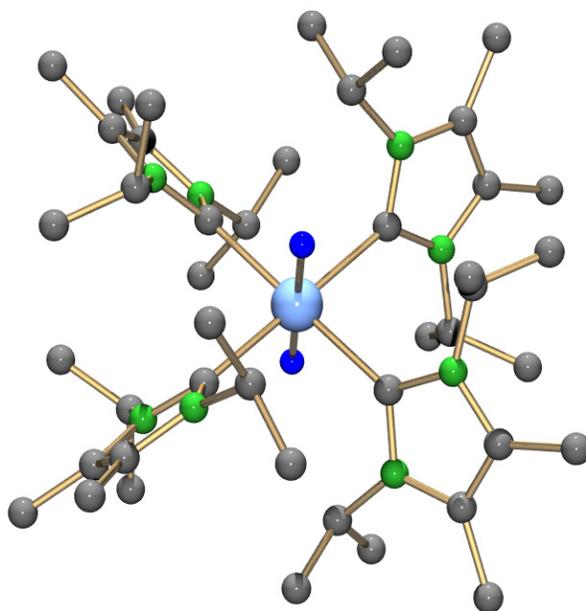


# Neue metallorganische Rhenium- und Technetiumkomplexe



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

vorgelegt von  
**Henrik Braband**  
aus Berlin

Dezember 2005



1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Abram

2. Gutachter: Prof. Dr. Peter Roesky

Tag der mündlichen Prüfung: 20.01.2006



Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Ulrich Abram für die Themenstellung, die lehrreiche Zeit, seine große Begeisterung für die Chemie, die vielen motivierenden Diskussionen, seine ständige Gesprächsbereitschaft und die Möglichkeit der Auslandsaufenthalte.

Herrn Prof. Dr. Peter Roesky für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Frau Silke Bergemann aus der Gruppe von Prof. Dr. Ronald Gust für die Durchführung der Zytotoxizitätstests.

Adelheid Hagenbach für ihre Unterstützung und Hilfe bei der Auswahl, Präparation und Vermessung der Kristalle und für die freundschaftliche Zusammenarbeit im Labor und Praktikum.

Theresa I. Kückmann für ihre Hilfe und ihr andauerndes Interesse an dieser Chemie.

Allen die zur Minimierung der Fehler dieser Arbeit beigetragen haben, ganz besonders Jacqueline Grewe.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Radiochemie für die sehr gute Arbeitsatmosphäre, das Miteinander und das freundschaftliche Verhältnis.

Meinen Praktikanten Brian Garms, Theresa I. Kückmann, Saskia Neubacher, Stefanie Grosskopf, Daniel Przyrembel, Eda Yegen, Elisabeth Oelke und Oliver Blatt, die durch ihre engagierte Mitarbeit diese Arbeit vorangetrieben haben.

Meiner Mutter für ihre langjährige Unterstützung und dafür, dass sie nicht aufgibt.

Jutta für die wundervolle Zeit und den Wunsch nach mehr.



## Veröffentlichte Teile dieser Arbeit

*Stable Nitridorhenium(V) Complexes with an N-Heterocyclic Carben,*  
H. Braband, U. Abram, *Chem. Commun.* **2003**, 2436.

*Synthesis and Structural Characterization of Cationic Rhenium(V) and Technetium(V) Dioxo Complexes Containing Four N-Heterocyclic Carbene Ligands,*  
H. Braband, T. I. Zahn, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6160.

*Nitridorhenium(V) Complexes with 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-ylidene,*  
H. Braband, S. Neubacher, S. Grosskopf, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1645.

*Nitridotechnetium(V) Complexes with N-Heterocyclic Carbenes and Unexpected (OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)<sup>2-</sup> Coligands,* H. Braband, U. Abram, *Organometallics* **2005**, *24*, 3362.

*[{ReN(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>}{ReO<sub>3</sub>N}]<sub>2</sub> - Structural Evidence for the Nitridotrioxorhenate(VII) Anion, [ReO<sub>3</sub>N]<sup>2-</sup>,* H. Braband, E. Yegen, E. Oehlke, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2408.

*Rhenium and Technetium Complexes with N-Heterocyclic Carbenes - A Review,*  
H. Braband, T. I. Kückmann, U. Abram, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 5421.

*Phenylimidorhenium(V) Complexes with 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazole-2-ylidene Ligands,* H. Braband, D. Przyrembel, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, Article in Press.



# Inhaltsverzeichnis

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>1</b>   |
| <b>2</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion Teil I</b>                         |            |
|          | <b>Re- und Tc-Komplexe mit Thio- und Azakronenethern</b>        | <b>3</b>   |
| 2.1      | Re- und Tc-Komplexe mit 1,4,7-Trithiacyclononan . . . . .       | 4          |
| 2.2      | Re- und Tc-Komplexe mit 1,4,7-Triazacyclononan . . . . .        | 6          |
| <b>3</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion Teil II</b>                        |            |
|          | <b>Re- und Tc-Komplexe mit N-heterocyclischen Carbenen</b>      | <b>19</b>  |
| 3.1      | N-Heterocyclische Carbene . . . . .                             | 19         |
| 3.2      | Re(V)- und Tc(V)-Komplexe . . . . .                             | 23         |
| 3.2.1    | Reaktionen mit Carbenen des Imidazolylden-Typs . . . . .        | 27         |
| 3.2.1.1  | Re(V)-Oxokomplexe . . . . .                                     | 27         |
| 3.2.1.2  | Tc(V)-Oxokomplexe . . . . .                                     | 35         |
| 3.2.1.3  | Re(V)-Nitridokomplexe . . . . .                                 | 44         |
| 3.2.1.4  | Tc(V)-Nitridokomplexe . . . . .                                 | 63         |
| 3.2.1.5  | Re(V)-Imidokomplexe . . . . .                                   | 77         |
| 3.2.2    | Reaktionen mit 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden . . . . . | 88         |
| 3.2.2.1  | Re(V)-Nitridokomplexe . . . . .                                 | 88         |
| 3.2.2.2  | Re(V)-Oxokomplexe . . . . .                                     | 103        |
| 3.2.3    | Zytotoxizitätstests . . . . .                                   | 113        |
| <b>4</b> | <b>Experimenteller Teil</b>                                     | <b>117</b> |
| 4.1      | Ausgangsverbindungen . . . . .                                  | 117        |
| 4.2      | Untersuchungsmethoden . . . . .                                 | 118        |
| 4.3      | Röntgenkristallstrukturanalyse . . . . .                        | 118        |
| 4.3.1    | Definition von R-Werten und $U_{eq}$ . . . . .                  | 120        |

|          |   |     |
|----------|---|-----|
| 4.4      | Synthesen . . . . .   | 121 |
| 4.4.1    | Liganden . . . . .  | 121 |
| 4.4.1.1  | 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene . . . . .  | 121 |
| 4.4.1.2  | 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden . . . . .  | 121 |
| 4.4.2    | Tc-Komplexe . . . . .   | 121 |
| 4.4.2.1  | $[\text{TcO}(\text{9aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ . . . . .                          | 122 |
| 4.4.2.2  | $[\text{TcO}_3(\text{9aneN}_3)]\text{Br}$ . . . . .   | 122 |
| 4.4.2.3  | $[\text{TcCl}_2(\text{OH}_2)(\text{9aneN}_3)]\text{Cl}$ . . . . .   | 122 |
| 4.4.2.4  | $[\text{TcO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{TcO}_4]$ . . . . .  | 123 |
| 4.4.2.5  | $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4][\text{TcO}_4](\text{PF}_6)$ . . . . .                      | 123 |
| 4.4.2.6  | $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$ . . . . .   | 124 |
| 4.4.2.7  | $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$ . . . . .                      | 124 |
| 4.4.2.8  | $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$ . . . . . | 125 |
| 4.4.3    | Re-Komplexe . . . . .   | 125 |
| 4.4.3.1  | $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{ReO}_4]$ . . . . .  | 125 |
| 4.4.3.2  | $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}$ . . . . .   | 126 |
| 4.4.3.3  | $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ . . . . .   | 127 |
| 4.4.3.4  | $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$ . . . . .                             | 127 |
| 4.4.3.5  | $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$ . . . . .                         | 128 |
| 4.4.3.6  | $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Br}_2$ . . . . .                             | 129 |
| 4.4.3.7  | $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$ . . . . .                       | 129 |
| 4.4.3.8  | $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ . . . . .                                | 130 |
| 4.4.3.9  | $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . . . . .                                     | 131 |
| 4.4.3.10 | $[\text{ReN}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . . . . .                           | 131 |
| 4.4.3.11 | $[\text{ReN}(\text{NC})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . . . . .                            | 132 |
| 4.4.3.12 | $[\text{ReN}(\text{PyS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . . . . .                           | 133 |
| 4.4.3.13 | $[\text{ReN}(\text{Ph}_2\text{PS}_2)(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . . . . .               | 133 |
| 4.4.3.14 | $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . . . . .                                | 134 |
| 4.4.3.15 | $[\text{ReOBr}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . . . . .                                | 134 |
| 4.4.3.16 | $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . . . . .                                 | 135 |
| 4.4.3.17 | $\{[\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\{[\text{ReO}_3\text{N}]\}_2$ . . . . .                             | 135 |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>6</b> | <b>Kristallographischer Anhang</b>   | <b>151</b> |
| 6.1      | Tc-Komplexe . . . . .  | 153        |
| 6.1.1    | [TcO(9aneN <sub>3</sub> )(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)]Br · H <sub>2</sub> O . . . . .                      | 153        |
| 6.1.2    | [TcO <sub>3</sub> (9aneN <sub>3</sub> )]Br . . . . .   | 155        |
| 6.1.3    | [TcCl <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )(9aneN <sub>3</sub> )]Cl . . . . .  | 157        |
| 6.1.4    | [TcO <sub>2</sub> (L <sup>i-Pr</sup> ) <sub>4</sub> ][TcO <sub>4</sub> ] · 1.5 THF . . . . .                       | 160        |
| 6.1.5    | [TcO(OH)(L <sup>Et</sup> ) <sub>4</sub> ][TcO <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) . . . . .                           | 164        |
| 6.1.6    | [TcN(L <sup>Et</sup> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> . . . . .   | 168        |
| 6.1.7    | [TcCl <sub>2</sub> (L <sup>Et</sup> ) <sub>4</sub> ]Cl . . . . .   | 172        |
| 6.1.8    | [TcN(L <sup>Et</sup> ) <sub>2</sub> (OSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> O)] . . . . .                           | 175        |
| 6.1.9    | [TcN(L <sup>Et</sup> )(PMe <sub>2</sub> Ph)(OSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> O)] . . . . .                    | 178        |
| 6.2      | Re-Komplexe . . . . .  | 181        |
| 6.2.1    | [ReO <sub>2</sub> (L <sup>i-Pr</sup> ) <sub>4</sub> ][ReO <sub>4</sub> ] · 1.5 THF . . . . .                       | 181        |
| 6.2.2    | [ReNCl(L <sup>Et</sup> ) <sub>4</sub> ]Cl · C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . . . .                                | 185        |
| 6.2.3    | {[ReN(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> ]{ReO <sub>3</sub> N}} <sub>2</sub> · 4MeOH . . . . .                      | 188        |
| 6.2.4    | {[ReN(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> ]{ReO <sub>3</sub> N}} <sub>2</sub> · 4MeOH<br>(2. Modifikation) . . . . . | 191        |
| 6.2.5    | {[ReN(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> ]{ReO <sub>3</sub> N}} <sub>2</sub> · 3MeOH · H <sub>2</sub> O . . . . .   | 194        |
| 6.2.6    | {[ReN(OH <sub>2</sub> )(L <sup>Et</sup> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O}[ReO <sub>3</sub> N] . . . . .             | 197        |
| 6.2.7    | [Re(NPh)Cl(L <sup>Et</sup> ) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .                               | 200        |
| 6.2.8    | [Re(NPh)Br(L <sup>Et</sup> ) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> · 0.5 MeOH . . . . .                    | 204        |
| 6.2.9    | [Re(NPh)(OH)(L <sup>Et</sup> ) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> · 0.25 MeOH . . . . .                 | 208        |
| 6.2.10   | [ReNCl <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> (HL <sup>Ph</sup> )] . . . . .                              | 212        |
| 6.2.11   | [ReNCl(HL <sup>Ph</sup> )(L <sup>Ph</sup> )] . . . . .   | 215        |
| 6.2.12   | [ReN(NCS)(HL <sup>Ph</sup> )(L <sup>Ph</sup> )] . . . . .  | 219        |
| 6.2.13   | [ReN(CN)(HL <sup>Ph</sup> )(L <sup>Ph</sup> )] . . . . .   | 223        |
| 6.2.14   | [ReN(PyS)(HL <sup>Ph</sup> )(L <sup>Ph</sup> )] · 3 MeOH . . . . .   | 227        |
| 6.2.15   | [ReOCl <sub>2</sub> (OMe)(PPh <sub>3</sub> )(HL <sup>Ph</sup> )] . . . . .   | 231        |
| 6.2.16   | [ReOCl <sub>2</sub> (OH)(PPh <sub>3</sub> )(HL <sup>Ph</sup> )] · CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> . . . . .        | 235        |
| 6.3      | Imidazoliumsalz . . . . .  | 240        |
| 6.3.1    | (HL <sup>i-Pr</sup> )Cl . . . . .  | 240        |
| 6.4      | Hinterlegungsdaten . . . . .   | 242        |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>243</b> |

## INHALTSVERZEICHNIS

---

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| <b>Publikationsliste</b> | <b>253</b> |
| <b>Lebenslauf</b>        | <b>255</b> |

## Verwendete Abkürzungen

|                       |   |
|-----------------------|---|
| 9aneN <sub>3</sub>    | 1,4,7-Triazacyclononan  |
| 9aneS <sub>3</sub>    | 1,4,7-Trithiacyclononan   |
| Abb.                  | Abbildung   |
| abs.                  | absolutiert   |
| Abschn.               | Abschnitt   |
| ber.                  | berechnet   |
| d                     | Dublett   |
| Et                    | Ethyl   |
| EtOH                  | Ethanol   |
| FAB                   | Fast Atom Bombardement  |
| <i>fac</i>            | facial  |
| gef.                  | gefunden  |
| h                     | Stunden   |
| HL <sup>Ph</sup>      | 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden                          |
| HL <sup>Ph</sup> -OMe | 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol |
| MHz                   | Mega Hertz  |
| i-Pr                  | iso-Propyl  |
| IR                    | Infrarot  |
| L                     | Ligand  |
| L <sup>Me</sup>       | 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-ylidene                           |
| L <sup>Et</sup>       | 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene                      |
| L <sup>i-Pr</sup>     | 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene                  |
| m                     | mittel (medium)   |
| M                     | Metallzentrum   |
| Me                    | Methyl  |
| MeOH                  | Methanol  |
| NBu <sub>4</sub>      | Tetrabutylammonium  |
| NEt <sub>4</sub>      | Tetraethylammonium  |
| NHC                   | N-heterocyclisches Carben                                       |
| NMR                   | Kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)           |

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

|      |                 |
|------|-----------------|
| Ph   | Phenyl          |
| st   | stark (strong)  |
| s    | Singulett       |
| t    | Triplett        |
| Tab. | Tabelle         |
| THF  | Tetrahydrofuran |
| w    | schwach (weak)  |