(16) | 6198(6) | 5421(5) | 741(4) | 25(2) |
| P(1) | 5979(1) | 8264(1) | 2272(1) | 13(1) |
| C(21) | 4670(5) | 8453(4) | 2196(4) | 17(1) |
| C(22) | 4167(5) | 8286(5) | 1585(4) | 18(1) |
| C(23) | 3153(6) | 8376(4) | 1565(4) | 21(1) |
| C(24) | 2649(6) | 8630(5) | 2151(4) | 27(2) |
| C(25) | 3142(6) | 8815(6) | 2764(4) | 31(2) |
| C(26) | 4139(5) | 8725(6) | 2791(4) | 24(2) |
| C(31) | 6461(5) | 9297(4) | 2674(4) | 16(1) |
| C(32) | 7221(5) | 9253(5) | 3153(4) | 20(1) |
| C(33) | 7558(6) | 10051(5) | 3468(4) | 26(2) |
| C(34) | 7150(6) | 10894(5) | 3292(4) | 26(2) |
| C(35) | 6434(6) | 10946(5) | 2808(4) | 24(2) |
| C(36) | 6080(5) | 10145(5) | 2490(4) | 20(1) |
| C(41) | 6041(5) | 7387(4) | 2950(4) | 17(1) |
| C(42) | 6146(5) | 6465(5) | 2756(4) | 17(1) |
| C(44) | 5976(7) | 6004(5) | 3947(4) | 32(2) |
| C(43) | 6130(6) | 5786(5) | 3264(4) | 23(2) |
| C(45) | 5865(6) | 6913(5) | 4147(4) | 29(2) |
| C(46) | 5904(6) | 7608(5) | 3644(4) | 23(2) |
| S(1) | 7973(1) | 7007(1) | 1821(1) | 16(1) |
| O(1) | 7846(3) | 8930(3) | 1411(3) | 16(1) |
| N(2) | 9364(4) | 8218(4) | 1390(3) | 17(1) |
| N(3) | 9673(4) | 6718(4) | 1188(3) | 15(1) |
| C(1) | 8764(5) | 8925(5) | 1458(3) | 15(1) |
| C(2) | 9051(5) | 7352(4) | 1412(3) | 16(1) |

| | | | | |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| C(3) | 10621(5) | 6987(6) | 922(4) | 23(1) |
| C(51) | 9236(5) | 9835(5) | 1576(4) | 17(1) |
| C(52) | 8650(5) | 10595(5) | 1742(4) | 20(1) |
| C(56) | 10237(6) | 9949(5) | 1514(4) | 22(1) |
| C(61) | 9446(5) | 5752(4) | 1186(4) | 16(1) |
| C(62) | 9899(6) | 5178(5) | 1650(4) | 25(2) |
| C(63) | 9706(7) | 4238(5) | 1631(5) | 31(2) |
| C(64) | 9083(6) | 3883(5) | 1146(4) | 27(2) |
| C(65) | 8618(6) | 4471(5) | 679(4) | 25(2) |
| C(66) | 8807(5) | 5406(5) | 686(4) | 22(1) |
| Cl(1) | 6002(1) | 9215(1) | 679(1) | 23(1) |
| Cl(2) | 7710(1) | 7715(1) | 124(1) | 21(1) |
| C(4) | 3098(12) | 6511(9) | 4767(7) | 73(4) |
| Cl(3) | 3152(2) | 7185(2) | 3988(2) | 65(1) |
| Cl(4) | 3550(3) | 7158(4) | 5463(2) | 93(1) |
| C(53) | 9094(6) | 11437(5) | 1866(4) | 26(2) |
| C(55) | 10665(6) | 10796(6) | 1635(5) | 29(2) |
| C(54) | 10091(6) | 11538(5) | 1811(4) | 28(2) |

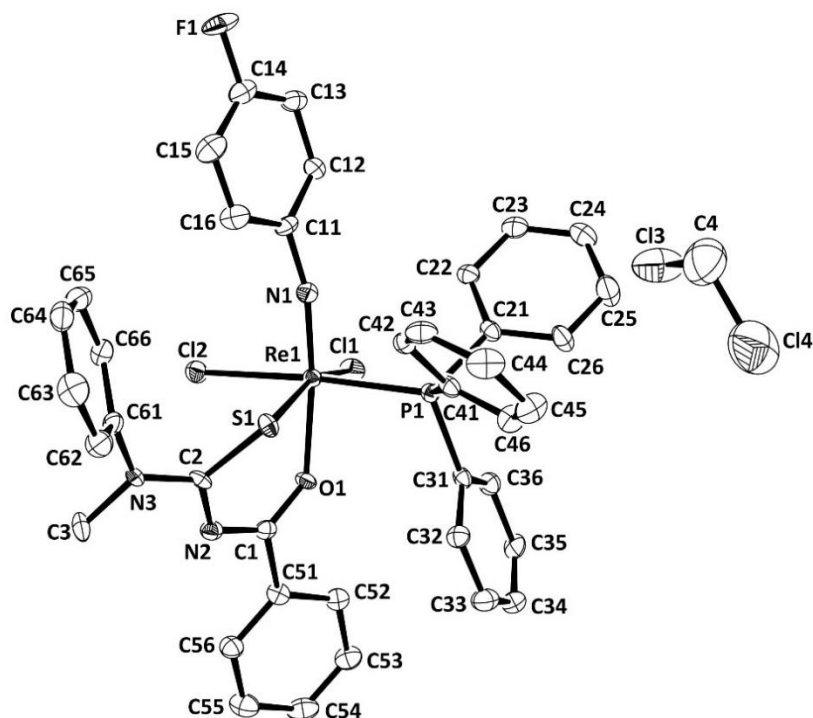


Abb. 8.10: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PhMebtu})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

[Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Et₂-*p*-F-btu)]Tab. 8.21: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NPhF)Cl₂(PPh₃)(Et₂-*p*-F-btu)].

| | | |
|------------------------------------|---|----------------------------|
| Summenformel | C ₃₆ H ₃₃ N ₃ OPSCl ₂ F ₂ Re | |
| Molare Masse | 881.78 g/mol | |
| Messtemperatur | 100(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 10.781(2) Å | $\alpha = 90.72(1)^\circ$ |
| | b = 12.669(2) Å | $\beta = 101.46(1)^\circ$ |
| | c = 14.347(3) Å | $\gamma = 112.24(1)^\circ$ |
| Volumen | 1769(1) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.655 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 3.733 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 872 | |
| Kristallgröße | 0.13 x 0.09 x 0.02 mm ³ | |
| Thetabereich | 2.16 to 27.15° | |
| Indizes | -13<=h<=13, -16<=k<=16, -18<=l<=18 | |
| Gemessene Reflexe | 61877 | |
| Unabhängige Reflexe | 7829 [R(int) = 0.0546] | |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.24° | 99.9 % | |
| Absorptionskorrektur | Multiscan | |
| Max. und min. Transmission | 0.7454 and 0.6134 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe / Restraints / Parameter | 7829 / 0 / 424 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.036 | |
| R1/ wR2 [I > 2sigma(I)] | R1 = 0.0200, wR2 = 0.0385 | |
| R1/ wR2 (alle Reflexe) | R1 = 0.0256, wR2 = 0.0401 | |
| Restelektronendichte | 0.677 und -0.600 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | Bruker Venture D8 | |

Tab. 8.22: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{-}i\text{-F-btu})]$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|----------|-------|
| Re(1) | 4109(1) | 7315(1) | 2251(1) | 9(1) |
| N(1) | 4826(2) | 7318(2) | 1282(1) | 12(1) |
| F(1) | 6763(2) | 8049(2) | -1989(1) | 51(1) |
| C(11) | 5288(2) | 7472(2) | 444(2) | 14(1) |
| C(12) | 5811(3) | 6724(2) | 106(2) | 18(1) |
| C(13) | 6309(3) | 6919(2) | -724(2) | 24(1) |
| C(14) | 6270(3) | 7854(3) | -1184(2) | 32(1) |
| C(15) | 5748(4) | 8596(3) | -870(2) | 40(1) |
| C(16) | 5244(3) | 8399(3) | -48(2) | 30(1) |
| P(1) | 6240(1) | 7413(1) | 3310(1) | 9(1) |
| C(21) | 6824(2) | 8266(2) | 4460(2) | 12(1) |
| C(22) | 5859(2) | 8413(2) | 4912(2) | 14(1) |
| C(23) | 6278(3) | 8986(2) | 5823(2) | 18(1) |
| C(24) | 7651(3) | 9416(2) | 6279(2) | 20(1) |
| C(25) | 8615(3) | 9278(2) | 5833(2) | 20(1) |
| C(26) | 8210(2) | 8701(2) | 4923(2) | 17(1) |
| C(31) | 6279(2) | 6029(2) | 3615(2) | 11(1) |
| C(32) | 6503(2) | 5762(2) | 4551(2) | 15(1) |
| C(33) | 6544(2) | 4699(2) | 4743(2) | 18(1) |
| C(34) | 6377(2) | 3913(2) | 4006(2) | 19(1) |
| C(35) | 6134(3) | 4167(2) | 3067(2) | 19(1) |
| C(36) | 6067(2) | 5212(2) | 2872(2) | 16(1) |
| C(41) | 7664(2) | 8009(2) | 2702(2) | 12(1) |
| C(42) | 8618(2) | 7511(2) | 2695(2) | 18(1) |
| C(43) | 9647(3) | 7953(2) | 2188(2) | 21(1) |
| C(44) | 9736(3) | 8888(2) | 1688(2) | 19(1) |
| C(45) | 8820(3) | 9408(2) | 1711(2) | 20(1) |
| C(46) | 7790(2) | 8975(2) | 2218(2) | 16(1) |
| S(1) | 3006(1) | 5306(1) | 2354(1) | 14(1) |
| O(1) | 3075(2) | 7349(1) | 3322(1) | 11(1) |
| F(2) | 847(2) | 8100(1) | 6852(1) | 26(1) |
| N(2) | 997(2) | 5753(2) | 2984(1) | 13(1) |
| N(3) | 265(2) | 4361(2) | 1741(1) | 14(1) |
| C(1) | 1899(2) | 6708(2) | 3484(2) | 11(1) |

| | | | | |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| C(2) | 1307(2) | 5175(2) | 2327(2) | 13(1) |
| C(3) | -1176(2) | 4111(2) | 1790(2) | 19(1) |
| C(4) | -1824(3) | 4740(2) | 1085(2) | 25(1) |
| C(5) | 443(3) | 3695(2) | 965(2) | 20(1) |
| C(6) | 334(3) | 2513(2) | 1211(2) | 36(1) |
| C(51) | 1540(2) | 7109(2) | 4332(2) | 11(1) |
| C(52) | 2373(2) | 8181(2) | 4817(2) | 12(1) |
| C(53) | 2140(3) | 8533(2) | 5665(2) | 16(1) |
| C(54) | 1060(3) | 7785(2) | 6007(2) | 17(1) |
| C(55) | 184(3) | 6729(2) | 5537(2) | 17(1) |
| C(56) | 421(2) | 6397(2) | 4687(2) | 14(1) |
| Cl(1) | 4840(1) | 9357(1) | 2556(1) | 15(1) |
| Cl(2) | 2033(1) | 7314(1) | 1194(1) | 18(1) |

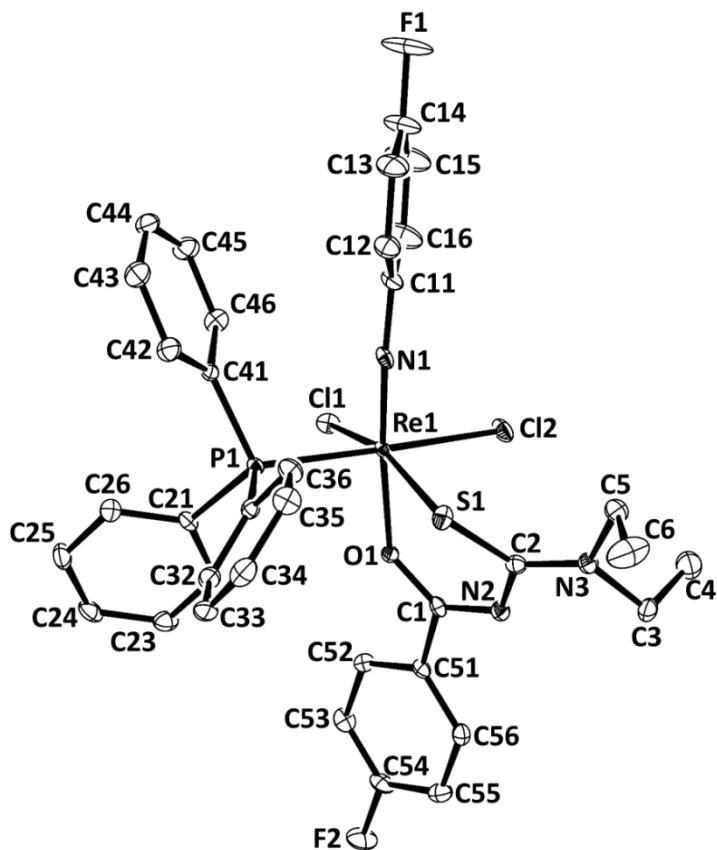


Abb. 8.11: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{-}p\text{-F-btu})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

[Re(NPhF)Cl(PPh₃)(HL^{1a})]Cl · MeCNTab. 8.23: Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NPhF)Cl(PPh₃)(HL^{1a})]Cl · MeCN.

| | |
|------------------------------------|--|
| Summenformel | C ₄₁ H ₄₄ N ₇ PS ₂ Cl ₂ FRe |
| Molare Masse | 1006.02 |
| Messtemperatur | 100(2) K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | Monoklin |
| Raumgruppe | P 2 ₁ /n |
| Elementarzelle | a = 17.572(6) Å α = 90° b = 9.853(4) Å β = 108.85(1)° c = 25.402(8) Å γ = 90° |
| Volumen | 4162(3) Å ³ |
| Z | 4 |
| Berechnete Dichte | 1.605 g/cm ³ |
| Absorptionskoeffizient | 3.231 mm ⁻¹ |
| F(000) | 2016 |
| Kristallgröße | 0.32 x 0.25 x 0.15 mm ³ |
| Thetabereich | 2.23 to 27.91° |
| Indizes | -23 ≤ h ≤ 23, -12 ≤ k ≤ 12, -33 ≤ l ≤ 32 |
| Gemessene Reflexe | 58113 |
| Unabhängige Reflexe | 9875 [R(int) = 0.0329] |
| Vollständigkeit bis Theta = 25.24° | 99.9 % |
| Absorptionskorrektur | Multiscan |
| Max. und min. Transmission | 0.7456 and 0.4836 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² |
| Reflexe / Restraints / Parameter | 9875 / 0 / 501 |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.069 |
| R1/ wR2 [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0240, wR2 = 0.0554 |
| R1/ wR2 (alle Reflexe) | R1 = 0.0275, wR2 = 0.0566 |
| Restelektronendichte | 1.462 und -1.205 e · Å ⁻³ |
| Diffraktometer | Bruker Venture D8 |

Tab. 8.24: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{1a})]\text{Cl} \cdot \text{MeCN}$.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| Re(1) | 6195(1) | 5743(1) | 3795(1) | 6(1) |
| N(1) | 6375(1) | 4201(2) | 3539(1) | 10(1) |
| F(1) | 7163(2) | -507(2) | 2717(1) | 57(1) |
| C(11) | 6550(2) | 3006(3) | 3324(1) | 13(1) |
| C(12) | 6640(2) | 2982(3) | 2800(1) | 24(1) |
| C(13) | 6840(2) | 1781(4) | 2596(1) | 29(1) |
| C(14) | 6932(2) | 655(3) | 2910(2) | 33(1) |
| C(15) | 6784(3) | 613(3) | 3406(2) | 40(1) |
| C(16) | 6605(2) | 1822(3) | 3620(2) | 35(1) |
| P(1) | 5111(1) | 6235(1) | 2900(1) | 8(1) |
| C(21) | 4196(2) | 6982(3) | 2978(1) | 10(1) |
| C(22) | 3526(2) | 6172(3) | 2942(1) | 12(1) |
| C(23) | 2827(2) | 6752(3) | 2994(1) | 14(1) |
| C(24) | 2789(2) | 8134(3) | 3082(1) | 14(1) |
| C(25) | 3453(2) | 8946(3) | 3123(1) | 14(1) |
| C(26) | 4155(2) | 8377(3) | 3076(1) | 12(1) |
| C(31) | 5328(2) | 7274(3) | 2367(1) | 11(1) |
| C(32) | 4761(2) | 8153(3) | 2017(1) | 15(1) |
| C(33) | 4897(2) | 8750(3) | 1558(1) | 19(1) |
| C(34) | 5598(2) | 8464(3) | 1439(1) | 24(1) |
| C(35) | 6165(2) | 7588(4) | 1783(1) | 29(1) |
| C(36) | 6038(2) | 7003(3) | 2248(1) | 20(1) |
| C(41) | 4754(1) | 4653(3) | 2513(1) | 10(1) |
| C(42) | 4651(2) | 3480(3) | 2799(1) | 13(1) |
| C(43) | 4391(2) | 2276(3) | 2513(1) | 16(1) |
| C(44) | 4220(2) | 2217(3) | 1937(1) | 18(1) |
| C(45) | 4314(2) | 3374(3) | 1650(1) | 16(1) |
| C(46) | 4578(2) | 4584(3) | 1934(1) | 13(1) |
| S(1) | 7318(1) | 6835(1) | 3615(1) | 12(1) |
| S(2) | 5122(1) | 5054(1) | 4121(1) | 10(1) |
| N(2) | 8824(1) | 6811(3) | 4340(1) | 17(1) |
| N(3) | 7842(1) | 5989(2) | 4668(1) | 10(1) |
| N(4) | 7028(1) | 5646(2) | 4580(1) | 9(1) |

| | | | | |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| N(5) | 6269(1) | 4894(2) | 5133(1) | 10(1) |
| N(6) | 5431(1) | 3073(2) | 4894(1) | 10(1) |
| C(1) | 9111(2) | 7339(4) | 3900(1) | 29(1) |
| C(2) | 9412(2) | 6668(3) | 4899(1) | 20(1) |
| C(3) | 8051(2) | 6511(3) | 4252(1) | 11(1) |
| C(4) | 6839(1) | 5645(2) | 5059(1) | 9(1) |
| C(5) | 5663(2) | 4262(2) | 4754(1) | 9(1) |
| C(6) | 4673(2) | 2403(3) | 4579(1) | 14(1) |
| C(7) | 4799(2) | 1187(3) | 4254(1) | 28(1) |
| C(8) | 5934(2) | 2399(3) | 5412(1) | 13(1) |
| C(9) | 6684(2) | 1751(3) | 5347(1) | 22(1) |
| C(51) | 7269(1) | 6521(3) | 5545(1) | 10(1) |
| C(52) | 7523(2) | 7825(3) | 5467(1) | 12(1) |
| C(53) | 7821(2) | 8688(3) | 5920(1) | 16(1) |
| C(54) | 7849(2) | 8270(3) | 6449(1) | 18(1) |
| C(55) | 7599(2) | 6969(3) | 6531(1) | 19(1) |
| C(56) | 7316(2) | 6095(3) | 6081(1) | 14(1) |
| Cl(1) | 5906(1) | 8075(1) | 4039(1) | 12(1) |
| Cl(2) | 8674(1) | 3767(1) | 5459(1) | 19(1) |
| N(7) | 4557(4) | 5163(5) | 557(2) | 82(2) |
| C(60) | 4092(4) | 4696(5) | 121(2) | 62(1) |
| C(61) | 3571(4) | 4235(6) | -347(3) | 87(2) |

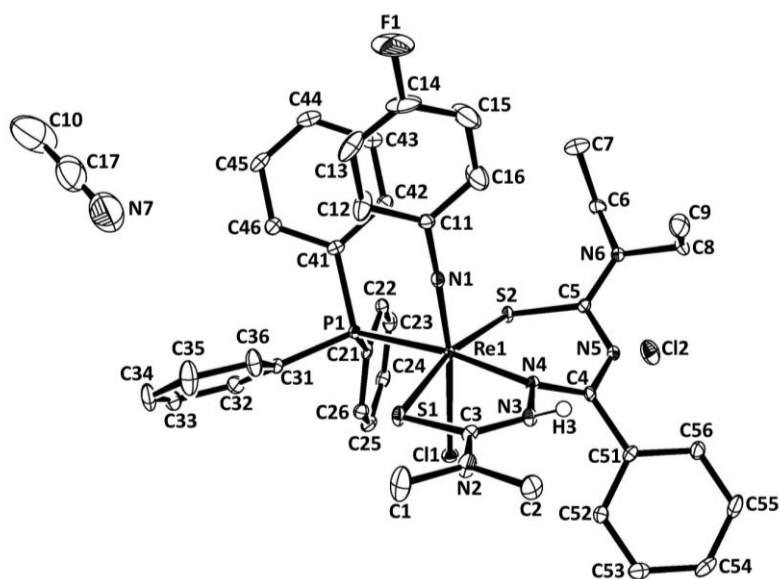


Abb. 8.12: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{1a})]\text{Cl} \cdot \text{MeCN}$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen ausgeblendet.

Tab. 8.25: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus den optimierten Strukturen der Isomere von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{tfac})]$.

| | <i>trans</i> | <i>cis</i> |
|---------------------------|--------------|------------|
| Bindungslängen [Å] | | |
| Re1 – N1 | 1.724 | 1.724 |
| N1 – C11 | 1.363 | 1.362 |
| Re1 – O1 | 2.066 | 2.070 |
| Re1 – O2 | 2.108 | 2.101 |
| Re1 – P1 | 2.435 | 2.433 |
| Re1 – Cl1 | 2.427 | 2.428 |
| Re1 – Cl2 | 2.396 | 2.397 |
| Bindungswinkel [°] | | |
| Re1 – N1 – C11 | 168.49 | 168.70 |
| O2 – Re1 – N1 | 170.80 | 170.90 |
| Cl1 – Re1 – Cl2 | 162.81 | 162.96 |
| O1 – Re1 – P1 | 166.96 | 166.88 |
| N1 – Re1 – O1 | 102.79 | 102.20 |
| N1 – Re1 – Cl1 | 92.15 | 92.02 |
| N1 – Re1 – Cl2 | 102.6 | 102.68 |
| N1 – Re1 – P1 | 90.13 | 90.74 |
| O2 – Re1 – O1 | 83.11 | 83.12 |
| O2 – Re1 – P1 | 84.27 | 84.37 |
| O2 – Re1 – Cl1 | 81.40 | 81.19 |
| O2 – Re1 – Cl2 | 84.87 | 84.98 |
| O1 – Re1 – Cl1 | 84.92 | 84.85 |
| O1 – Re1 – Cl2 | 83.21 | 83.66 |
| P1 – Re1 – Cl1 | 90.73 | 90.17 |
| P1 – Re1 – Cl2 | 98.11 | 98.29 |

Tab. 8.26: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus den optimierten Strukturen der Isomere von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Ph-tfac})]$.

| | <i>trans</i> | <i>cis</i> |
|---------------------------|--------------|------------|
| Bindungslängen [Å] | | |
| Re1 – N1 | 1.738 | 1.736 |
| N1 – C11 | 1.368 | 1.367 |
| Re1 – O1 | 2.077 | 2.077 |
| Re1 – O2 | 2.090 | 2.100 |
| Re1 – P1 | 2.488 | 2.487 |
| Re1 – Cl1 | 2.436 | 2.433 |
| Re1 – Cl2 | 2.465 | 2.466 |
| Bindungswinkel [°] | | |
| Re1 – N1 – C11 | 169.94 | 169.07 |
| O2 – Re1 – N1 | 172.82 | 172.63 |
| Cl1 – Re1 – Cl2 | 164.08 | 163.91 |
| O1 – Re1 – P1 | 168.39 | 170.16 |
| N1 – Re1 – O1 | 100.04 | 98.09 |
| N1 – Re1 – Cl1 | 91.91 | 91.62 |
| N1 – Re1 – Cl2 | 101.34 | 101.91 |
| N1 – Re1 – P1 | 91.48 | 91.47 |
| O2 – Re1 – O1 | 83.59 | 83.79 |
| O2 – Re1 – P1 | 85.12 | 86.99 |
| O2 – Re1 – Cl1 | 82.29 | 81.46 |
| O2 – Re1 – Cl2 | 85.06 | 85.32 |
| O1 – Re1 – Cl1 | 83.71 | 85.12 |
| O1 – Re1 – Cl2 | 85.32 | 84.37 |
| P1 – Re1 – Cl1 | 91.05 | 90.68 |
| P1 – Re1 – Cl2 | 97.44 | 97.71 |

Tab. 8.27: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus den optimierten Strukturen der Isomere von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Napht-fac})]$.

| | <i>trans</i> | <i>cis</i> |
|---------------------------|--------------|------------|
| Bindungslängen [Å] | | |
| Re1 – N1 | 1.737 | 1.736 |
| N1 – C11 | 1.367 | 1.367 |
| Re1 – O1 | 2.076 | 2.076 |
| Re1 – O2 | 2.092 | 2.102 |
| Re1 – P1 | 2.488 | 3.487 |
| Re1 – Cl1 | 2.436 | 2.434 |
| Re1 – Cl2 | 2.465 | 2.469 |
| Bindungswinkel [°] | | |
| Re1 – N1 – C11 | 170.32 | 168.79 |
| O2 – Re1 – N1 | 172.99 | 171.78 |
| Cl1 – Re1 – Cl2 | 163.89 | 164.75 |
| O1 – Re1 – P1 | 168.46 | 169.34 |
| N1 – Re1 – O1 | 99.81 | 98.61 |
| N1 – Re1 – Cl1 | 91.95 | 90.76 |
| N1 – Re1 – Cl2 | 101.34 | 101.57 |
| N1 – Re1 – P1 | 91.65 | 91.91 |
| O2 – Re1 – O1 | 83.71 | 83.88 |
| O2 – Re1 – P1 | 85.06 | 85.95 |
| O2 – Re1 – Cl1 | 82.39 | 81.66 |
| O2 – Re1 – Cl2 | 84.92 | 86.42 |
| O1 – Re1 – Cl1 | 83.40 | 84.29 |
| O1 – Re1 – Cl2 | 85.38 | 85.01 |
| P1 – Re1 – Cl1 | 91.03 | 91.18 |
| P1 – Re1 – Cl2 | 97.70 | 97.40 |

Tab. 8.28: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus den optimierten Strukturen der Isomere von $[\text{Re}(\text{NPhF})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)(\text{Bu}^t\text{-tfac})]$.

| | <i>trans</i> | <i>cis</i> |
|---------------------------|--------------|------------|
| Bindungslängen [Å] | | |
| Re1 – N1 | 1.738 | 1.736 |
| N1 – C11 | 1.367 | 1.367 |
| Re1 – O1 | 2.074 | 2.081 |
| Re1 – O2 | 2.092 | 2.102 |
| Re1 – P1 | 2.487 | 2.487 |
| Re1 – Cl1 | 2.436 | 2.435 |
| Re1 – Cl2 | 2.466 | 2.467 |
| Bindungswinkel [°] | | |
| Re1 – N1 – C11 | 169.55 | 168.87 |
| O2 – Re1 – N1 | 172.25 | 172.89 |
| Cl1 – Re1 – Cl2 | 164.08 | 164.34 |
| O1 – Re1 – P1 | 167.85 | 171.55 |
| N1 – Re1 – O1 | 100.60 | 97.00 |
| N1 – Re1 – Cl1 | 91.76 | 91.30 |
| N1 – Re1 – Cl2 | 101.51 | 101.73 |
| N1 – Re1 – P1 | 91.44 | 91.26 |
| O2 – Re1 – O1 | 83.35 | 83.47 |
| O2 – Re1 – P1 | 84.88 | 88.55 |
| O2 – Re1 – Cl1 | 82.07 | 81.65 |
| O2 – Re1 – Cl2 | 85.40 | 85.37 |
| O1 – Re1 – Cl1 | 85.01 | 85.46 |
| O1 – Re1 – Cl2 | 83.74 | 84.39 |
| P1 – Re1 – Cl1 | 91.00 | 91.13 |
| P1 – Re1 – Cl2 | 97.60 | 97.25 |