

# Kapitel 3

## Ergebnisse und Diskussion Teil II Re- und Tc-Komplexe mit N-heterocyclischen Carbenen

### 3.1 N-Heterocyclische Carbene

Allgemein handelt es sich bei Carbenen um neutrale Verbindungen mit einem zwei-bindigen Kohlenstoffatom, das sechs Elektronen in der Valenzschale besitzt. Carbene sind in den meisten Fällen gewinkelt und ihre Grenzorbitale werden systematisch immer mit  $\sigma$  und  $p_\pi$  bezeichnet. Theoretisch gibt es vier Möglichkeiten, wie die freien Elektronen in diesen Orbitalen vorliegen können (s. Abb. 3.1). Dabei stellt der Triplett-Zustand  $^1B_1$  einen angeregten Zustand des Grundzustandes  $^3B_1$  dar. Der re-

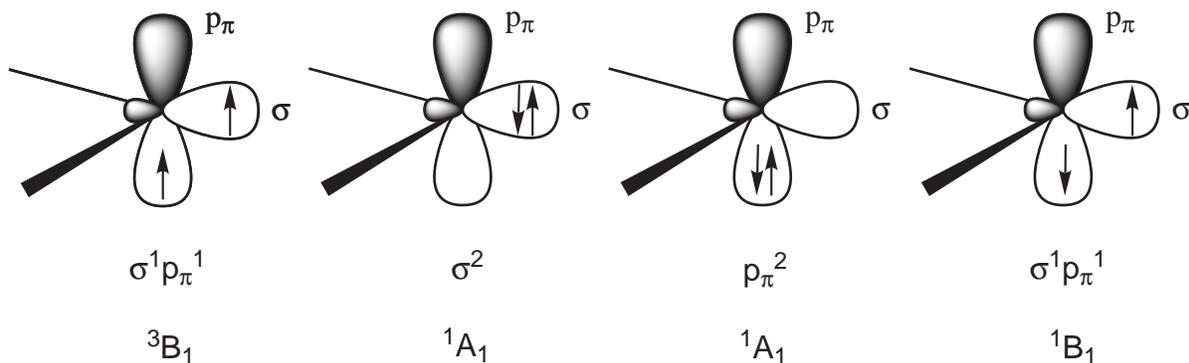


Abbildung 3.1: Mögliche Elektronenkonfigurationen eines Carbens.

levante Singulett-Zustand ist der  $\sigma^2$  Zustand, da sich gezeigt hat, dass dieser stabiler ist als der  $p_\pi^2$ -Zustand.

Man unterscheidet daher prinzipiell zwischen Singulett- und Triplettcarbenen. Ursprünglich bezeichnete man diese beiden Carbenklassen nach ihren Entdeckern E. O. Fischer (monoheteroatomstabilisierte Singulettcarbene) und R. R. Schrock (Triplettcarbene). Nachdem Öfele und Wanzlick unabhängig voneinander 1968 erstmals von der Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes durch basische Metallkomplexe berichteten [51, 52], etablierten sich diheteroatomstabilisierte Carbene als eine neue Carbenklasse. Rein formal leiten sich diese von den Fischer-Carbenen ab, d.h. es handelt sich um Singulettcarbene. Nach dem es Arduengo *et al.* erstmals gelungen war, das 1,3-Bis(adamantyl)imidazol-2-yliden zu kristallisieren und strukturell zu untersuchen [53], führte dies zu einem sehr großen und bis heute anhaltenden Forschungsinteresse.

Triplettcarbene besitzen zwei ungepaarte Elektronen, was ihre Reaktivität dem eines Diradikals ähneln lässt. Demgegenüber stehen die Singulettcarbene mit einem gepaarten Elektronenpaar im gleichen Orbital und einem eher ambiphilen Charakter, d.h. sie besitzen sowohl nukleophile als auch elektrophile Eigenschaften. Die Anordnung der Elektronen in den Grenzorbitalen wird insbesondere durch die Substituenten des Carben-Kohlenstoffatoms und deren Eigenschaften bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass Substituenten mit einem negativ induktiven Effekt den Singulett-Zustand am Carben-Kohlenstoffatom begünstigen und dementsprechend Substituenten mit einem positiv induktiven Effekt eher zu einem Triplett-Zustand führen. Einen ebenso großen Einfluss wie der induktive Effekt besitzt auch der mesomere Effekt der Substituenten. Hierbei kann man  $\pi$ -Elektronendonoren (Bsp. -F, -Cl, -Br, -I, -NR<sub>2</sub>, -PR<sub>2</sub>, -SR, -SR<sub>3</sub> usw.) und  $\pi$ -elektronenziehende Gruppen (Bsp. -COR, -CN, CF<sub>3</sub>, -BR<sub>2</sub>, -SiR<sub>3</sub>, -PR<sub>3</sub><sup>+</sup> usw.) unterscheiden. Insgesamt lassen sich drei unterschiedliche Substitutionsmuster am Carben-Kohlenstoffatom diskutieren (s. Abb. 3.2).

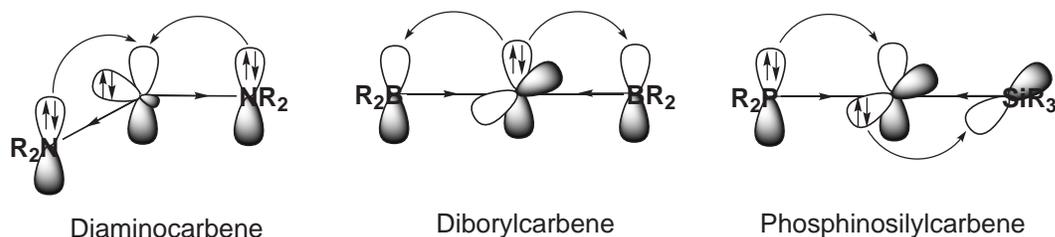
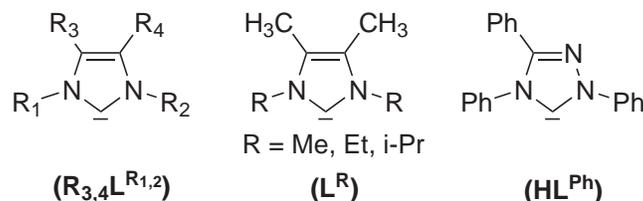


Abbildung 3.2: Mögliche Substitutionsmuster am Carbenkohlenstoff.

1. Das Carben-Kohlenstoffatom besitzt zwei  $\pi$ -Elektronen schiebende und  $\sigma$ -Elektronen ziehende Substituenten („push,push mesomeric - pull,pull inductive“). In diesem Fall wird der durch die höhere Elektronegativität der Substituenten hervorgerufene Elektronenmangel am Kohlenstoffatom durch den mesomeren Effekt der freien  $\pi$ -Elektronenpaare des Substituenten ausgeglichen. Typische Vertreter dieses Substitutionsmusters sind Diaminocarbene.
2. Das Carben-Kohlenstoffatom besitzt zwei  $\pi$ -Elektronen ziehenden und  $\sigma$ -Elektronen schiebenden Substituenten. In diesem Fall liegt der entgegengesetzte Fall zum Ersten vor. Typische Vertreter hierfür sind Diborylcarbene.
3. Das Carben-Kohlenstoffatom ist von einem  $\pi$ -Elektronen schiebenden und von einem  $\pi$ -Elektronen ziehenden Substituenten substituiert („push,pull - mesomeric“). In diesem Fall spielen die induktiven Effekte eine untergeordnete Rolle. Vertreter hierfür sind Phosphanosilyl- und Phosphanophosphoniocarbene.

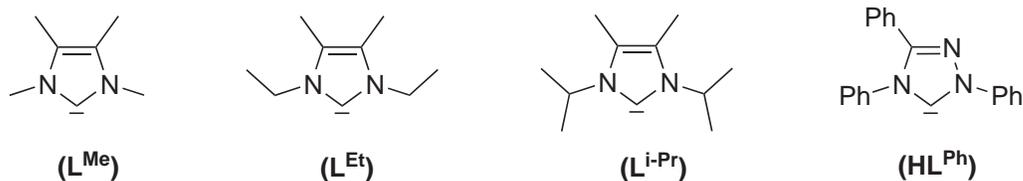
Bei N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) handelt es sich um cyclische Diaminocarbene, d.h. sie gehören zum 1. Fall und sind Singulettcarbene. Man kennt heute eine Vielzahl unterschiedlicher NHCs, wobei gelegentlich auch nicht cyclische Diaminocarbene dazu gezählt werden [54, 55]. Man unterscheidet zwei grundlegend unterschiedliche Arten von NHCs, solche, die sich von Imidazolderivaten ( $R_{3,4}L^{R_{1,2}}$  und  $L^R$ ) ableiten und das 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden ( $HL^{Ph}$ ).



Während sich die Carbene vom Typ  $R_{3,4}L^{R_{1,2}}$  gewöhnlich durch Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes mit starken Basen oder Metallhydriden darstellen lassen [56–59], sind die 4,5-Dimethylimidazol-2-ylidene des Typs  $L^R$  über die Reduktion des korrespondierenden Imidazol-2(3*H*)-thions mit Kalium in siedendem THF zugänglich [60]. Das Triazolderivat  $HL^{Ph}$  kann sehr leicht über die thermische Eliminierung von Methanol aus 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol synthetisiert werden [61, 62].

Das Koordinationsverhalten von NHCs mit Metallen unterscheidet sich stark von dem der „klassischen“ Singulettcarbene („Fischer-Carbene“). Im Unterschied zu diesen fungieren N-heterocyclische Carbene fast ausschließlich als  $\sigma$ -Donoren. Eine  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Carbenkohlenstoff wird in den meisten Fällen nicht beobachtet [54, 63]. Dies führt im Festkörper zu deutlich längeren Metall-Kohlenstoff-Bindungen (z.B.  $\text{Re-C}_{\text{NHC}}$  2.1–2.2 Å) als bei Verbindungen mit „normalen“ Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungen (z.B.  $\text{Re-C}_{\text{Fischer-Carben}}$  1.8–1.9 Å).

Die in dieser Arbeit eingesetzten Carbene sind vom Imidazolyriden-Typ  $\text{L}^{\text{R}}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}$ ) und vom Triazolyriden-Typ  $\text{HL}^{\text{Ph}}$ .



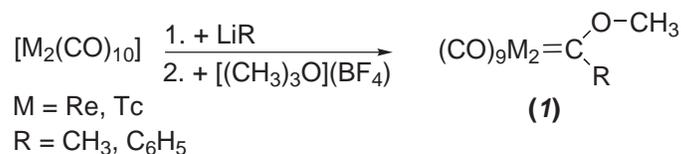
Die Liganden  $\text{L}^{\text{Me}}$ ,  $\text{L}^{\text{Et}}$  und  $\text{L}^{\text{i-Pr}}$  wurden ausgewählt, da sie durch ihren ansteigenden sterischen Anspruch systematische Untersuchungen zum Einfluss dieses Faktors auf die möglichen Produkte erlauben. Darüber hinaus haben Rechnungen gezeigt, dass die Basizität der Carbene in der Reihenfolge  $\text{R}=\text{Me} < \text{R}=\text{Et}$  (nicht berechnet)  $< \text{R}=\text{i-Pr}$  ansteigt [64], was eine Untersuchung des Einflusses der Nukleophilie der Liganden auf die Komplexbildung ermöglicht.

Das Carben vom Triazolyriden-Typ  $\text{HL}^{\text{Ph}}$  ist im Vergleich zu den Imidazolyriden-Carbenen deutlich weniger nukleophil und damit auch wesentlich stabiler („erstes kommerziell erhältliches Carben“). Aus diesem Grund sollten Reaktionen mit diesem Liganden langsamer und eher unter thermodynamischer als unter kinetischer Kontrolle ablaufen. Darüber hinaus besitzt dieser Ligand den weitaus größten sterischen Anspruch der verwendeten Carbene.

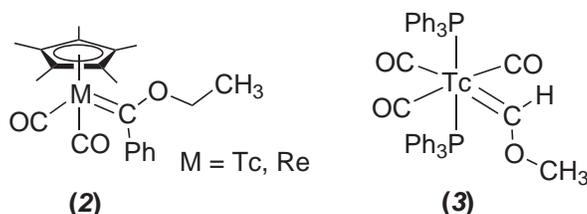
### 3.2 Re(V)- und Tc(V)-Komplexe

Die weitaus größte Zahl von strukturell charakterisierten Rhenium- und Technetiumverbindungen beinhalten das Metall in der Oxidationsstufe „+V“ [1, 2]. Begründen lässt sich dies durch die große Stabilität von Rhenium(V)- und Technetium(V)-Oxo-, Nitrido- und Imidozentren mit einer Vielzahl unterschiedlicher Liganden. Die  $O^{2-}$ ,  $N^{3-}$  und  $NR^{2-}$  Liganden sind durch ihre sehr guten  $\pi$ -Donoreigenschaften in der Lage, Metalle in hohen Oxidationsstufen zu stabilisieren, was ihre Dominanz auf dieser Oxidationsstufe erklärt.

Das Interesse an metallorganischen Rhenium- bzw. Technetiumkomplexen wurde relativ früh geweckt und die ersten Re- und Tc-Fischercarbenkomplexe wurden schon 1972 von E.O. Fischer *et al.* synthetisiert und charakterisiert [65]. Der dabei eingeschlagene Weg, nukleophiler Angriff auf eine Carbonylgruppe der Edukte  $[M_2CO_{10}]$  ( $M = Re, Tc$ ) mit anschließender Alkylierung der gebildeten Anionen, führt zu Produkten der allgemeinen Formel  $[(CO)_9M_2C(OCH_3)R]$  ( $M = Re, Tc$ ;  $R = CH_3, C_6H_5$ ) (**1**).

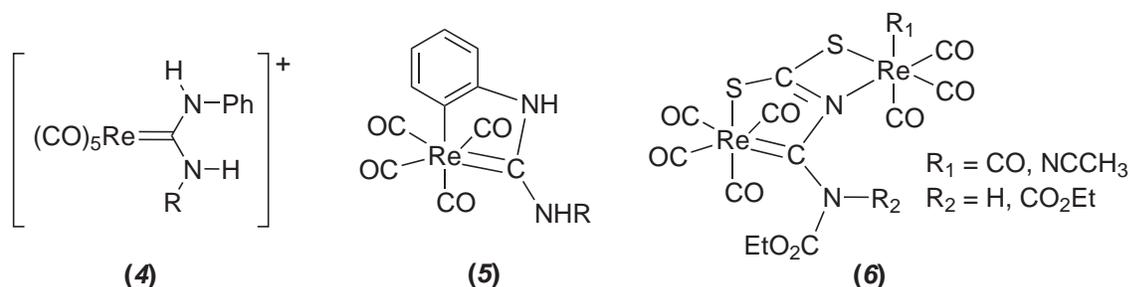


In Anlehnung an diese Synthese konnten auch Fischercarbenkomplexe mit  $cp^*$ - (**2**) und  $PPh_3$ -Liganden (**3**) dargestellt werden [66, 67].



Neben diesem „klassischen“ Syntheseweg wurden eine Reihe weiterer Möglichkeiten zur Synthese von Re heteroatomstabilisierten Carbenkomplexen aufgezeigt. So liefern die Reaktionen von  $[Re(CO)_5]^-$  mit den unsymmetrischen Carbodiimiden  $PhN=C=N-R$  ( $R = Pr^i, Bu^i$ ) und deren anschließender Protonierung die kationischen Komplexe  $[Re(CO)_5C(NHPh)NHR]^+$  (**4**) [68]. Die sehr ähnlichen Verbindungen  $[ReBr(CO)_4\{C(NHPh)(NHR)\}]$  ( $R = Pr^i, Pr$ ) erhält man durch Umsetzung des Isocyanidkomple-

xes  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{CNPh})]$  mit Propylamin oder Isopropylamin [69]. Durch anschließende Reaktion mit  $\text{Et}_2\text{NH}$  lassen sich diese beiden Verbindungen in die entsprechenden cyclometallierten Komplexe  $[\text{Re}(\text{CO})_4\eta^2\text{-C}(\text{NHR})(\text{NHC}_6\text{H}_4)]$  (**5**) ( $\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Pr}$ ) überführen [70].

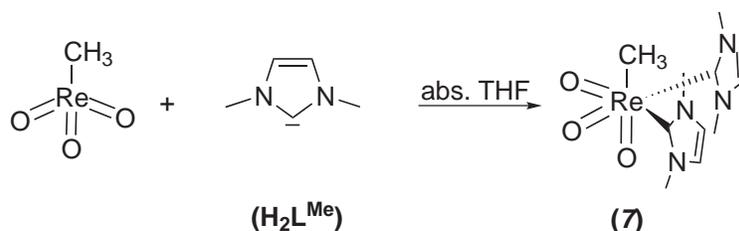


Der Angriff eines Amins auf eine Nitrilgruppe ist ebenfalls eine verbreitete Möglichkeit zur Synthese von heteroatomstabilisierten Re-Carbenkomplexen. Dies konnte durch Umwandlung des Nitrilderivates  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{CNPh})(\text{NCMe})]$  in die Diaminocarbenkomplexe  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{NH}_2\text{R})\text{C}(\text{NHPH})(\text{NHR})]$  und  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{NH}_2\text{R})_2\{\text{C}(\text{NHPH})(\text{NHR})\}]\text{Br}$  gezeigt werden [71]. Ähnliche Verbindungen lassen sich über eine photochemische Reaktion darstellen. Dabei führt die Umsetzung von  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  mit Tetramethylthioharnstoff zu zwei fünfkernigen Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{Re}_5(\text{CO})_{17}(\mu\text{-R})(\mu_4\text{-S})\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$  ( $\text{R} = \text{SH}$  oder  $\text{OH}$ ) [72].

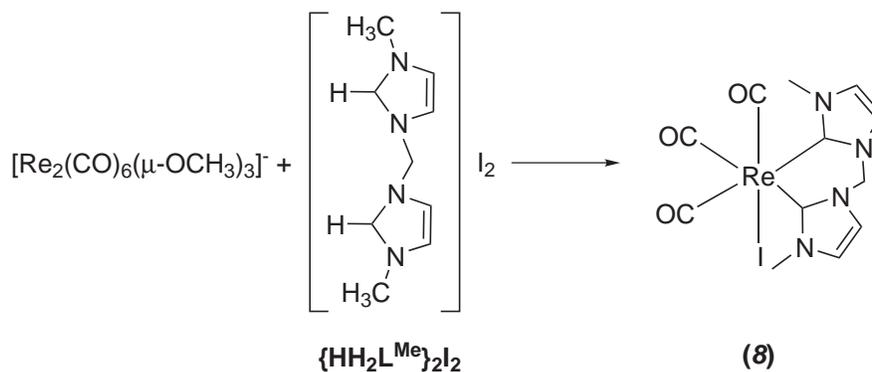
Ein eher ungewöhnlicher Syntheseweg für heteroatomstabilisierte Carbenkomplexe stellt die Insertion des organischen Isothiocyanates  $\text{EtO}_2\text{CN}=\text{C}=\text{S}$  in die Rhenium-Rhenium Einfachbindung der Ausgangsverbindung  $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{MeCN})]$  dar. Die sich der Insertion anschließende Umlagerung führt zu zwei Dimeren (**6**), welche jeweils einen  $(\text{EtO}_2\text{C})_2\text{NC}=\text{NCS}_2$  Liganden enthalten [73, 74]. Hierbei lässt sich rein formal die zentrale Einheit als heteroatomstabilisiertes Carben beschreiben.

Trotz des früh einsetzenden Interesses an der Koordinationschemie von Carbenen mit Rhenium und Technetium existierten bis 2003 keine Technetiumkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenen. Auch die Anzahl an Rheniumkomplexen mit NHC-Liganden ist überschaubar.

Die sehr empfindliche Verbindung  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3(\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}})_2]$  (**7**) lässt sich durch Umsetzung von  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3]$  mit 1,3-Dimethyl-imidazol-2-yliden ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}}$ ) in Form eines gelben Pulvers isolieren [75]. Das Produkt wurde spektroskopisch vollständig analysiert, eine Röntgenstrukturanalyse dieses Komplexes war aufgrund der schon bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  einsetzenden Zersetzung nicht möglich.



Obwohl es sich bei N-heterocyclischen Carbenen formal um Fischer-Carbene handelt, die bevorzugt Metalle auf niedrigen Oxidationsstufen stabilisieren, ist auch die Anzahl an NHC-Komplexen des Rheniums auf der Oxidationsstufe „+I“ klein. 1992 konnten Herrmann *et al.* durch Umsetzung von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_3]$  mit dem Bis(imidazolium)iodid 1,1'-Methylen-bis(3-methyl-1*H*-imidazolium)-diiodid  $\{\text{HH}_2\text{L}^{\text{Me}}\}_2\text{I}_2$  zeigen, dass dies ein guter Ersatz für  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  bei der Synthese von Verbindungen mit  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmenten ist [76]. Als Produkt dieser Reaktion lässt sich der Bis(carben)rhenium(I)komplex  $[\text{ReI}(\text{CO})_3(\{\text{H}_2\text{L}^{\text{Me}}\}_2)]$  (**8**) isolieren. Bemerkenswert dabei ist, dass die Deprotonierung des Imidazoliumsalzes ohne Zugabe einer Base möglich ist.



Ausgehend von den Arbeiten von Kuang-Lieh Lu *et al.* [69] wurde 1996 ein weiterer Syntheseweg für die Darstellung von Rhenium(I)-NHC-Komplexen veröffentlicht. Der nukleophile Angriff des Aminophosphanimins  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{PPh}_3$  (**9**) auf einen Carbonylliganden des  $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$  liefert einen Isocyanatkomplex (**10**), der sich durch einen nachfolgenden intramolekularen Ringschluss in den stabilen Carbenkomplex (**11**) umwandelt (s. Abb. 3.3) [77]. Dieser Komplex ist in der Lage, auf die gleiche Weise mit einem weiteren Äquivalent des Aminophosphanimins zu reagieren und so den Bromotricarbonylbis(carben)rhenium(I)komplex (**12**) zu bilden. Darüber hinaus kann die Verbindung (**11**) mit zweizähligen Liganden (L-L), wie z.B. Diimi-

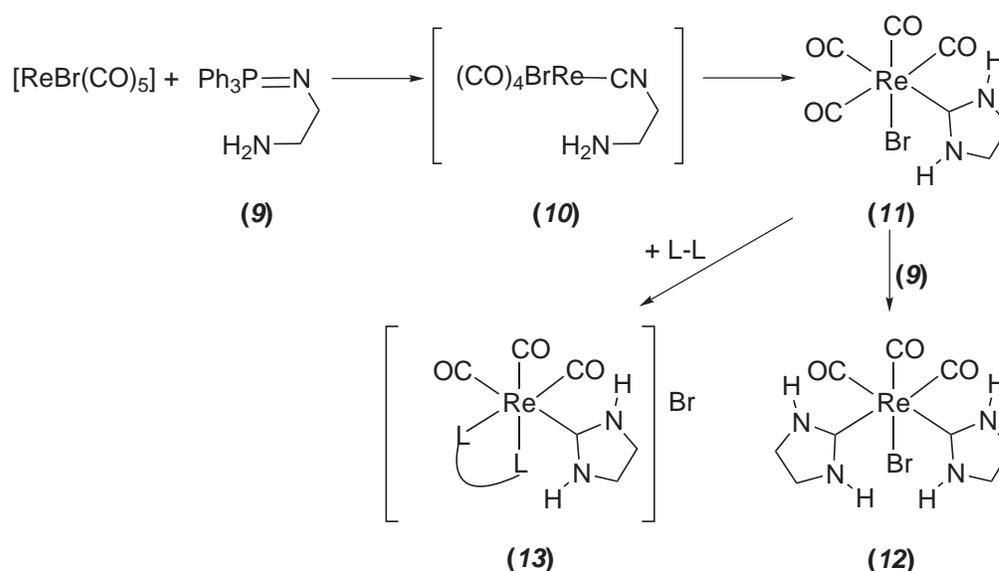


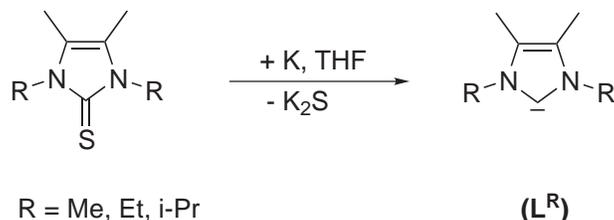
Abbildung 3.3: Synthese von Rhenium(I)-NHC-Komplexen durch den Angriff einer Carbonylgruppe des  $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$  mit einem Aminophosphanimin.

nen oder chelatisierenden Phosphanen unter Ausbildung des kationischen Komplexes  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L-L})(\text{Carben})]^+$  (**13**) reagieren [78].

Im Folgenden werden neue Möglichkeiten zur Synthese von Re- und Tc-Komplexen mit NHC-Liganden aufgezeigt und grundlegende Studien zum Koordinationsverhalten von Rhenium- und Technetiumausgangsverbindungen mit Oxo-, Nitrido- und Phenylimidozentren mit N-heterocyclischen Carbenen des Imidazol- und Triazoltyps vorgestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen und die daraus hervorgegangenen neuen Strukturen können helfen, ein besseres Verständnis für die Reaktivität von Rhenium- und Technetiumausgangsverbindungen mit NHC-Liganden zu entwickeln.

### 3.2.1 Reaktionen mit Carbenen des Imidazolylden-Typs

Die hier eingesetzten N-heterocyclischen Carbene sind alle 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene  $L^R$  ( $R = \text{Me, Et, i-Pr}$ ). Sie lassen sich leicht durch Reduktion des entsprechenden Imidazol-2(*3H*)-thions mit Kalium in THF darstellen [60].



Die so synthetisierten Carbene lassen sich bei strikter Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit einige Wochen in THF aufbewahren. Bei sorgfältiger Reduktion und sauberer Aufarbeitung lässt sich die so hergestellte THF-Lösung im Anschluss als Maßlösung verwenden.

Die Synthese der Carbene auf diesem Weg besitzt gegenüber der „klassischen“ NHC-Synthese (Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes) den großen Vorteil, dass die folgenden Umsetzungen ohne Zugabe einer Hilfsbase möglich sind und damit ungewollte Nebenreaktionen mit den Rheniumstartverbindungen vermieden werden können.

#### 3.2.1.1 Re(V)-Oxokomplexe

In Re(V)- und Tc(V)-Oxokomplexen kann das Sauerstoffzentrum in verschiedenen Erscheinungsformen auftreten. Es existieren sowohl Mono- und Dioxoverbindungen als auch  $\mu$ -oxoverbrückte Komplexe. Alle diese Formen stehen in Beziehung zueinander. Durch Addition von Wasser an die sechste Koordinationsstelle des häufig quadratisch pyramidal gebauten Monooxokomplexes  $[\text{MO}]^{3+}$  ( $M = \text{Re, Tc}$ ) und dessen anschließender schrittweiser Deprotonierung können  $[\text{MO}]^{3+}$ ,  $[\text{MO}(\text{OH}_2)]^{3+}$ ,  $[\text{MO}(\text{OH})]^{2+}$  und  $[\text{MO}_2]^+$  Zentren ineinander umgewandelt werden (s. Abb. 3.4). Durch den starken *trans*-Einfluss des Oxoliganden können die *trans*-ständigen Wasser- und Hydroxoliganden leicht durch Lösungsmittelmoleküle oder andere Liganden substituiert werden. Welches der Metallzentren gebildet wird, ist häufig von der Natur der vorhandenen Liganden abhängig. So führen negativ geladene Liganden bevorzugt zur Ausbildung des Monooxozentrums, wohingegen neutrale Liganden meistens zu Dioxozentren führen.

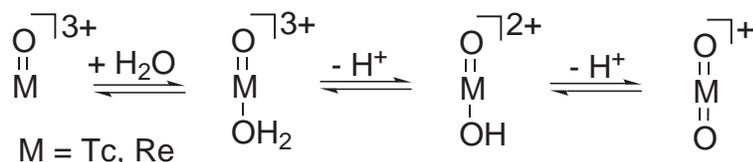
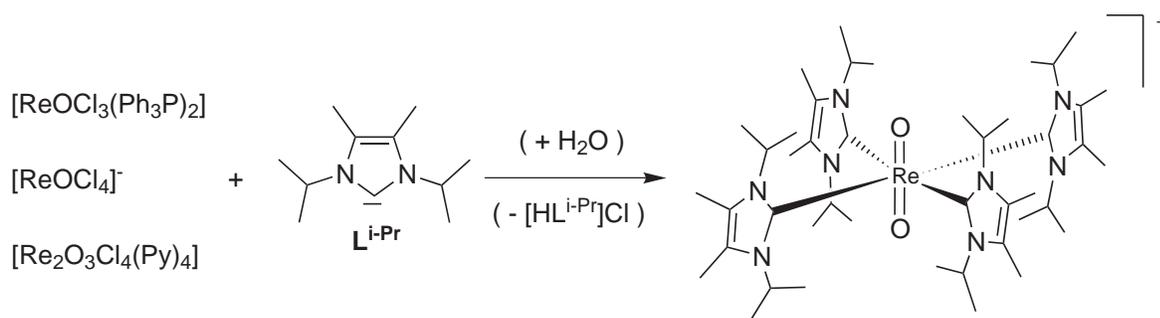


Abbildung 3.4: Mögliche Erscheinungsformen des Re- und Tc-Oxozentrums.

Obwohl die Koordinationschemie von N-heterocyclischen Carbenen seit vielen Jahren Gegenstand intensiver Forschung ist, konzentrierte sie sich meist auf die Synthese von Komplexen mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen. Eine Erklärung für diese Tatsache ist in der formalen „Verwandschaft“ der NHCs zu den klassischen Fischer-Carbenen zu suchen, die ausschließlich Metalle auf niedrigen Oxidationsstufen stabilisieren können. Aus diesem Grund ist die Anzahl an Publikationen, in denen von Carbenkomplexen mit Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen berichtet wird, sehr gering [75, 79, 80]. Unter ihnen gibt es nur eine Verbindung mit einem Metall-Oxozentrum,  $[\text{VOCl}_3\text{L}]$  ( $\text{L} = 1,3\text{-dimesitylimidazol-2-yliden}$ ), deren Struktur mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht wurde [79].

Die Umsetzung der Oxorheniumstartverbindungen  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $(\text{NBu}_4)\text{-}[\text{ReOCl}_4]^-$  oder  $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Py})_4]$  ( $\text{Py} = \text{Pyridin}$ ) mit einem Überschuss an 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden ( $\text{L}^{\text{i-Pr}}$ ) in THF bei Raumtemperatur unter nicht inerten Bedingungen führt zur Bildung des kationischen Dioxokomplexes  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4]^+$ .



Das Produkt ist der erste kristallographisch charakterisierte Dioxorhenium(V)-Komplex mit N-heterocyclischen Liganden. Die Verbindung lässt sich als  $[\text{ReO}_4]^-$ -Salz aus der Mutterlösung oder nach Zugabe einer äquimolaren Menge an  $(\text{NH}_4)(\text{PF}_6)$  als entsprechendes  $(\text{PF}_6)^-$ -Salz isolieren. Als Quelle für die Sauerstoffatome können Spuren von Wasser in den Lösungsmitteln, bzw. an den Glasgeräten angesehen werden.

Als Nebenprodukt dieser Reaktion entsteht jeweils eine geringe Menge an protoniertem 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden, das als Chloridsalz ( $\text{HL}^{\text{i-Pr}}$ )Cl aus THF ausfällt. Führt man die gleiche Reaktion unter absolutem Ausschluss von Feuchtigkeit durch, fällt ein grünes Pulver aus der Reaktionslösung aus, das sich jedoch aufgrund seiner extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit bisher einer Charakterisierung entzog. Weiterführende Experimente, die von Theresa I. Kückmann in ihrer Masterarbeit durchgeführt wurden [81, 82] (s. Seite 32), legen die Vermutung nahe, dass es sich dabei um  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4]\text{Cl}_2$  handelt. Spuren von Feuchtigkeit führen augenblicklich zu einer Farbänderung und aus der Lösung kristallisiert nach kurzer Zeit  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{ReO}_4]$  aus. Diese Rhenium(V)-Dioxyverbindung ist außergewöhnlich stabil und als Feststoff praktisch unbegrenzt luft- und feuchtigkeitsstabil. Sie lässt sich in polaren organischen Lösungsmitteln lösen und zeigt auch nach Wochen in Lösung keine Zersetzungserscheinungen. Das Infrarotspektrum von  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4](\text{PF}_6)$  zeigt eine starke Bande bei  $775\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{Re}=\text{O}$  Schwingung des Dioxyrhenium(V)-Zentrums zugeordnet werden kann. Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum ist der Molpeak  $[\text{M}^+]$  des Komplexkations bei  $m/z = 940$  deutlich sichtbar. Die Fragmentierung verläuft schrittweise durch die Abspaltung von Carbenliganden ( $759 (\text{M}^+ - \text{L}^{\text{i-Pr}})$ ,  $579 (\text{M}^+ - 2\text{L}^{\text{i-Pr}})$ ). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung unterscheidet sich deutlich von dem des unkoordinierten 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidens [60]. Das Protonensignal der CH-Gruppe des Isopropylsubstituenten ist im Komplex (6.01 ppm) um 2.06 ppm zu tieferem Feld verschoben. Darüber hinaus sind die Isopropylsubstituenten der Carbenliganden im Komplex aufgrund ihres großen sterischen Anspruchs in ihrer Rotation um die N-CH-Achse gehindert, was zu einer Aufspaltung der  $\text{CH}_3$ -Signale in zwei Dubletts bei 1.20 und 0.78 ppm führt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum lässt sich das Signal bei 173.5 ppm eindeutig den Carben-Kohlenstoffatomen der Liganden zuordnen und liegt genau im erwartenden Bereich [54].

$[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{ReO}_4]$  kristallisiert zusammen mit THF-Lösungsmittelmolekülen aus der Reaktionslösung in orangeroten, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Platten. Dabei zeigt die Strukturaufklärung eine deutliche Separation des Komplexkations und des  $[\text{ReO}_4]$ -Anions. Eine Darstellung des Komplexkations ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

In diesem Komplex ist das Rheniumatom leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die beiden Sauerstoffatome besetzen axiale und die vier NHC-Liganden äquatoriale

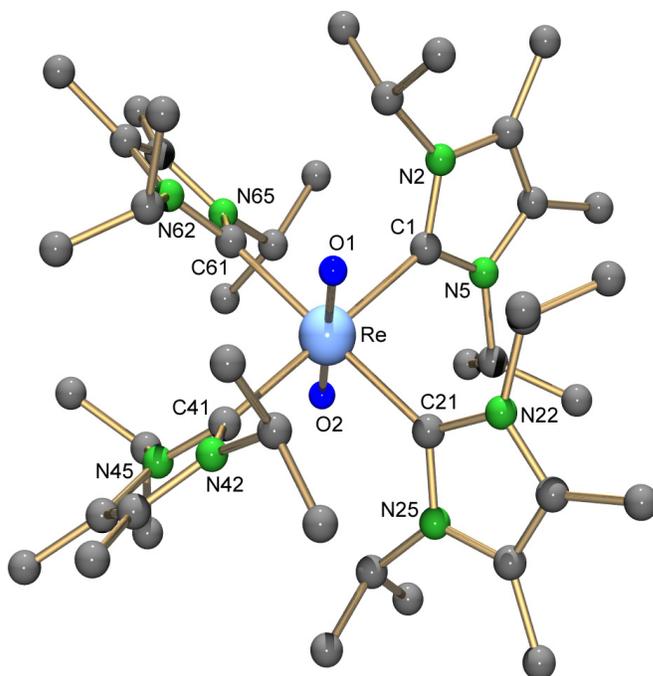


Abbildung 3.5: Moleküldarstellung von  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4]^+$ .

---

Bindungslängen [ Å ]

Re–O1	1.798(3)	Re–O2	1.781(3)	Re–C1	2.222(4)
Re–C21	2.227(3)	Re–C41	2.229(4)	Re–C61	2.219(3)

Bindungswinkel [ ° ]

O1–Re–O2	180.0(2)	O1–Re–C1	90.5(1)
O2–Re–C1	89.5(1)	O1–Re–C21	90.0(1)
O2–Re–C21	90.0(1)	O1–Re–C41	90.4(1)
O2–Re–C41	89.6(1)	O1–Re–C61	90.6(1)
O2–Re–C61	89.5(1)		

---

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{ReO}_4] \cdot 1.5 \text{ THF}$ .

Positionen. Die vier  $L^{i\text{-Pr}}$  Liganden sind dabei propellerartig angeordnet. Die Winkel zwischen den Ebenen der planaren heterocyclischen Ringe und der durch das Re-Atom und die vier Kohlenstoffatome gebildete Ebene liegen zwischen  $53.9$  und  $57.1^\circ$ . Der Grund für die starke Verdrehung der Liganden aus ihren axialen Positionen liegt in dem großen sterischen Anspruch der Liganden. Das wird durch den Vergleich mit dem Ruthenium(II)-Komplex  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{Et}})_4]$ , in dem die Torsionswinkel aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der 1,3-Diethylimidazol-2-ylidenliganden ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{Et}}$ ) ungefähr 10% kleiner sind, deutlich [83]. Die Re-O-Bindungen in  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{i\text{-Pr}})_4]^+$  liegen im Erwartungsbereich für Rhenium(V)-Oxokomplexe [50]. Die Re-C-Abstände sind mit  $2.219(3) - 2.229(4)$  Å deutlich länger als bei der bekannten Verbindung  $[\text{cp}^*(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{OEt})\text{Ph}]$  [66] ( $2.01(2)$  Å). Das lässt die Annahme zu, dass der Ligand nur als  $\sigma$ -Donor koordiniert und eine  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zu den Carben-Kohlenstoffatomen der Liganden nicht stattfindet. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den allgemeinen Koordinationseigenschaften von N-heterocyclischen Carbenen (s. Abschn. 3.1). Aus diesem Grund sind die starken  $\sigma$ -Elektronendonatoren in der Lage, den Elektronenmangel am  $d^2$  Dioxometallzentrum zu stabilisieren. Die Struktur von  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{i\text{-Pr}})_4]^+$  ist aus zwei Gründen bemerkenswert:

1. Die Koordination von vier, sterisch sehr anspruchsvollen Liganden an einem Rheniumatom.
2. Die Stabilisierung eines Dioxorhenium(V)-Zentrums durch vier Kohlenstoffatome.

$[\text{ReO}_2(\text{L}^{i\text{-Pr}})_4][\text{ReO}_4]$  ist die erste bekannte Verbindung mit diesen strukturellen Besonderheiten (letztere mit Ausnahme von  $[\text{ReO}_2(\text{cp})\{\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$ , welches einen  $\eta^5$ -gebundenen Cyclopentadienylliganden besitzt [84]). Es gibt insgesamt nur sehr wenige, strukturell charakterisierte Verbindungen mit vier, an das gleiche Metallion gebundenen, einzähnigen N-heterocyclischen Carbenen. Die meisten dieser Komplexe besitzen ein elektronenreiches Metallzentrum, wie  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  oder  $\text{Ru}^{2+}$  [83, 85–88]. Eine Ausnahme diesbezüglich stellt ein paramagnetischer Vanadium(III)-Komplex dar. In ihm ist das Metall von vier anionischen 3-Boryl-1,4,5-trimethylimidazol-2-yliden-Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben, was die sterischen Wechselwirkungen zwischen den großen Liganden verringert [89].

Eine sehr detaillierte Untersuchung über das Komplexbildungsverhalten von  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidenen ( $\text{L}^{\text{R}}$ ) wurde von Theresa

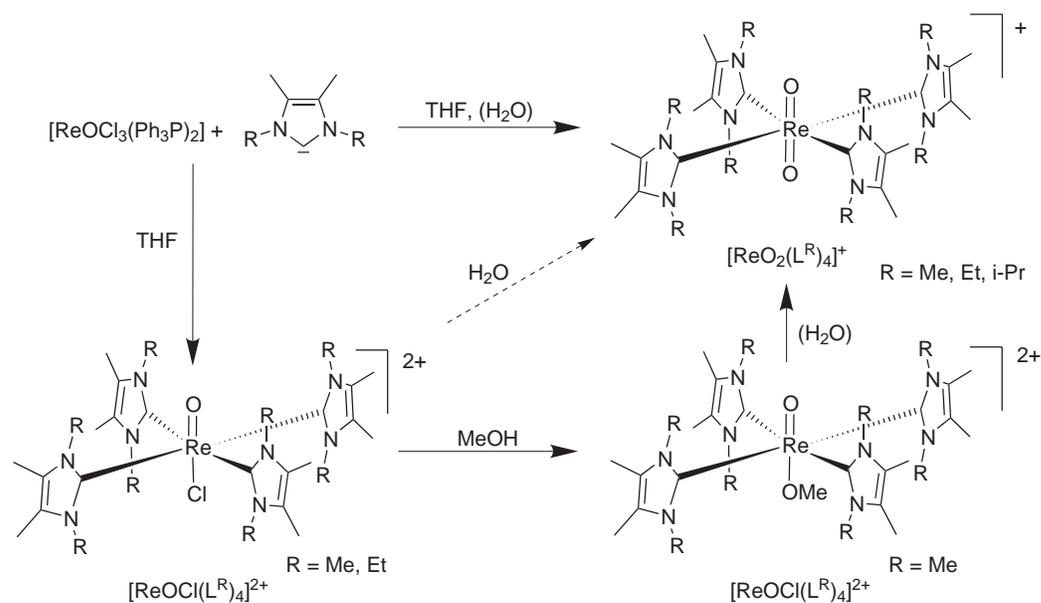


Abbildung 3.6: Überblick über die isolierten Verbindungen der Umsetzungen von  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidenen.

I. Kückmann während ihrer Masterarbeit durchgeführt [81, 82]. Dabei konnte gezeigt werden, dass Zusammensetzung und Stabilität der gebildeten Produkte durch die Alkylsubstituenten der Stickstoffatome des NHC kontrolliert werden. Die Umsetzung von  $\text{L}^{\text{R}}$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, i-Pr}$ ) mit  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  unter nicht inerten Bedingungen liefert eine Vielzahl von Mono- und Dioxorhenium(V)-Komplexen (s. Abb. 3.6). Alle diese Verbindungen besitzen vier der NHC-Liganden in einer propellerartigen Anordnung, wie sie für  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{ReO}_4]$  beschrieben wurde.

Bei der Reaktion von  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit einem Überschuss an  $\text{L}^{\text{Me}}$  fällt  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}_2$  als grünes Pulver aus der Reaktionslösung aus. Löst man dieses Pulver anschließend in Methanol, führt das zu einem Austausch des Chloro- gegen einen Methoxoliganden. Dieser Austausch wird durch einen Farbumschlag von grün nach tiefrot begleitet. Nach Zugabe von  $(\text{NH}_4)(\text{PF}_6)$  kristallisiert  $[\text{ReO}(\text{OCH}_3)(\text{L}^{\text{Me}})_4](\text{PF}_6)_2$  in Form roter Blöcke aus der methanolischen Lösung aus. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Wasser bildet sich bei dieser Reaktion  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Me}})_4][\text{ReO}_4]$  als Nebenprodukt.  $[\text{ReO}(\text{OCH}_3)(\text{L}^{\text{Me}})_4](\text{PF}_6)_2$  ist für kurze Zeit beständig gegen Luft und Feuchtigkeit, wandelt sich jedoch nach längerer Zeit ebenfalls in  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Me}})_4][\text{ReO}_4]$  um.

Führt man die gleiche Reaktion mit dem Liganden  $\text{L}^{\text{Et}}$  durch, erhält man ein ähnliches Ergebnis. Es lässt sich ebenfalls ein grünes Pulver isolieren, das aber im Un-

terschied zu  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}_2$  beim Lösen in Methanol keinen Ligandenaustausch eingeht. Durch Zugabe von  $\text{K}(\text{PF}_6)$  zu dieser Reaktionslösung erhält man grüne Kristalle, die das Komplexkation  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  enthalten.

Bei der schon beschriebenen Umsetzung von  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit einem Überschuss an  $\text{L}^{\text{i-Pr}}$  lässt sich ausschließlich das Komplexkation  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4]^+$  isolieren und es gibt keine Anzeichen für die Bildung eines  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4]^{2+}$ -Kations. Dieser Unterschied in der Reaktivität der Liganden ist offensichtlich eine Folge der unterschiedlich großen sterischen Ansprüche der Substituenten am Stickstoffatom. Bieten die Methylsubstituenten beim  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]^{2+}$  noch die Möglichkeit zum Austausch des Chloroliganden gegen einen Methoxoliganden, ist diese Möglichkeit bei den größeren Substituenten nicht mehr gegeben. Neben den sterischen Einflüssen spielt die unterschiedliche Basizität der Liganden sicherlich eine ebenso große Rolle. Wie unter 3.1 beschrieben, steigt die Basizität der Liganden in der Reihenfolge  $\text{R}=\text{Me} < \text{R}=\text{Et} < \text{R}=\text{i-Pr}$  an. Das bedeutet, dass das 1,3-Diisopropyl-4,5-diethyl-2-imidazolylden das stärkste Nukleophil in dieser Reihe ist und somit die meiste Elektronendichte auf das Metallzentrum überträgt. Dieser große Elektronendichteüberschuss lässt sich offensichtlich ausschließlich über die Bildung des Dioxorheniumzentrums stabilisieren, was eine Erklärung dafür sein kann, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen keine Zwischenprodukte isolierbar sind.

C. Romão *et al.* konnten zeigen, dass die Isolation eines Zwischenproduktes nur bei tiefen Temperaturen möglich ist [90].  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  reagiert mit 2 Äquivalenten 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ ) bei  $-20^\circ\text{C}$  durch Substitution der beiden Phosphanliganden zu  $[\text{ReOCl}_3(\text{H}_2\text{L}^{\text{i-Pr}})_2]$ , was als grüner, kristalliner Feststoff isolierbar ist (s. Abb. 3.7). Mit einem Überschuss  $\text{H}_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$  reagiert  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  bei Raumtemperatur zu  $[\text{ReOCl}(\text{H}_2\text{L}^{\text{i-Pr}})_4]\text{Cl}_2$ , analog zur Bildung von  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{R}})_4]\text{Cl}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ). Beide  $\text{H}_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ -Komplexe zeigen keine Zersetzungserscheinungen, wenn sie als Feststoff für kurze Zeit der Luft ausgesetzt werden. In Lösung sind beide jedoch feuchtigkeitsempfindlich und es bildet sich schnell  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{ReO}_4]$ .

Ergebnisse und Diskussion Teil II  
 Re- und Tc-Komplexe mit N-heterocyclischen Carbenen

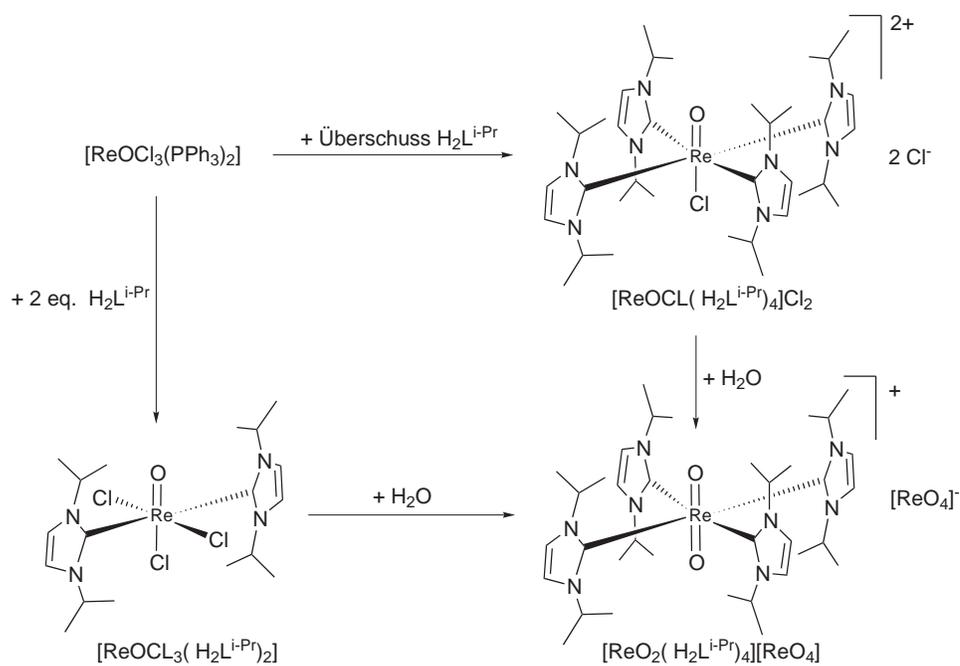
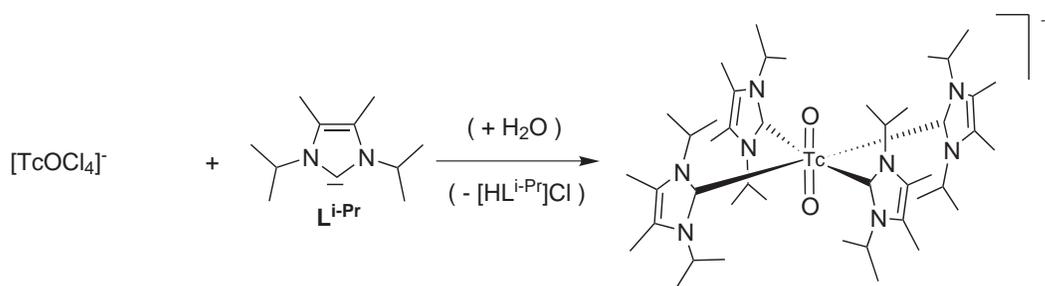


Abbildung 3.7: Überblick über die isolierten Verbindungen der Umsetzungen von  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden.

### 3.2.1.2 Tc(V)-Oxokomplexe

Carbenkomplexe des Technetiums sind sehr selten. Einen Überblick über alle bekannten Tc-Carbenkomplexe ist zu Beginn dieses Kapitels gegeben worden. Darunter sind bis heute keine strukturell charakterisierten NHC-Komplexe. Durch Umsetzung von  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden  $\text{L}^{\text{i-Pr}}$  bei Raumtemperatur in THF ließ sich der erste NHC-Komplex des Technetiums, das  $[\text{TcO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{TcO}_4]$ , darstellen.



Aufgrund der Radioaktivität des Technetiums sind die zur Verfügung stehenden analytischen Verfahren eingeschränkt. Dennoch erlaubt die Kombination von Infrarotspektroskopie, Kernresonanzspektroskopie und Röntgenstrukturaufklärung eine gesicherte Aussage über Struktur und Zusammensetzung der untersuchten Substanzen.

Auf den ersten Blick ähnelt  $[\text{TcO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{TcO}_4]$  dem entsprechenden Re-Komplex in allen Eigenschaften sehr stark. Der Komplex kristallisiert zusammen mit THF-Lösungsmittelmolekülen in Form gelber Platten aus der Mutterlösung aus. Die Röntgenkristallstrukturanalyse dieser Verbindung zeigt keine großen Unterschiede zum Rheniumanalogon. Die Struktur des Komplexkations ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Das Metallatom ist oktaedrisch von 6 Liganden umgeben und die Verzerrung des Koordinationspolyeders ist nur gering. Die Sauerstoffatome sind axial koordiniert, während die vier NHC-Liganden in einer propellerartigen Anordnung die äquatorialen Positionen besetzen. Die Winkel, um die die Imidazolringe aus der durch das Tc-Atom und die vier Carben-Kohlenstoffatome gebildeten Ebene herausgedreht sind, betragen  $54.6 - 56.6^\circ$ . Die Tc–O-Abstände liegen in einem Bereich, der für Tc-Dioxoverbindungen zu erwarten ist ( $1.763(3)$ ,  $1.764(3)$  Å). Im Infrarotspektrum der Verbindung ist die Dioxobande bei  $783 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Tc–C-Abstände im  $[\text{TcO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4]^+$ -

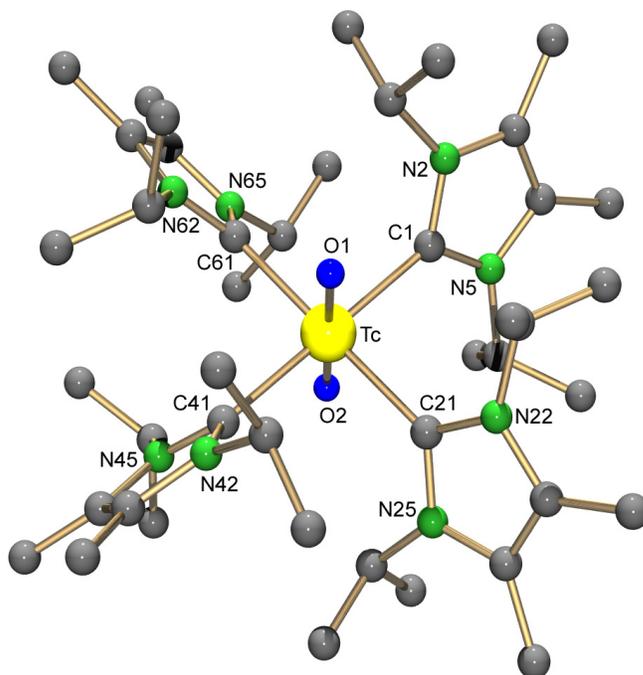


Abbildung 3.8: Moleküldarstellung des  $[\text{TcO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4]^+$ -Kations.

---

Bindungslängen [ Å ]

Tc–O1	1.763(3)	Tc–O2	1.764(3)	Tc–C1	2.227(4)
Tc–C21	2.242(4)	Tc–C41	2.229(4)	Tc–C61	2.230(3)

Bindungswinkel [ ° ]

O1–Tc–O2	179.9(2)	O1–Tc–C1	90.4(1)
O2–Tc–C1	89.5(1)	O1–Tc–C21	89.9(1)
O2–Tc–C21	90.1(1)	O1–Tc–C41	90.7(1)
O2–Tc–C41	89.4(1)	O1–Tc–C61	90.7(1)
O2–Tc–C61	89.3(1)		

---

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{TcO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{TcO}_4] \cdot 1.5$  THF.

Kation liegen zwischen 2.227(4) und 2.242(4) Å und sind damit geringfügig länger als im Re-Analogon (2.219(3) – 2.229(4) Å). Auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes ähnelt mit einer interessanten Ausnahme dem der Rheniumverbindung. Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome, die an die tertiären Kohlenstoffatome der iso-Propylgruppen gebunden sind, unterscheiden sich deutlich voneinander. Im Falle des Tc-Komplexes sind diese um 1.54 ppm zu höherem Feld verschoben (4.55 ppm) als beim Re-Komplex (6.09 ppm). Eine Erklärung für diesen Unterschied ist in dem geringeren aromatischen Charakter der Imidazolringe im  $[\text{TcO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4]^+$  im Vergleich zu  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4]^+$  zu finden. Das wird auch bei einem Vergleich zwischen dem einfach protonierten Imidazolylkation  $(\text{HL}^{\text{i-Pr}})^+$  und dem freien Imidazol-2-yliden deutlich. Das Imidazolylkation besitzt sechs  $\pi$ -Elektronen und damit ein aromatisches  $\pi$ -System. Eine Darstellung des Kations ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Im Vergleich zur chemischen Verschiebung der an die tertiären Kohlenstoffatome der iso-Propylgruppen gebundenen Wasserstoffatome des unkoordinierten Carbens (3.95 ppm [60]), führt die stärkere Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen im Imidazolkation zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung der NMR-Signale dieser Wasserstoffatome (4.50 ppm). Überträgt man dieses Verhalten auf die vorliegenden Tc- und Re-Komplexe, bedeutet es, dass eine stärkere Polarisierung der Metall-Kohlenstoffbin-

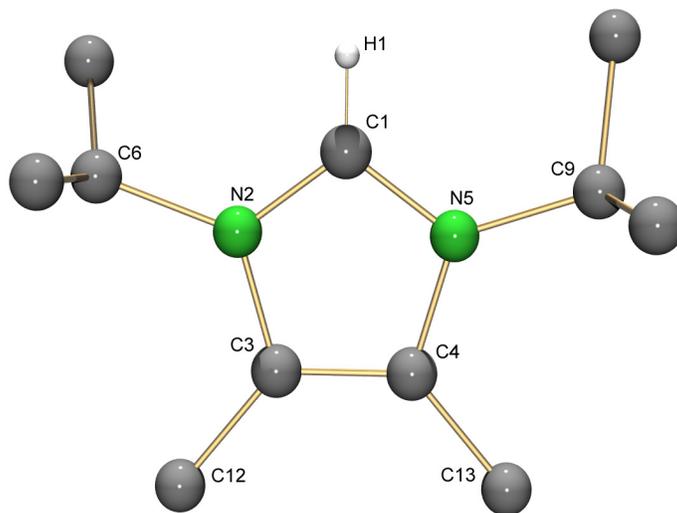


Abbildung 3.9: Moleküldarstellung des  $\text{HL}^{\text{i-Pr}+}$ -Kations in  $(\text{HL}^{\text{i-Pr}})\text{Cl}$ .

Bindungslängen [ Å ]					
C1–N2	1.321(6)	C1–N5	1.332(5)	N2–C3	1.384(5)
N2–C6	1.491(6)	N5–C4	1.389(5)	N5–C9	1.480(5)
C3–C4	1.358(6)				
Bindungswinkel [ ° ]					
N2–C1–N5	108.5(4)	N2–C3–C4	106.6(4)		
N5–C4–C3	106.7(4)	C1–N2–C6	124.4(4)		
C1–N5–C9	124.9(3)				

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $(\text{HL}^{\text{i-Pr}})\text{Cl}$ .

dung in Richtung des Metalls beim Re-Komplex zu einem größeren Elektronenmangel im Imidazolring führt (positive Partialladung), wodurch dessen aromatischer Charakter verstärkt wird. Das führt zum beobachteten Unterschied bei den chemischen Verschiebungen der betrachteten Wasserstoffatome im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Diese Interpretation legt nahe, dass im Re-Komplex eine etwas stärkere Metall-Kohlenstoffbindung vorliegt als im entsprechenden Tc-Komplex. Das ist in Übereinstimmung mit der allgemeinen Regel, dass Metall-Kohlenstoffbindungen beim Übergang von 3d zu 4d und 5d Übergangsmetallen an Stärke zunehmen [25]. Gestützt wird diese Beobachtung auch durch den schon erwähnten leichten Unterschied in den Metall-Kohlenstoffabständen. Dass dieser Trend nicht stärker ausfällt, liegt an den sperrigen iso-Propylgruppen der Liganden, durch deren großen sterischen Anspruch eine weitere Verkürzung der Metall-Kohlenstoffbindung verhindert wird.

Setzt man  $[\text{NBu}_4][\text{TcOCl}_4]$  mit 1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-2-yliden  $\text{L}^{\text{Et}}$  in THF um, erhält man ein gelbes, technetiumhaltiges Pulver. Im Infrarotspektrum dieses Pulvers findet man neben den charakteristischen Banden des Liganden, eine Bande für die  $\text{Tc}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei  $972.1\text{ cm}^{-1}$ , die nicht dem Edukt zugeschrieben werden kann, da dessen Absorptionsmaximum für diese Schwingung bei  $1020\text{ cm}^{-1}$  liegt [91]. Eine Bande bei  $895\text{ cm}^{-1}$  kann dem Pertechetat-Anion zugeordnet werden. Die Bildung von Pertechetat wurde bereits bei der Synthese von  $[\text{TcO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{TcO}_4]$  beobachtet. Im Unterschied zum IR-Spektrum des  $[\text{TcO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{TcO}_4]$  gibt es im Spektrum des isolierten gelben Pulvers keine Bande, die die Bildung eines Technet-

tiumdioxozentrums belegen würde. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gelben Pulvers lässt eine erhebliche Verunreinigung durch den protonierten Liganden erkennen. Daneben finden sich aber auch Signale, deren Kopplungsmuster und Lage auf die Koordination von vier NHC-Liganden in einer äquatorialen Anordnung hinweisen. Fasst man die Ergebnisse aus Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie zusammen, so lässt dies die Aussage zu, dass das Pulver neben  $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{TcO}_4]$  die dem Rhenium analoge Verbindung  $[\text{TcOCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$  enthalten könnte.

Löst man das gelbe Pulver in MeOH, verfärbt sich die Lösung schnell von gelb nach grün. Nach Zugabe von  $(\text{NH}_4)(\text{PF}_6)$  und Reduzierung des Lösungsmittelvolumens lässt sich die stabile Verbindung  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4][\text{TcO}_4](\text{PF}_6)$  in kristalliner Form isolieren. Es handelt sich dabei um ein Hydrolyseprodukt der zuvor postulierten Verbindung  $[\text{TcOCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$  (s. Abb. 3.10). Im Unterschied zum  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$ , dessen Hydrolyse ohne isolierbare Intermediate zum  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4][\text{ReO}_4]$  führt, kommt es in diesem Fall nicht direkt zur Ausbildung eines Dioxozentrums. Wie in Abschnitt 3.2.1.1 erörtert wurde, verläuft die Umwandlung eines Monooxo- in ein Dioxozentrum über die Addition eines Wassermoleküls mit anschließender zweifacher Deprotonierung. Im Falle des  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ -Kations ist die Triebkraft für den zweiten Deprotonierungsschritt so gering, dass auch nach mehreren Wochen in Lösung keine

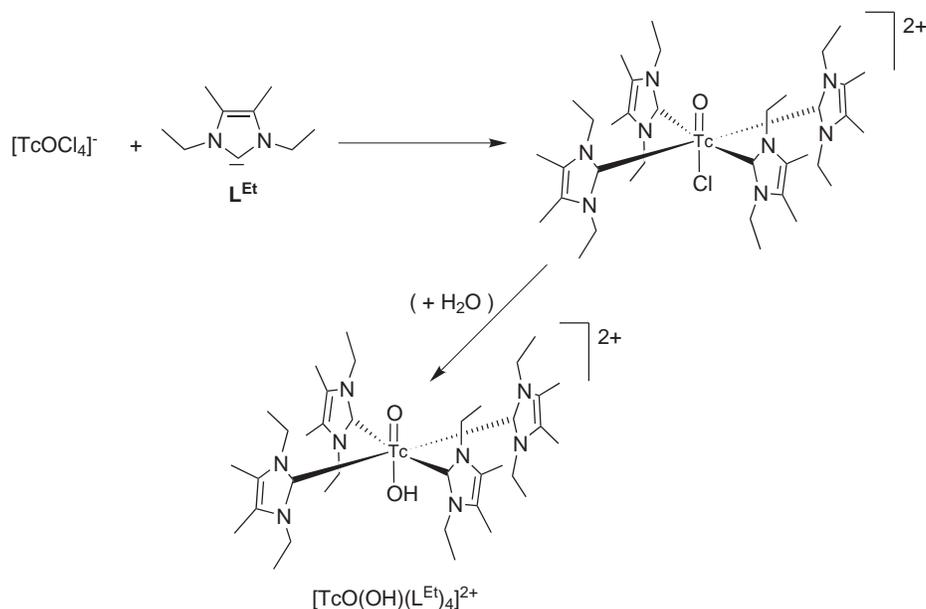


Abbildung 3.10: Entstehung des  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ -Kations.

Umwandlung in dem entsprechenden Dioxokomplex stattfindet. Dies ist ein weiteres Indiz für einen etwas schwächer ausgeprägten induktiven Effekt der NHC-Liganden in Technetiumkomplexen.

Das Infrarotspektrum von  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4][\text{TcO}_4](\text{PF}_6)$  zeigt neben den intensiven Banden für die  $[\text{TcO}_4]^-$  ( $895\text{ cm}^{-1}$ ) und  $(\text{PF}_6)^-$ -Anionen ( $840\text{ cm}^{-1}$ ) eine Bande bei  $3749\text{ cm}^{-1}$ , die sich der O-H-Valenzschwingung zuordnen lässt. Das Signal für die Tc=O-Valenzschwingung ist als Schulter einer sehr intensiven, charakteristischen Bande des Liganden bei  $998\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Komplexen mit vier äquatorial angeordneten  $\text{L}^{\text{Et}}$ - und zwei unterschiedlichen axialen Liganden sind aus mehreren Gründen komplex. Sie lassen sich in der Regel aber aufgrund der Übersichtlichkeit der eingesetzten Ligandensysteme dennoch interpretieren. Theresa I. Kückmann hat als Erste in ihrer Masterarbeit bei der Diskussion des Komplexkations  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  [81, 82] darauf hingewiesen, dass die unterschiedliche Substitution der axialen Positionen durch den Oxo- bzw. Chloroliganden zu zwei nicht äquivalenten Seiten der durch die Carben-Kohlenstoffatome aufgespannten Ebene führt. Diese Beobachtung lässt sich auch auf das  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ -Kation übertragen. Die von den koordinierenden Kohlenstoffatomen der NHC-Liganden gebildete Ebene stellt dabei eine bei Raumtemperatur nicht zu überwindende Rotationsbarriere dar und führt so zu einer Aufspaltung aller Signale in zwei Sätze (ober- und unterhalb der NHC Ebene). Aus diesem Grund findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  (s. Abb. 3.11) für die Methylsubstituenten der Imidazolringe zwei Singulets mit ähnlichen chemischen Verschiebungen (2.43 und 2.37 ppm). Aufgrund der sterischen Fixierung des dreibindigen Stickstoffatoms sind die beiden Protonen der Methylengruppe ( $\text{CH}_2$ -Gruppe) diastereotop zueinander und lassen sich theoretisch dadurch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum voneinander unterscheiden. Sie erzeugen zwei Signale mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. In manchen Fällen ist der Unterschied der Verschiebungen jedoch so gering, dass trotzdem nur ein gemeinsames Signal detektiert werden kann, d.h. die Signale sind isochron. Da es sich bei den Protonen der Methylengruppen um  $\text{ABX}_3$ -Spinsysteme handelt, ist ein kompliziertes Kopplungsmuster zu erwarten, was sich ohne Simulation und genaue Analyse nur als Multiplett interpretieren lässt. Da es im  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  zwei Methylengruppen in unterschiedlicher chemischer Umgebung gibt, sind demnach vier Multipletts zu erwarten. Das Protonenspektrum dieses Komplexes zeigt aber nur zwei Multipletts (3.73 und 3.27 ppm), wobei aus der Integra-

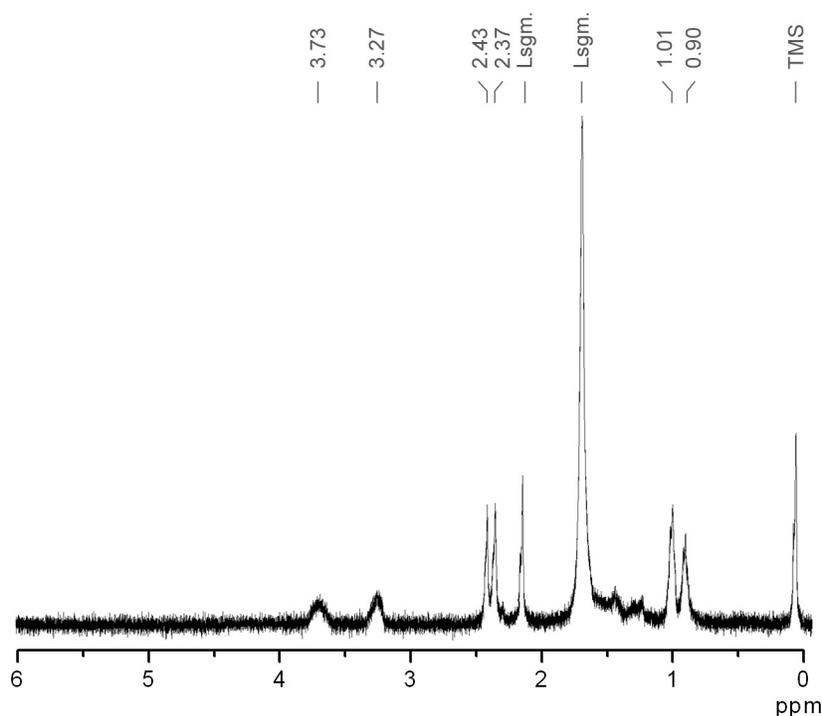


Abbildung 3.11:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4][\text{TcO}_4][\text{PF}_6]$ .

tion hervorgeht, dass diese Signale jeweils von zwei Protonen hervorgerufen werden. Daraus folgt, dass in diesem Fall die Signale der jeweils diastereotopen Wasserstoffatome zusammenfallen, sie sind isochron. Die Methylgruppen liefern aus demselben Grund ebenfalls zwei Signale, wobei das Kopplungsmuster dieser Signale ein Dublett von einem Dublett ist. Hierbei kann es aufgrund der kleinen Kopplungskonstanten ebenfalls zu Überlagerungen von Peaks kommen. Im Falle des  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  findet man aus diesem Grund für diese Methylgruppen zwei schlecht aufgelöste Triplets bei 1.01 und 0.90 ppm. Das beschriebene Aufspaltungsmuster ist neben der Kristallstruktur ein wichtiger Hinweis auf das Vorliegen eines Oxohydroxozentrums. In dem entsprechenden Dioxokomplex  $[\text{TcO}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  wären die beiden Molekülseiten identisch, wodurch die Aufspaltung der NMR-Signale wegfallen würde.

$[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4][\text{TcO}_4](\text{PF}_6)$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Dabei zeigt die Röntgenstrukturanalyse eine deutliche Separation des Kations und der Anionen, so dass bei der Strukturdiskussion im Folgenden ausschließlich auf das Komplexkation eingegangen wird. Die Struktur von  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem von Theresa I.

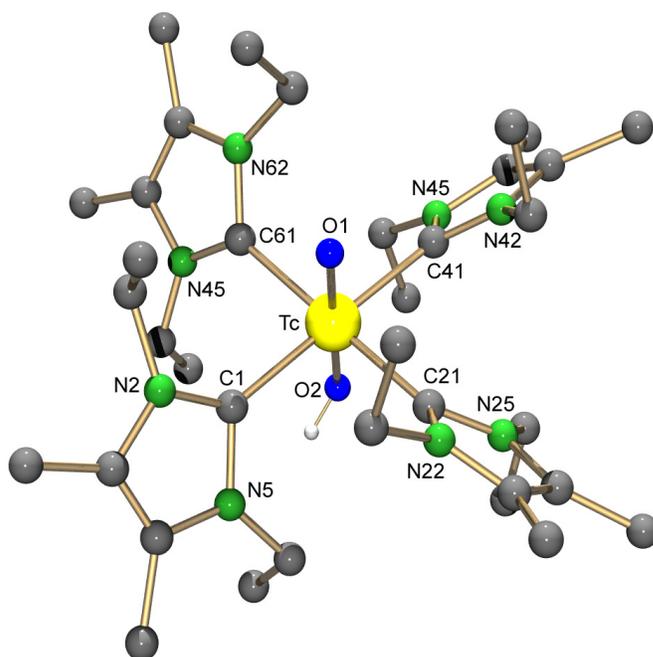


Abbildung 3.12: Molekülstruktur des  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ -Kations.

Kückmann (s. Abschn. 3.2.1.1), beschrieben  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$ -Kation. Eine Darstellung des Molekülkations ist in Abbildung 3.12 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

Das Technetiumatom ist in diesem Komplex leicht verzerrt von zwei Sauerstoffatomen und vier NHC-Liganden oktaedrisch koordiniert. Die Sauerstoffatome besetzen dabei axiale, die NHC-Liganden in einer propellerartigen Anordnung äquatoriale Positionen. Die Kohlenstoffatome der NHC-Liganden und das Technetiumatom liegen in einer Ebene (maximale Abweichung aus der Planarität:  $0.024(6)$  Å für C21). Die Winkel, um die die Imidazolringe der NHC-Liganden aus dieser Ebene herausgedreht sind, betragen  $50.6(5) - 63(1)^\circ$ . Sie liegen damit im gleichen Bereich, wie in  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  ( $52.4(2) - 57.5(2)^\circ$ ). Die beiden Tc–O-Abstände sind im  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ -Kation nahezu identisch ( $1.807(6)$  und  $1.808(6)$  Å), was auf eine systematische Fehlordnung der Oxo- und Hydroxoliganden hinweist, sich aber nicht als solche verfeinern lässt. Dass es sich dennoch um ein Oxohydroxozentrum handelt, wird neben den zuvor diskutierten Hinweisen aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch die beiden verfeinerten Anionen deutlich. Das Vorliegen einer Tc(VI)-Verbindung ( $d^1$ -System) kann aufgrund des Diamagnetismus von  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4][\text{TcO}_4](\text{PF}_6)$  ausgeschlossen werden. Die

---

Bindungslängen [ Å ]					
Tc–O1	1.808(6)	Tc–O2	1.807(6)	Tc–C1	2.20(1)
Tc–C21	2.15(1)	Tc–C41	2.18(1)	Tc–C61	2.24(1)
Bindungswinkel [ ° ]					
O1–Tc–O2	179.8(3)	O1–Tc–C1	90.1(3)		
O1–Tc–C21	88.4(3)	O1–Tc–C41	90.9(3)		
O1–Tc–C61	90.2(3)	C1–Tc–C21	89.0(4)		
C1–Tc–C41	178.1(1)	C1–Tc–C61	90.9(3)		
C21–Tc–C41	89.4(3)	C21–Tc–C61	178.6(4)		
C41–Tc–C61	90.7(4)				

---

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4][\text{TcO}_4](\text{PF}_6)$ .

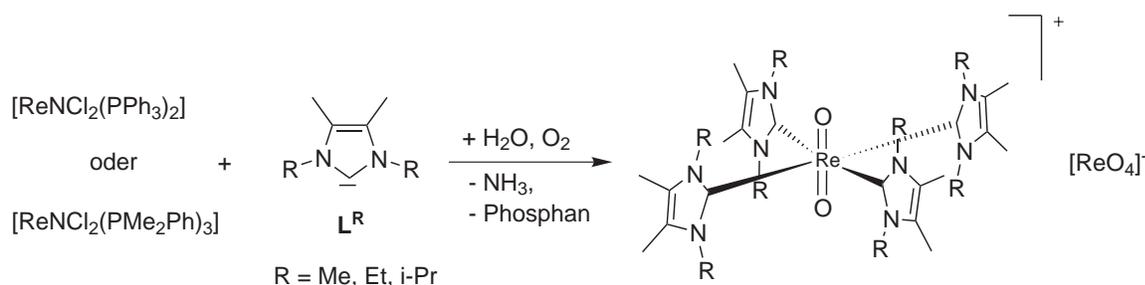
Technetium-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen mit 2.15(1) – 2.24(1) Å im gleichen Bereich wie in  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  (2.16(1) – 2.22(1) Å).

Im Gegensatz zu den Umsetzungen von Rheniumausgangsverbindungen mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden  $\text{L}^{\text{Me}}$  [81, 82] ist es bei Reaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  mit diesem Liganden bis heute nicht gelungen, ein einheitliches Produkt zu isolieren.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich der für Rhenium etablierte Syntheseweg für die Darstellung von Rhenium(V)-Oxokomplexen mit NHC-Liganden mit einigen Einschränkungen auch auf Technetium übertragen lässt. Tendenziell besitzen Oxorhenium(V)- und Oxotechnetium(V)-Verbindungen mit diesen Liganden die gleiche Reaktivität.

### 3.2.1.3 Re(V)-Nitridokomplexe

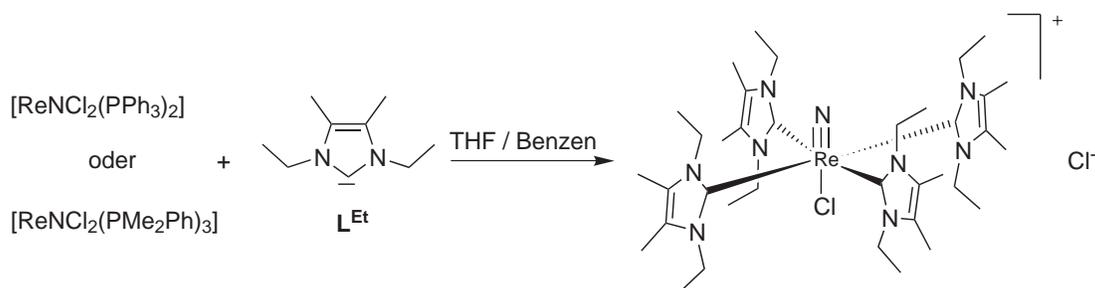
Wie in Abschnitt 3.1 erörtert wurde, handelt es sich bei N-heterocyclischen Carbenen um sehr starke Nucleophile. Diese Eigenschaft führt bei Reaktionen mit Nitridorheniumkomplexen zu sehr ungewöhnlichen Reaktionen. Die Liganden sind aufgrund ihrer stark elektronenschiebenden Eigenschaft in der Lage, den Nitridoliganden zu aktivieren. Bei der Umsetzung von 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidenen  $L^R$  ( $R = \text{Me, Et, } i\text{-Pr}$ ) mit den häufig verwendeten Nitridorhenium(V)-Ausgangsverbindungen  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  und  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  in THF führt dies unter nicht inerten Bedingungen zu einer Spaltung der Rhenium-Stickstoffdreifachbindung und zur Bildung von  $[\text{ReO}_2(\text{L}^R)_4][\text{ReO}_4]$ . Die Eigenschaften dieser Stoffklasse wurden bereits in Abschnitt 3.2.1.1 ausführlich diskutiert. Der abgespaltene Stickstoff verlässt den Komplex sehr wahrscheinlich als  $\text{NH}_3$ .



Dieses Reaktionsmuster ist sehr ungewöhnlich für die Re- und Tc-Chemie und es existieren nur sehr wenige Beispiele für Reaktionen mit Nitridorheniumkomplexen, bei denen es unter milden Bedingungen zu einer Spaltung der Metall-Stickstoff-Dreifachbindung kommt [1].

Nur unter absolutem Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff ist es gelungen, Nitridorhenium(V)-Komplexe mit den NHC-Liganden  $L^{\text{Me}}$  und  $L^{\text{Et}}$  zu isolieren. Auch in diesem Fall lässt sich eine unterschiedliche Reaktivität für die eingesetzten Imidazol-2-ylidenliganden beobachten. Sie verläuft analog zu den Reaktionen von Oxorhenium(V)- und Oxotechnetium(V)-Komplexen mit diesen Liganden (s. Abschn. 3.2.1.1 und 3.2.1.2). 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden ( $L^{i\text{-Pr}}$ ) ist auch hier der reaktivste Ligand. Deshalb ist es bis heute nicht gelungen, einen Nitridorhenium(V)-Komplex mit diesem Liganden zu isolieren. Alle Umsetzungen mit  $L^{i\text{-Pr}}$  führen, ohne das NHC-tragende Zwischenprodukte nachgewiesen werden konnten, direkt zu dem entsprechenden Dioxokomplex  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{i\text{-Pr}})_4][\text{ReO}_4]$ .

Dagegen lässt sich durch Reaktionen von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  oder  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  mit einem Überschuss an  $\text{L}^{\text{Et}}$  in trockenem THF oder Benzen der Nitridorhenium(V)-Komplex  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  darstellen. Die Verbindung kristallisiert in Form orangeroter Platten aus der Mutterlösung aus.



Der Komplex ist nach seiner Isolierung an der Luft und in kaltem Methanol erstaunlich stabil. Erst in siedendem MeOH zeigt sich eine zügige Zersetzung, was durch das Auftreten der charakteristischen Perrhenatbande bei  $907\text{ cm}^{-1}$  im Infrarotspektrum zu erkennen ist (s. Abb. 3.13). Neben den Banden des Liganden zeigt das Infrarotspektrum von  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  die Bande für die  $\text{Re}\equiv\text{N}$  Valenzschwin-

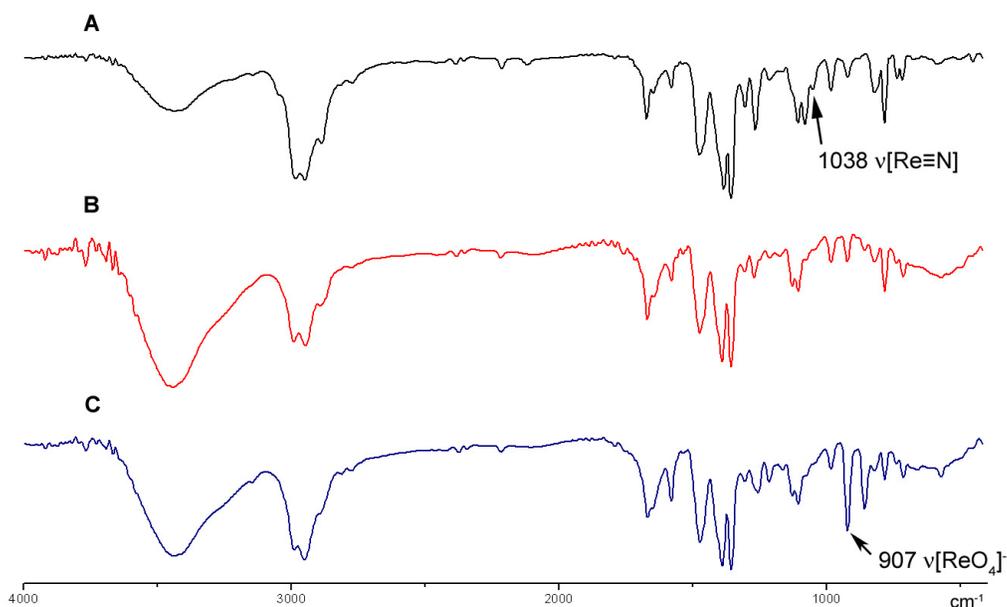


Abbildung 3.13: Infrarotspektren zur Stabilitätsuntersuchung von  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  in Methanol. **A)** IR der Kristalle. **B)** Kristalle gelöst in kaltem MeOH. **C)** Kristalle gelöst in siedendem MeOH.

gung als Schulter einer charakteristischen NHC-Ligand Bande bei  $1038\text{ cm}^{-1}$ . Den Molpeak dieser Verbindung findet man im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum bei  $m/z = 844$ . Die weiteren Peaks bei  $809\text{ [ReN(L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ ,  $658\text{ [ReN(L}^{\text{Et}})_3]^{2+}$  lassen eine schrittweise Fragmentierung des Komplexes erkennen. Darüberhinaus zeigt das Spektrum ein Signal für die sich im Massenspektrometer durch Spuren von Wasser in der Nitrobenzylalkoholmatrix gebildeten Verbindung  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  ( $M^+ = 827$ ). Neben dieser Dioxospezies lassen sich auch Fragmente mit einem Oxo/Hydroxo-Zentrum finden ( $676\text{ [ReO(OH)(L}^{\text{Et}})_3]^{2+}$ ,  $524\text{ [ReO(OH)(L}^{\text{Et}})_2]^{2+}$ ). Die Bildung des Dioxokomplexes unter den im Massenspektrometer herrschenden, hochenergetischen Bedingungen bestätigt die Ergebnisse der zuvor beschriebenen IR-Untersuchung zur Stabilität des  $[\text{ReNCl(L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ . Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet man aufgrund der hohen lokalen Symmetrie (vierzählige Drehachse längs der N-Re-Cl-Achse) für die Carben-Kohlenstoffatome nur ein Signal bei  $176.05\text{ ppm}$ . Die weitere Diskussion und Zuordnung der NMR-Daten ist aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit der Liganden nicht einfach, aber wegen der Übersichtlichkeit der verwendeten Ligandsysteme dennoch möglich. Die im vorherigen Abschnitt erörterte Begründung für die Aufspaltung der Signale im NMR-Spektrum von oktaedrisch koordinierten Komplexen mit vier äquatorial angeordneten NHC-Liganden, lässt sich ohne Einschränkung auch auf Re-Komplexe, in denen ein Nitrido- anstelle eines Oxoliganden koordiniert, übertragen. Auch in diesen Komplexen ist den NHC-Liganden aus Platzgründen eine freie Rotation um die Metall-Kohlenstoff-Bindung nicht möglich. Betrachtet man das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{ReNCl(L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ , dann findet man nicht die aus den oben aufgeführten Gründen zu erwartende Aufspaltung in zwei Signale, sondern eine Aufspaltung in jeweils vier Signale (s. Abb. 3.14), was auf eine weitere Einschränkung der Rotationsmöglichkeit der NHC-Liganden hinweist. In den beschriebenen Verbindungen mit Oxo-Chloro-, Oxo-Methoxo- oder Oxo-Hydroxo-Zentren ist den NHC-Liganden eine eingeschränkte Rotationsbewegung um die Metall-Kohlenstoff-Bindung möglich. Im  $[\text{ReNCl(L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  dagegen ist diese Rotationsmöglichkeit deutlich stärker eingeschränkt (s. Abb. 3.15). Als Folge der weiteren Einschränkung der Rotationsbewegung ist es den Liganden nur noch möglich, in zwei unterschiedlichen, bei Raumtemperatur nicht ineinander überführbaren Positionen zu koordinieren, entweder mit einem positiven und oder einem negativen Betrag des Torsionswinkels. Aus sterischen Gründen kann nicht jeder der vier Liganden unabhängig voneinander eine der beiden unterschiedlichen Positionen einnehmen. Daher ist eine kollektive Ausrichtung aller Liganden zu erwar-

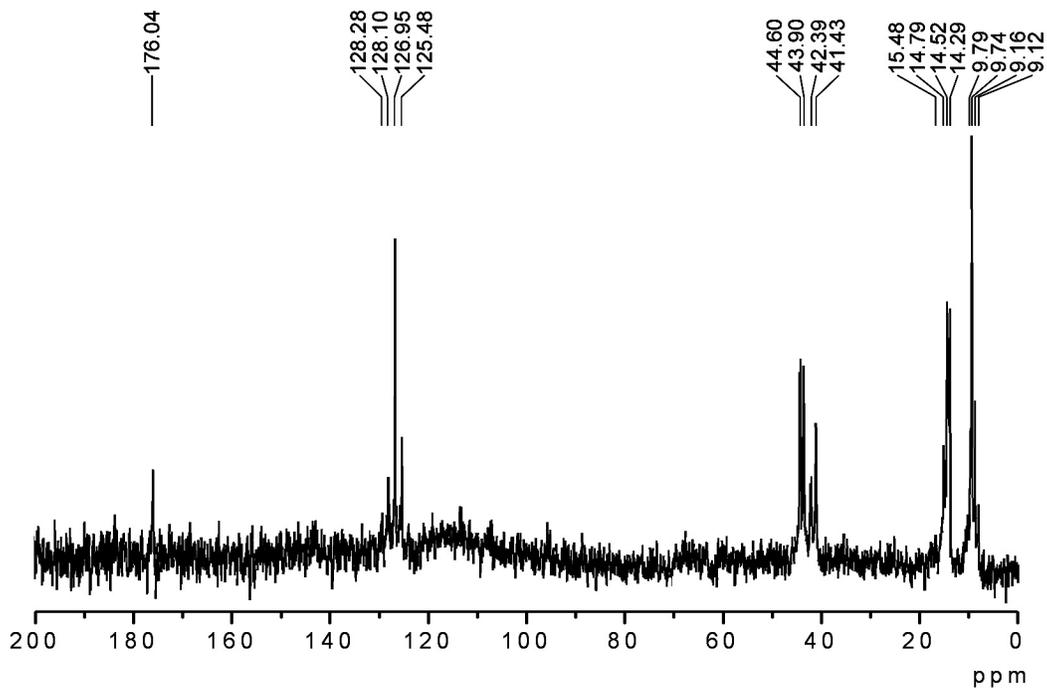


Abbildung 3.14:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ .

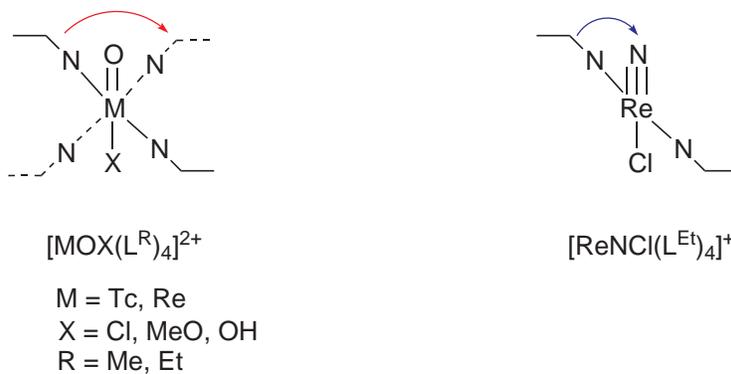


Abbildung 3.15: Vergleich der Rotationsmöglichkeiten in NHC-Komplexen mit O-Cl-, O-MeO- oder O-OH-Zentren und  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ .

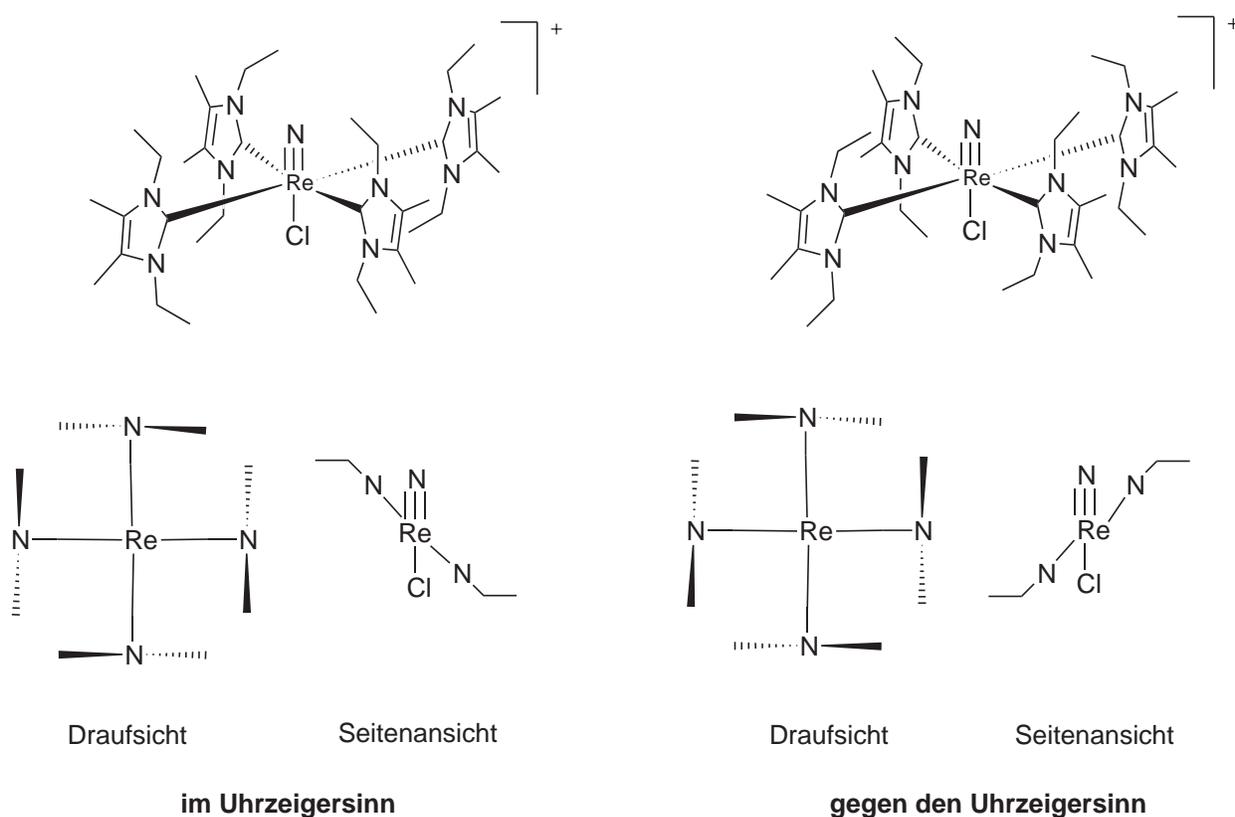


Abbildung 3.16: Mögliche Konformationsisomere des  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ .

ten. Das weist auf die Existenz zweier Konformere des  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$ -Kations hin. In einer Form liegt eine propellerartige Anordnung der vier NHC-Liganden mit einer Drehrichtung im Uhrzeigersinn und in der anderen Form eine Drehrichtung entgegen dem Uhrzeigersinn vor. In Abbildung 3.16 wird dieses in einer vereinfachten Darstellung verdeutlicht. Aus diesem Grund findet man im NMR-Spektrum neben dem Signal der Carben-Kohlenstoffatome für alle anderen C-Atome der NHC-Liganden nicht zwei sondern vier Signale.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist komplex. Zum Verständnis ist es nötig, sich erst zu überlegen, wie das Spektrum eines der Konformere aussehen müsste. Zu diesem Zweck ist in Abbildung 3.17 das idealisierte Kopplungsmuster eines  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ -Konformers gezeigt. Die Methylsubstituenten des Imidazolringes müssten im Protonenspektrum aufgrund der Inäquivalenz der beiden Molekülseiten zwei Singulets mit ähnlichen chemischen Verschiebungen liefern. Die beiden diastereotopen Wasserstoffatome der Methylengruppen sollten zwei Multipletts erzeugen, unter der Voraussetzung, dass

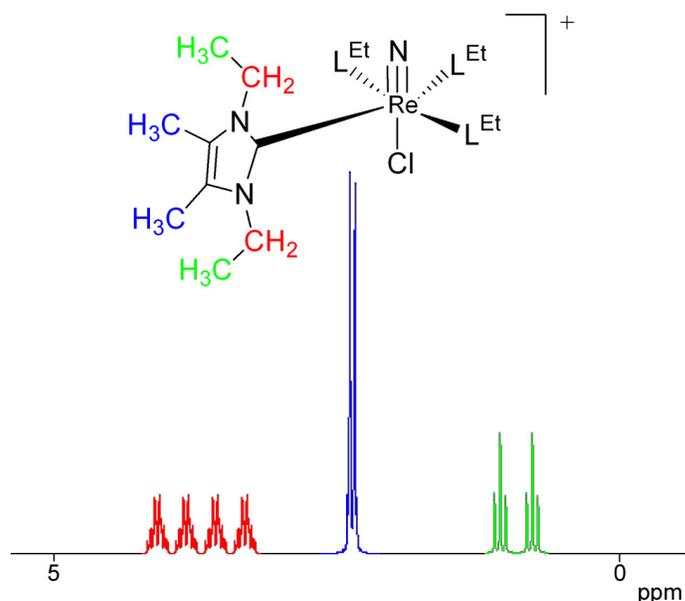


Abbildung 3.17: Idealisiertes Kopplungsmuster eines  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ -Konformers.

diese nicht isochron sind. Da es im vorliegenden Fall zwei Methylengruppen in unterschiedlicher chemischer Umgebung gibt, wären also vier Multipletts zu erwarten. Die Methylgruppen liefern aus demselben Grund ebenfalls zwei Signale, wobei das Kopplungsmuster dieser Signale ein Dublett eines Dubletts ist. Auch hierbei kommt es häufig zu Überlagerungen, wodurch im Spektrum nur ein Triplet zu erkennen ist. Betrachtet man nun das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  so findet man nicht vier Multipletts für die Methylengruppen, sondern sieben. Dabei geht aus der Integration hervor, dass es sich bei dem Signal bei 3.93 ppm um eine Überlagerung zweier isochroner Signale handelt. Das ist ein Indiz für das Vorliegen von nicht zwei sondern vier unterscheidbaren Methylengruppen und unterstützt die bei der Interpretation des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums aufgestellte These des Vorliegens zweier Konformere. Auch bei den Signalen der Methylsubstituenten des Imidazolrings findet man anstatt der zwei erwarteten Singulets vier Signale (2.26, 2.24, 2.19 und 2.17 ppm), was ebenfalls auf zwei nicht ineinander umwandelbare Konformere hinweist. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Ethylsubstituenten liefern aufgrund der beiden unterschiedlichen Molekülseiten zwei Signale bei 1.02 und 0.75 ppm. Die Signale sind jedoch recht breit, was darauf schließen lässt, dass die chemische Verschiebung der einzelnen Signale im Vergleich zur Kopplungskonstante gering ist und alle Signale daher zusammenfallen. Aus diesem

Grund lassen sich auch keine definierten Kopplungsmuster erkennen und die Signale können nur als Multipletts interpretiert werden.

Dieses Ergebnis überrascht besonders im Vergleich mit den spektroskopischen Daten des strukturell verwandten  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$ . Die NMR-Daten dieser Verbindung zeigen ebenfalls die Inäquivalenz der beiden Molekülseiten, sie weisen aber nicht auf das Vorliegen zweier Konformere hin [81, 82]. Das würde bedeuten, dass entweder in Lösung nur ein Konformer vorliegt, was aber als sehr unwahrscheinlich angesehen werden kann oder dass eine Rotationsfähigkeit der Liganden vorliegt, durch die sich die beiden Formen ineinander umwandeln können. Diese Umwandlung müsste demnach auf einer Zeitskala stattfinden, die deutlich kleiner ist als die der Kernresonanzmessung. Hoch- bzw. Tieftemperatur NMR-Experimente, die eine Aussage über die Höhe der Rotationsbarriere beim  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ , bzw. über das mögliche Einsetzen einer Rotationsbarriere beim  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  erlauben, wurden nicht durchgeführt.

$[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}2d$ . Eine Darstellung des Komplexkations ist in Abbildung 3.18 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Das Metallatom ist in einer leicht verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre von sechs Liganden umgeben. Dabei lässt sich die Stickstoff-Rhenium-Chlor-Achse senk-

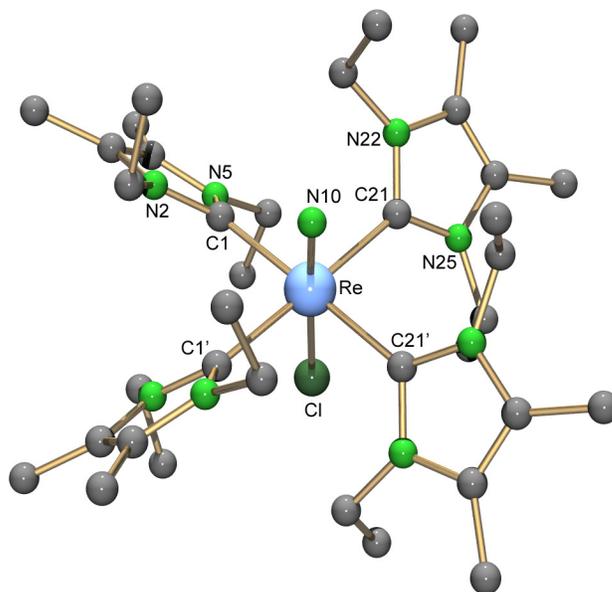


Abbildung 3.18: Moleküldarstellung des  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$ -Kations.

Bindungslängen [ Å ]					
Re–N10	1.713(5)	Re–Cl'	2.487(3)	Re–C1	2.193(4)
Re–C21	2.195(4)				
Bindungswinkel [ ° ]					
N10–Re–Cl'	178.2(2)	N10–Re–C1	90.4(2)		
Cl'–Re–C1	90.6(1)	N10–Re–C21	89.0(2)		
Cl'–Re–C21	89.5(1)	C1–Re–C21	90.7(1)		
Symmetrieoperation:		(') $-x+1/2, y+0, -z+7/4$			

Tabelle 3.5: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ .

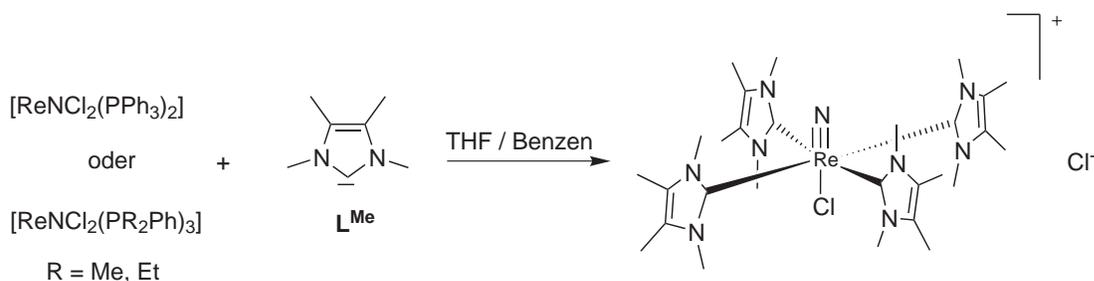
recht auf der zweizähligen Drehachse lokalisieren. Aufgrund einer Fehlordnung entlang dieser Achse ergaben sich Schwierigkeiten bei der anisotropen Verfeinerung des Stickstoffatoms, so dass dieses nur isotrop verfeinert werden konnte. Dass es sich dabei um eine reale Fehlordnung und kein Raumgruppenproblem handelte, wurde durch Strukturlösung und -verfeinerung in der nicht-isomorphen Raumgruppe  $\bar{I}4$  überprüft. Die Imidazolringe sind um 47.4 bzw. 59.6° aus der durch die Carben-Kohlenstoffatome und das Rheniumatom aufgespannten Ebene herausgedreht. Diese Werte sind nahezu identisch mit den Torsionswinkeln im  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4]^+$ -Kation ( 53.9 – 57.1°, s. Abschn. 3.2.1.1). Der Re-N-Abstand ist mit 1.713(5) Å etwas länger als es für eine Re≡N-Dreifachbindung zu erwarten ist [92], was aber angesichts der bereits angesprochene Fehlordnung nicht überbewertet werden sollte. Der Re-Cl-Abstand liegt mit 2.487(5) Å in einem für Chloroliganden in *trans*-Position zu einer Nitridogruppe zu erwartenden Bereich. Die Re-Carbenkohlenstoff-Abstände sind in  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  deutlich kürzer (2.193(4) und 2.195(4) Å) als in  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4]^+$  (2.219(3) – 2.229(4) Å), was eine Folge des geringeren sterischen Anspruchs der  $\text{L}^{\text{Et}}$ -Liganden ist. Beim Vergleich der Re-C-Abstände in den  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ - (2.195(4) Å) und  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$ -Kationen lassen sich dagegen keine Unterschiede feststellen.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse liefern keine weiteren Beweise für das Vorliegen zweier Konformere. Es handelt sich bei der Raumgruppe  $\bar{I}42d$  zwar um eine polare Raumgruppe, jedoch liegt der bestimmte „Flack-Parameter“ für die durchgeführte Strukturrechnung bei Null, so dass die hier bestimmte Struktur mit großer

Sicherheit als absolut angesehen werden kann und es ausgeschlossen ist, dass bei dem vermessenen Kristall eine Inversionsverzwilligung vorlag (Flack-Parameter  $\approx 0.5$ ) [93].

Nur der häufig diskutierte, größere räumliche Anspruch einer Stickstoff-Rhenium-Dreifachbindung im Vergleich zu einer Sauerstoff-Rhenium-Doppelbindung liefert im vorliegenden Fall einen Hinweis auf eine mögliche sterische Wechselwirkung zwischen dem Nitrido- und den NHC-Liganden. Dieser größere Platzbedarf wird in der Regel zusammen mit einer gut erkennbaren Aufweitung des N-Re-Ligand-Winkels diskutiert. In  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  lässt sich jedoch keine Aufweitung feststellen, da es dabei zu einer stark zunehmenden, sterischen Wechselwirkung zwischen dem Chloroliganden in *trans*-Position zum Nitridoliganden und den Ethylgruppen der NHC-Liganden kommen würde. Aus diesem Grund ist die Annahme einer Wechselwirkung zwischen Nitrido- und NHC-Liganden nicht abwegig, und kann durchaus zu einer bei Raumtemperatur nicht zu überwindenden Rotationsbarriere führen.

Im Unterschied zur Herstellung von  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ , ließ sich bei der Umsetzung von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  oder  $[\text{ReNCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_3]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) mit  $\text{L}^{\text{Me}}$  unter absolut trockenen Bedingungen das Produkt  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}$  nicht in kristalliner Form isolieren. Das Produkt fällt bei der Reaktion als orangefelbes Pulver aus der Reaktionslösung aus.

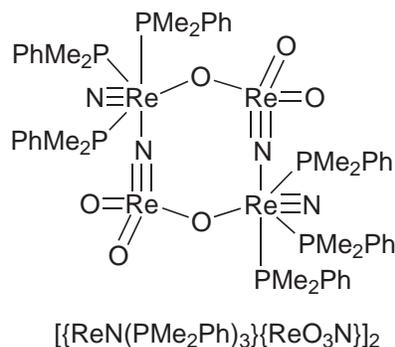


Versuche, die Verbindung zu kristallisieren, scheiterten an der schlechten Löslichkeit in THF und Benzen, bzw. an der zu guten Löslichkeit in Acetonitril. Kristallisationsversuche in protischen Lösungsmitteln haben gezeigt, dass Lösungen des Komplexes in ihnen im Gegensatz zu  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  nicht stabil sind. Bei Kontakt mit nicht getrockneter Luft lässt sich nach kurzer Zeit eine schnell fortschreitende Zersetzung des Komplexes beobachten. Trotz dieser Einschränkungen war eine vollständige Charakterisierung der Verbindung möglich. Das Infrarotspektrum von  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}$  ähnelt stark dem von  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ . Die Bande für die  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung lässt sich als Schulter einer charakteristischen Bande des NHC-

Liganden bei  $1030\text{ cm}^{-1}$  nachweisen. Das FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum zeigt den Molpeak des Komplexkations ( $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]^+$ ) deutlich bei  $m/z = 730$ . Darüber hinaus lassen die Peaks bei 696  $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Me}})_4]^{2+}$ , 608  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_3]^+$  und 574  $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Me}})_3]^{2+}$  eine schrittweise Fragmentierung des Komplexes erkennen. Ähnlich dem Spektrum von  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  findet man auch hier einen Peak, der die Bildung eines Oxo/Hydroxo-Zentrums belegt (716  $[\text{ReO}(\text{OH})(\text{L}^{\text{Me}})_4]^{2+}$ ).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind neben den Signalen für den protonierten Liganden, die aus der fortschreitenden Zersetzung des Komplexes resultieren, zwei Sätze an Signalen für die zwei inäquivalenten Molekülseiten zu erkennen. Die Singulets bei 3.45 und 3.26 ppm lassen sich den Methylsubstituenten der Stickstoffatome und die bei 2.25 und 2.17 ppm den Methylsubstituenten der Kohlenstoffatome des Imidazolringes zuordnen. Es fällt auf, dass das Spektrum keinen Hinweis auf das Vorliegen zweier Konformere gibt. Anders als bei  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  können die Liganden in diesem Fall in Lösung durch Rotation zwischen den beiden möglichen konformereren Formen wechseln und bewegen sich dabei auf einer Zeitskala, die deutlich kleiner ist als die der Kernresonanzmessung. Das lässt sich durch den geringeren sterischen Anspruch des  $\text{L}^{\text{Me}}$  Liganden im Vergleich zum  $\text{L}^{\text{Et}}$  erklären. Die schlechtere sterische Abschirmung des Metallzentrums durch die Liganden führt sehr wahrscheinlich zu der viel größeren Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Dieses Verhalten steht in guter Übereinstimmung mit den in Abschnitt 3.2.1.1 und 3.2.1.2 diskutierten Ergebnissen.

Bei Untersuchungen zur Umwandlung des Nitridorhenium(V)-Komplexes in den Dioxorhenium(V)-Komplex konnte durch sehr langsames Einkondensieren von Feuchtigkeit in eine Reaktionslösung von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  und  $\text{L}^{\text{i-Pr}}$ , das Zwischenprodukt  $\{[\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\{[\text{ReO}_3\text{N}]\}_2$  in kristalliner Form isoliert werden.



Es handelt sich hierbei um einen vierkernigen Rheniumkomplex, der aus zwei  $[\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^{2+}$ -Einheiten, wie sie schon im Edukt vorliegen, und zwei  $[\text{ReO}_3\text{N}]^{2-}$ -Einheiten besteht. Diese Verbindung ist besonders bemerkenswert, da sie das sehr seltene Nitridotrioxorhenat(VII)-Fragment enthält. In den vergangenen Jahren waren Bildung, Struktur und physikalische Eigenschaften von Rheniumnitridokomplexen Gegenstand intensiver Forschung [1, 94, 95]. In den meisten Nitridokomplexen des Rheniums liegt das Metall in den Oxidationsstufen „+V“ und „+VI“ vor. Über Rhenium(VII)-Nitridoverbindungen weiß man dagegen bis heute nur sehr wenig. Neben der schon lange bekannten, ternären, neutralen Verbindung  $\text{ReNCl}_4$  [96] existieren noch einige Fluorderivate und Verbindungen mit stickstoffhaltigen Coliganden [97–100]. Relativ neu auf diesem Gebiet sind die ternären und quartären Nitridorheniumverbindungen  $\text{Li}_5[\text{ReN}_4]$ ,  $\text{LiSr}_2[\text{ReN}_4]$  und  $\text{LiBa}_2[\text{ReN}_4]$ , die sich direkt aus den Elementen oder durch Umsetzung von  $\text{Li}_3\text{N}$  mit Rheniummetall darstellen lassen [101, 102]. Das Kaliumsalz  $\text{K}_2[\text{ReO}_3\text{N}]$  wurde bereits 1960 ausgehend von  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , Kaliummetall und Ammoniak synthetisiert [103] und etwas später sehr intensiv mittels Infrarotspektroskopie untersucht [104]. Die Struktur des Anions konnte jedoch bis heute nicht durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Es konnte gezeigt werden, dass zur Bildung von  $[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2$  das Carben  $\text{Li}^i\text{-Pr}$  lediglich als starke Base fungiert und die Bildung des tetrameren Komplexes auch mit anderen Basen abläuft. Er entsteht z.B. durch Zugabe von NaOMe zu einer Lösung von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  in Methanol in guten Ausbeuten. Die Bildung des  $\{\text{ReO}_3\text{N}\}^{2-}$ -Fragments lässt sich dabei durch die Oxidation der Re(V)-Ausgangsverbindung durch Luft bei Anwesenheit von Wasser im Lösungsmittel erklären.



Die Ausbildung einer Nitridobrücke zwischen zwei Rheniumatomen durch einen elektrophilen Angriff auf den Nitridostickstoff des Rhenium(V)-Fragments ist keine Seltenheit. In Abhängigkeit von der Art des Elektrophils reagiert das freie Elektronenpaar des Stickstoffs entweder unter Ausbildung einer Nitridobrücke zum angreifenden Elektrophil oder es werden Liganden aus der Koordinationsphäre des Rheniums abgespalten und das unterkoordinierte Fragment wird durch die Ausbildung einer mehrkernigen Verbindung mit einer  $\text{Re}\equiv\text{N}\text{-Re}$ -Bindung stabilisiert [1, 92, 96].

$[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2$  ist ein luftstabiler, orangeroter, kristalliner Feststoff,

der sich in allen polaren, organischen Lösungsmitteln, wie THF,  $\text{CHCl}_3$  oder Aceton löst. Er kristallisiert aus Methanol in Form großer orangeroter Blöcke. Im Infrarotspektrum der Verbindung findet man die Bande für die  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Vibrationsschwingung des terminal gebundenen Nitridoliganden bei  $1049\text{ cm}^{-1}$ , die im gleichen Bereich wie die von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  ( $1056\text{ cm}^{-1}$ ) liegt. Die Bande bei  $1103\text{ cm}^{-1}$  lässt sich der Valenzschwingung des überbrückenden Stickstoffes zuordnen. Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums dieser Schwingung im Vergleich zur  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Vibrationsschwingung lässt sich durch eine Kombination der  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Mehrfach- und der Re-N-Einfachbindung erklären. Diese Verschiebung zu höheren Wellenzahlen wurde zuvor schon bei anderen Re-Komplexen mit Nitridobrücken beobachtet und diskutiert [1, 92, 94, 95]. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von  $[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2$  zeigen die gleichen Kopplungsmuster wie die von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ , nur die Lage der Signale ist leicht verschoben, was durch den Austausch der beiden Chloroliganden gegen  $\text{ReO}_3\text{N}^{2-}$  zu erklären ist. Obwohl der Molpeak des tetrameren Komplexes  $[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2$  im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum nur mit geringer Intensität auftritt, ist dies ein wichtiger Beweis für dessen Zusammensetzung. Das Spektrum beweist das Vorhandensein der  $\{\text{ReO}_3\text{N}\}^{2-}$ -Einheiten und es kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei der überbrückenden Einheit um eine Perrhenat-Einheit,  $\text{ReO}_4^-$ , handelt. Neben dem Molpeak findet man intensive Peaks bei  $m/z = 1588, 1449, 1312$  und  $1174$  die eine schrittweise Abspaltung von  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ -Liganden belegen. Die bevorzugte Spaltung der Re-P-Bindungen lässt dabei auf eine relative Stabilität des zentralen  $\text{Re}_4\text{O}_2\text{N}_2$ -Ringes schließen.

Einkristalle von  $[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2 \cdot 4\text{MeOH}$  können direkt aus der Reaktionslösung von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  mit  $\text{Na}(\text{MeO})$  in Methanol in Form großer orangeroter Rhomboeder erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$ , wobei zwei zentrosymmetrische Moleküle in der Elementarzelle liegen. Die Struktur der Verbindung (s. Abb. 3.19) setzt sich aus zwei  $\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3^{2+}$ -Einheiten zusammen, die jeweils über ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom der  $\{\text{ReO}_3\text{N}\}^{2-}$ -Einheiten miteinander verbunden sind. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

In dem durch Rhenium, Sauerstoff und Stickstoff gebildeten 8-gliedrigen Makrozyklus ist die unsymmetrische  $\text{Re}=\text{N}-\text{Re}$ -Brücke nahezu linear ( $175.2(2)^\circ$ ) und die  $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$ -Brücke leicht gewinkelt ( $160.9(1)^\circ$ ). Das überbrückende Sauerstoffatom befindet sich in *trans*-Position zu den terminal gebundenen Nitridoliganden und die  $\text{Re1}-\text{O1}$ -

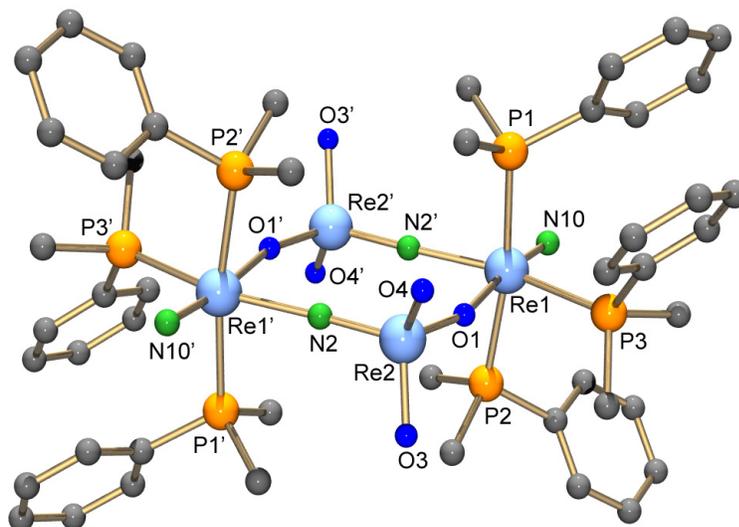


Abbildung 3.19: Moleküldarstellung von  $[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2$ .

Bindungslängen [ Å ]

Re1–N10	1.671(3)	Re1–P1	2.456(1)	Re1–P2	2.460(1)
Re1–P3	2.447(1)	Re1–O1	2.225(2)	Re1–N2'	2.084(3)
Re2–N2	1.727(3)	Re2–O1	1.789(3)	Re2–O3	1.752(3)
Re2–O4	1.747(3)				

Bindungswinkel [ ° ]

Re1–O1–Re2	160.9(1)	Re2–N2–Re1'	175.2(2)
O1–Re1–N2'	82.8(1)	O1–Re2–N2	111.3(1)

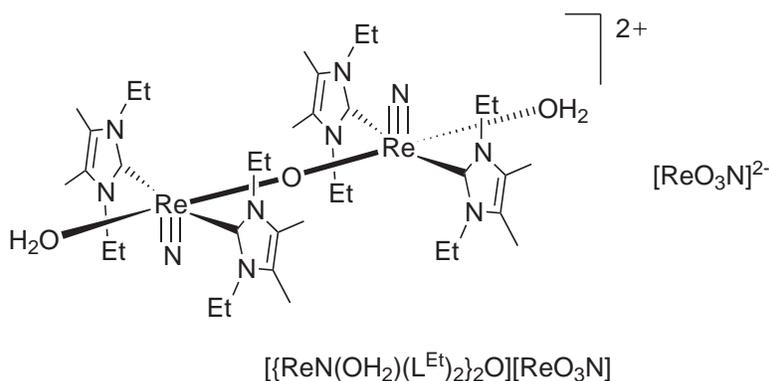
Symmetrieoperation: (')  $-x-2, -y, -z-1$

Tabelle 3.6: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2 \cdot 4\text{MeOH}$ .

Bindungslänge von 2.225(2) Å deutet auf das Vorliegen einer Einfachbindung hin. Dementgegen findet man bei oxo-überbrückten Re-Komplexen mit der nahezu linearen O=Re–O–Re=O<sup>4+</sup> Einheit häufig Bindungen mit deutlichem Doppelbindungscharakter [1]. Der Re1-N10-Abstand (1.671(3) Å) liegt im für terminal gebundene Nitridoliganden in Re(V)-Komplexen typischen Bereich [92]. Der Re2–N2-Abstand (1.727(3) Å) ist im betrachteten, vierkernigen Komplex deutlich länger als in ReNCl<sub>4</sub> (1.58 Å) [96], er ist jedoch kürzer als im [ReN<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> Anion der Verbindungen Li<sub>5</sub>[ReN<sub>4</sub>] (1.781(1) – 1.996(1) Å) [101] und LiM<sub>2</sub>[ReN<sub>4</sub>] (M = Sr, Ba) (1.810(6) – 1.842(6) Å) [102].

[[ReN(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]{ReO<sub>3</sub>N}]<sub>2</sub> · 4MeOH konnte in zwei weiteren Solvaten ([[ReN(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]{ReO<sub>3</sub>N}]<sub>2</sub> · 4MeOH 2. Modifikation, [[ReN(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]{ReO<sub>3</sub>N}]<sub>2</sub> · 3MeOH · H<sub>2</sub>O) isoliert und kristallographisch untersucht werden. Alle analytischen Daten und die entsprechende Röntgenstrukturanalyse beweisen die Bildung des [[ReN(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]{ReO<sub>3</sub>N}]<sub>2</sub>. Alle strukturellen Merkmale der vierkernigen Einheit von [[ReN(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]{ReO<sub>3</sub>N}]<sub>2</sub> · 4MeOH sind auch in den anderen Strukturen zu finden, so dass an dieser Stelle auf eine detaillierte Diskussion dieser Solvate verzichtet wird. Die Messdaten und Atomkoordinaten der Röntgenstrukturanalysen dieser Verbindungen sind im kristallographischen Anhang tabelliert.

Als zweite Zwischenstufe der Umwandlung des Nitrido- in das Dioxozentrum konnte [[ReN(OH<sub>2</sub>)(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O][ReO<sub>3</sub>N] in kristalliner Form isoliert werden.



Dies gelang ebenfalls durch sehr langsames Einkondensieren von Feuchtigkeit in eine Reaktionslösung von [ReNCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] und einem N-heterocyclischen Carben, L<sup>Et</sup>. Im Gegensatz zu [[ReN(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]{ReO<sub>3</sub>N}]<sub>2</sub> ist das so erhaltene Produkt sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Es wurde mit Hilfe der Röntgenkristallstruktur-

analyse untersucht. Aufgrund der Empfindlichkeit der Kristalle kam es, trotz einer Meßtemperatur von  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , während der Präparation und der Messung zu Zersetzungerscheinungen, so dass aufgrund des erhaltenen schlechten Datensatzes eine Strukturverfeinerung über einen  $R_1$ -Wert von  $9,9\%$  hinaus nicht möglich war. Die erhaltenen Ergebnisse erlauben eine Diskussion der Zusammensetzung der Koordinationssphäre des Rheniumatoms und prinzipieller Strukturmuster, auf eine detaillierte Diskussion von Bindungslängen und Bindungswinkeln soll jedoch verzichtet werden.  $[\{\text{ReN}(\text{OH}_2)(\text{L}^{\text{Et}})_2\}_2\text{O}][\text{ReO}_3\text{N}]$  ist ein kationischer, sauerstoffüberbrückter, zweikerziger Aquanitridorhenium(V)-Komplex, an den vier NHC-Liganden koordinieren. Als Anion fungiert  $[\text{ReO}_3\text{N}]^{2-}$ .

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formel-einheit in der Elementarzelle. Eine Moleküldarstellung der Verbindung ist in Abbildung 3.20 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Bei dem fehlgeordneten Anion handelt es sich um ein rheniumhaltiges tetraedrisches Molekül, d.h. es kommen für dieses Koordinationspolyeder nur  $[\text{ReO}_4]^-$  und  $[\text{ReO}_3\text{N}]^{2-}$  in Frage, welche nur mit einer sehr guten Röntgenstruktur zu unterscheiden wären. Aufgrund der gesicherten Ladung des Komplexkations lässt sich jedoch

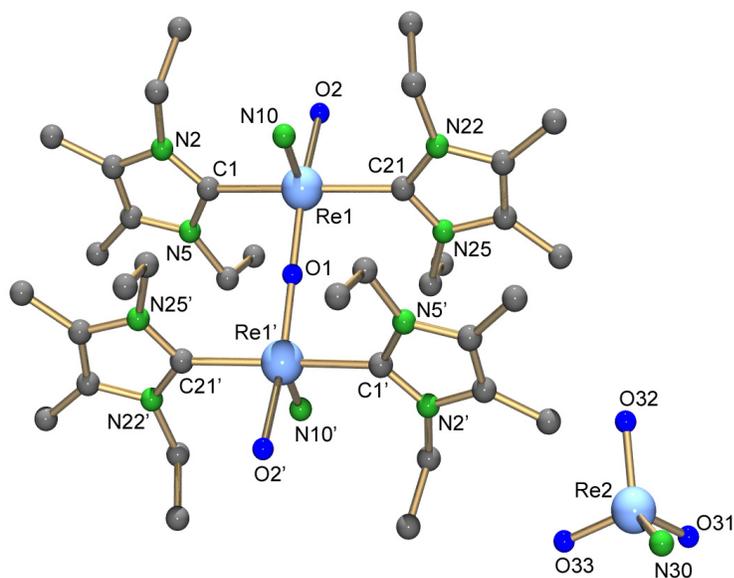


Abbildung 3.20: Moleküldarstellung von  $[\{\text{ReN}(\text{OH}_2)(\text{L}^{\text{Et}})_2\}_2\text{O}][\text{ReO}_3\text{N}]$ .

---

Bindungslängen [ Å ]					
Re1–N10	1.69(2)	Re1–O1	1.825(1)	Re1–O2	2.28(1)
Re1–C1	2.22(2)	Re1–C21	2.20(2)		
Bindungswinkel [ ° ]					
Re1–O1–Re1'	180.0(1)	N10–Re1–O1	108.3(7)		
N10–Re1–O2	99.0(7)	N10–Re1–C1	95.2(7)		
N10–Re1–C21	92.9(7)	C1–Re1–O1	90.9(5)		
C1–Re1–O2	82.9(6)	O1–Re1–C21	92.4(5)		
C21–Re1–O2	89.7(6)				
Symmetrieoperation:		(') -x+1, -y, -z+1			

---

Tabelle 3.7: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\{\text{ReN}(\text{OH}_2)(\text{L}^{\text{Et}})_2\}_2\text{O}][\text{ReO}_3\text{N}]$ .

$[\text{ReO}_4]^-$  als Anion ausschließen. Bis heute ist die Struktur des freien  $[\text{ReO}_3\text{N}]^{2-}$ -Anions nicht bekannt. Unter Berücksichtigung der weiter oben diskutierten Struktur von  $[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2$ , die  $[\text{ReO}_3\text{N}]^{2-}$  als komplexgebundenen Baustein enthält, und der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Produktes ist die Bildung dieses Anions während einer solchen Reaktion gesichert und für die vorliegende kationische Verbindung sehr wahrscheinlich.

Betrachtet man die Struktur des Komplexkations (s. Abb. 3.20), dann fällt zuerst der sehr große Abstand des Rheniumatoms zum terminal gebundenen Sauerstoffatom ( $\text{Re1-O2} = 2.284 \text{ \AA}$ ) auf. Um zu klären, ob es sich bei diesem Sauerstoffatom um einen Oxo-, Hydroxo- oder Aqualiganden handelt, hilft ein Vergleich mit strukturell bekannten Re(V)-O-Verbindungen. Die Bindungslänge für einen terminal gebundenen Oxoliganden in einem Re-O-Re=O Fragment liegt im Mittel bei  $1.7 \text{ \AA}$  [105–111]. Das Vorliegen eines Oxoliganden kann somit ausgeschlossen werden. Auch das Vorliegen eines Hydroxoliganden lässt sich auf diese Weise ausschließen, da Re-OH-Abstände in Abhängigkeit vom *trans*-ständigen Liganden in einem Bereich von  $1.8\text{--}1.9 \text{ \AA}$  liegen. Die Re(IV)-Verbindung  $[\text{ReCl}_3(\text{OH})(\text{PPh}_2\text{Py-O,N})]$  stellt dabei mit einem Re-OH-Abstand von  $2.002(7) \text{ \AA}$  schon eine Ausnahme dar [112]. Diese Betrachtungen und die Ladung des Komplexes legen nahe, dass es sich bei dem hier vorliegenden Li-

ganden um einen Aqualiganden handeln muss. Die Bindungslänge von 2.284 Å steht dabei auch in guter Übereinstimmung mit bekannten Rhenium(V)-Aquakomplexen wie  $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{dioxo-tetH4})]^+$  (2.185 Å) [113] und  $[\text{ReOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$  (2.196 Å) [114].

$[\{\text{ReN}(\text{OH}_2)(\text{L}^{\text{Et}})_2\}_2\text{O}][\text{ReO}_3\text{N}]$  kann als Schlüsselverbindung der Nitrido-Oxo-Umwandlung angesehen werden. In ihr ist das Dioxozentrum bereits enthalten und es bedarf nur der Anlagerung eines weiteren Aqualiganden mit anschließender Deprotonierung, um zwei neue Rheniumdioxokomplexe zu bilden. Darüber hinaus kann die Deprotonierung der Wassermoleküle auch die Quelle für die Protonen sein, die zur Abspaltung des Nitridoliganden in Form von  $\text{NH}_3$  benötigt werden. Diese Abspaltung wird wahrscheinlich durch die Koordination von zwei weiteren NHC-Liganden initiiert. Der Überschuss an Protonen in der Reaktionslösung erklärt auch, warum bei der Umwandlung vom Nitrido- zum Dioxozentrum immer auch protonierter NHC-Ligand als Chloridsalz aus der Reaktionslösung ausfällt. Mit der Hydrolyse und der anschließenden Deprotonierung des  $[\text{ReO}_3\text{N}]^{2-}$ -Anions lässt sich darüber hinaus auch die  $[\text{ReO}_4]^-$  Bildung erklären.

Um zu klären, ob der vierkernige  $[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2$ -Komplex der erste Schritt der Nitrido-Oxoumwandlung ist, wurde diese Verbindung als Edukt verwendet und unter nicht inerten Bedingungen mit einem Überschuss an  $\text{L}^{\text{Et}}$  umgesetzt. Das Produkt dieser Reaktion ist die in Abschnitt 3.2.1.1 beschriebene Dioxoverbindung  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Et}})][\text{ReO}_4]$ . Diese Ergebnisse legen die Schlussfolgerung nahe, dass die Nitrido-Dioxoumwandlung in drei Schritten abläuft (s. Abb. 3.21).

Im ersten Schritt kommt es bei Anwesenheit von Feuchtigkeit zur Ausbildung des vierkernigen Komplexes  $[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2$ , der sich im zweiten Schritt durch weitere Hydrolyse und Koordination von vier NHC-Liganden in  $[\{\text{ReN}(\text{OH}_2)(\text{L}^{\text{Et}})_2\}_2\text{O}][\text{ReO}_3\text{N}]$  umwandelt. Im 3. Hydrolyseschritt kommt es durch eine NHC-initiierte  $\text{NH}_3$ -Abspaltung zur Bildung des entsprechenden Rhenium(V)-Dioxokomplexes  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{R}})_4][\text{ReO}_4]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}$ ).

Die Ergebnisse der Umsetzung von Rheniumnitridokomplexen mit N-heterocyclischen Carbenen des Imidazolylden-Typs lassen sich wie folgt zusammenfassen (s. Abb. 3.21).

1. Setzt man die Re(V)-Nitridokomplexe  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  oder  $[\text{ReNCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_3]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) unter absolutem Ausschluss von Feuchtigkeit mit den NHC-Liganden  $\text{L}^{\text{Et}}$  und  $\text{L}^{\text{Me}}$  um, lassen sich die entsprechenden Re(V)-Nitridokomplexe  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  und  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}$  darstellen und isolieren.
2. Bei Umsetzung der gleichen Edukte mit  $\text{L}^{\text{i-Pr}}$  lässt sich kein entsprechender Nitridokomplex isolieren, was mit der größeren Reaktivität dieses Liganden erklärt

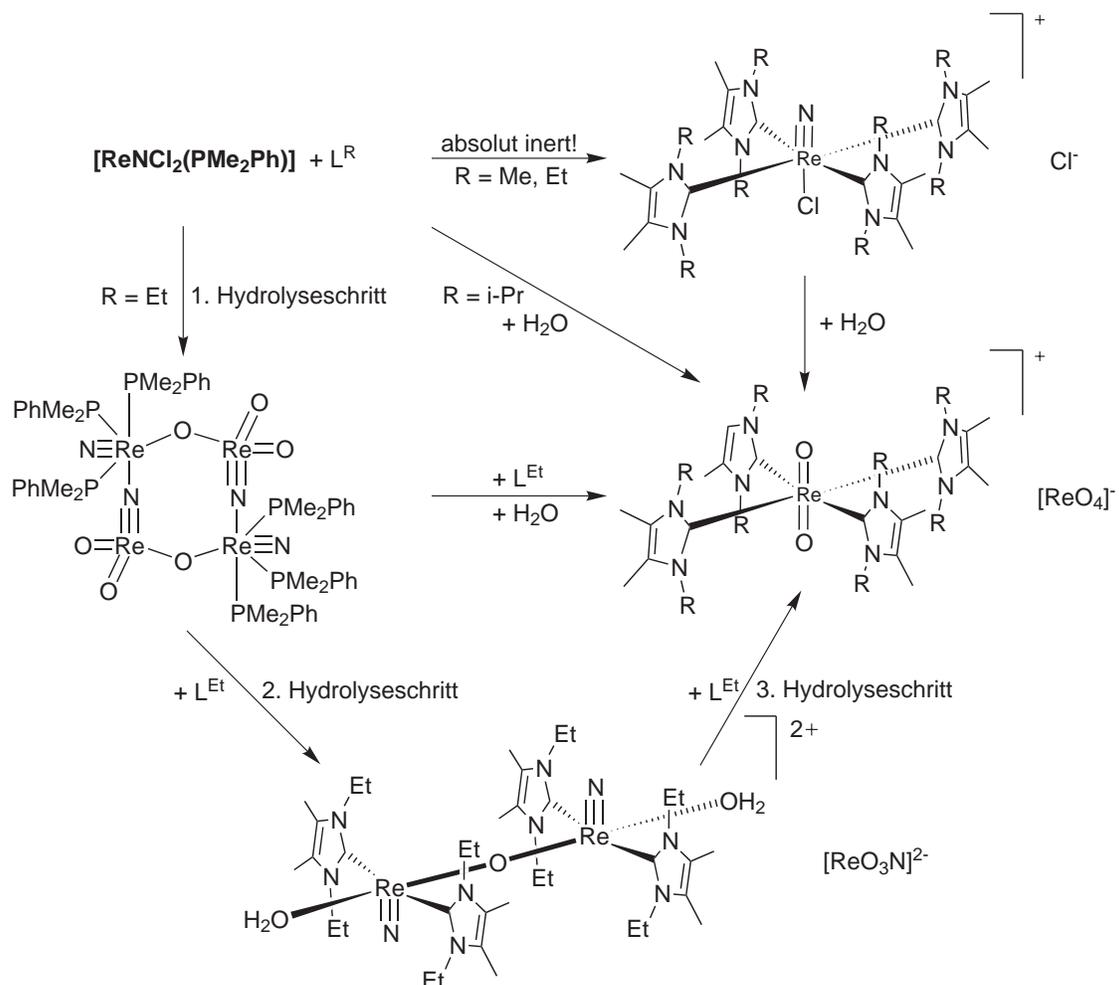


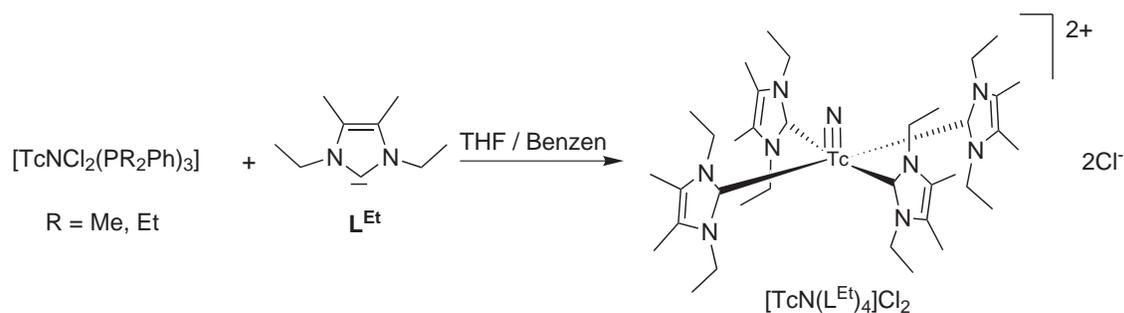
Abbildung 3.21: Reaktionen von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  mit 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidenen.

werden kann. Nach Eindringen von Feuchtigkeit in die Reaktionslösung bildet sich rasch  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{ReO}_4]$ .

3. Die Umwandlung des Rheniumnitridozertrums in das Dioxozentrum verläuft sehr wahrscheinlich in drei Schritten: (1) Ausbilden eines vierkernigen Rheniumkomplexes  $[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2$  durch die basischen Eigenschaften der NHC-Liganden, (2) partielle Hydrolyse von  $[\{\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\}\{\text{ReO}_3\text{N}\}]_2$  und Koordination von zwei NHC-Liganden, (3) fortschreitende Hydrolyse mit NHC-initiiertes Abspaltung des Nitridoliganden als  $\text{NH}_3$ .

## 3.2.1.4 Tc(V)-Nitridokomplexe

Durch Umsetzung von  $[\text{TcNCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_3]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) mit 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden ( $\text{L}^{\text{Et}}$ ) unter wasserfreien Bedingungen ist es gelungen, die ersten Technetiumnitridokomplexe mit koordinierten N-heterocyclischen Carbenen zu synthetisieren.



Dabei wurden neben dem Hauptprodukt  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})]\text{Cl}_2$  noch drei Nebenprodukte isoliert: der Tc(III)-Komplex  $[\text{TcCl}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  und die Tc(V)-Verbindungen  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2)]$  und  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2)]$  (s. Abb. 3.22). Die beiden letzteren Komplexe besitzen einen chelatgebundenen 1,1,3,3-Tetramethyl-

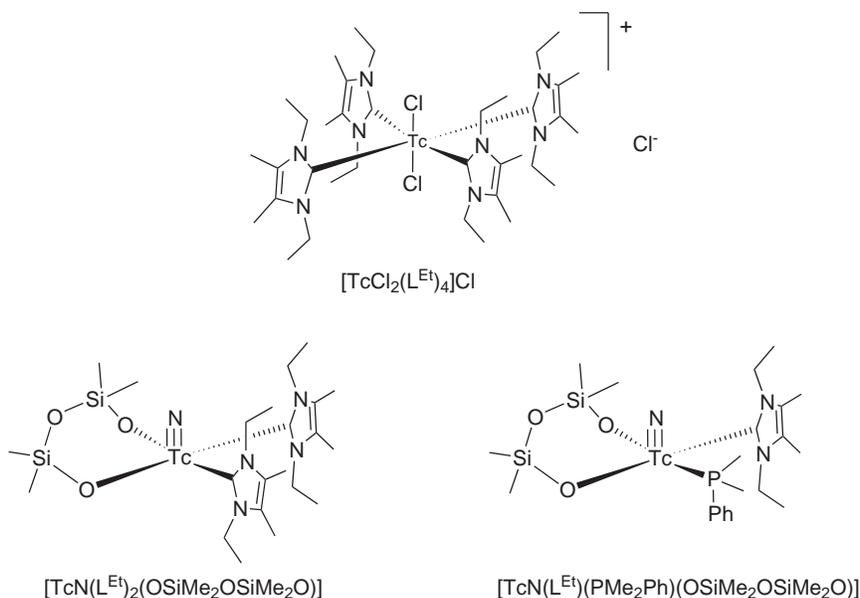
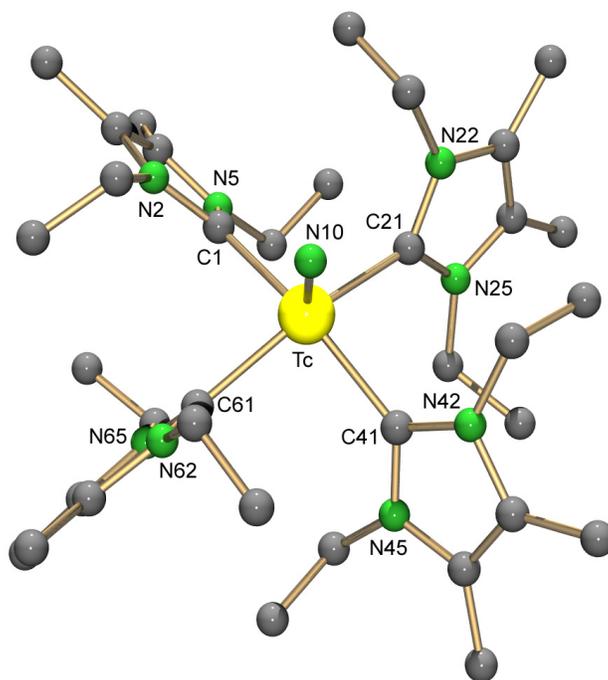


Abbildung 3.22: Nebenprodukte der Umsetzung von  $[\text{TcNCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_3]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) mit  $\text{L}^{\text{Et}}$ .

disiloxan-1,3-diolato-Liganden,  $(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})^{2-}$ . Dieser Coligand lässt sich reproduzierbar durch das Einwirken von  $\text{L}^{\text{Et}}$  auf Silikonfett generieren.

$[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$  fällt als gelbes Pulver aus der Reaktionslösung aus, wenn THF oder Benzen als Lösungsmittel verwendet wird. Die Verbindung ist als Feststoff an der Luft stabil und löst sich sehr gut in Acetonitril und Alkoholen. In Lösung lässt sich jedoch mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie eine fortschreitende Zersetzung des Komplexes und die Bildung von  $(\text{HL}^{\text{Et}})^+$  beobachten. Das Infrarotspektrum von  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$  zeigt die  $\text{Tc}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei  $1092\text{ cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung belegt das Vorliegen zweier chemisch nicht äquivalenter Ethyl- und Methylgruppen pro  $\text{L}^{\text{Et}}$  Liganden. Das weist, ganz analog zur Situation in  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  (s. Abschn. 3.2.1.3), auf eine Rotationsbarriere der Liganden um die Tc-C-Achse und damit auf chemisch nicht-äquivalente Substituenten oberhalb und unterhalb der Koordinationseben hin. Im Unterschied zu  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  findet man für die Wasserstoffatome der Methylengruppen jedoch nicht jeweils zwei, sondern lediglich ein Multiplett pro Ebenenseite (  $4.52$  und  $3.97\text{ ppm}$ ), d.h. die beiden Protonen besitzen jeweils die gleiche chemische Verschiebung, wodurch sich ihre Signale überlagern (sie sind isochron). Die Integration dieser Multipletts bestätigt, dass sie von jeweils zwei Protonen hervorgerufen werden. Im Unterschied zu  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  lassen sich hier im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine Anzeichen für das Vorliegen von unterschiedlichen Konformationsisomeren finden (s. Abschn. 3.2.1.3), was ein deutlicher Hinweis für Unterschiede in den Koordinationssphären dieser beiden Komplexe ist.

Was sich durch den Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  und  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  vermuten lässt, wird durch die Röntgenkristallstrukturanalyse des Tc-Komplexes bestätigt. Dafür geeignete orangerote Kristalle konnten durch Umkristallisation des gelben Pulvers aus Nitromethan erhalten werden.  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Unterschied zum  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  ist in dem Komplexkation  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  das Metallatom nicht oktaedrisch, sondern in einer leicht verzerrten quadratisch pyramidalen Koordinationssphäre von vier NHC-Liganden und dem Nitridoliganden umgeben (s. Abb. 3.23). Dabei bilden die vier Carben-Kohlenstoffatome der NHC-Liganden die quadratische Grundfläche (maximale Abweichung von der Planarität:  $0.009(2)\text{ \AA}$ ), während der Nitridoligand die Position an der Spitze dieser Pyramide einnimmt. Das Technetiumatom befindet sich  $0.363(2)\text{ \AA}$  über der quadratischen Grundfläche. Die NHC-Liganden sind, wie bei allen bisher vorgestellten, einkernigen

Abbildung 3.23: Struktur des  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ -Kations.

Metallkomplexen, mit vier NHC-Liganden propellerartig um das Metallatom herum angeordnet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

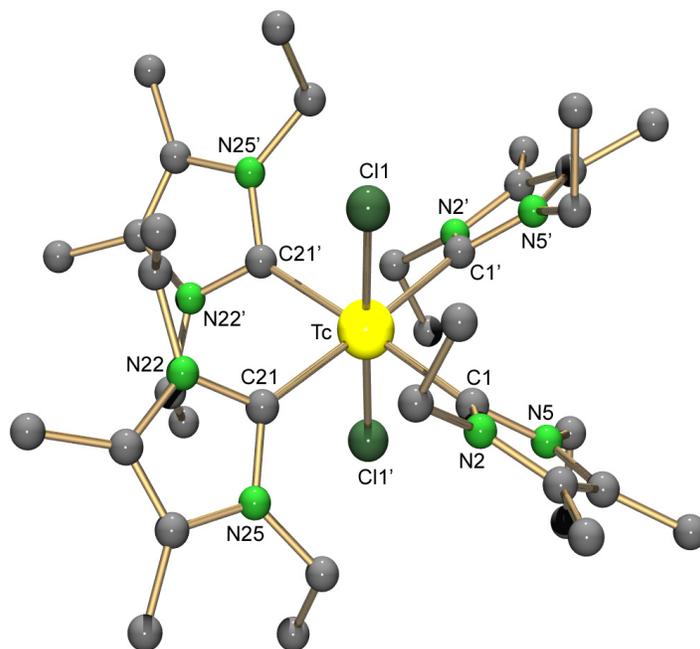
Die Winkel, um die die Imidazolringe aus der durch die Carben-Kohlenstoffatome aufgespannten Ebene herausgedreht sind ( $56.9(2)^\circ$  und  $66.0(2)^\circ$ ), unterscheiden sich nur unwesentlich von denen im  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$ -Kation ( $40.5 - 49.6^\circ$ ). Der Technetium-Stickstoff-Abstand liegt mit  $1.604(4) \text{ \AA}$  in einem für fünffach koordinierte Tc-Komplexe typischen Bereich [2]. Die Technetium-Kohlenstoff-Abstände liegen zwischen  $2.165(5)$  und  $2.192(5) \text{ \AA}$  und sind damit kürzer als in  $[\text{TcO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4]^+$  ( $2.227(4) - 2.242(4) \text{ \AA}$ ), was sich durch den größeren sterischen Anspruch des  $\text{L}^{\text{i-Pr}}$ -Liganden im Vergleich zum  $\text{L}^{\text{Et}}$ -Liganden erklären lässt. Im Unterschied zu den gleichlangen Re-C-Abständen im  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})]^+$ -Kation ( $2.193(4)$ ,  $2.195(4) \text{ \AA}$ ) lassen sich in der Tc-Verbindung zwei unterschiedliche Bindungspaare unterscheiden. So besitzen die jeweils *trans*-ständigen Liganden ähnliche Tc-C-Bindungslängen ( $\text{C1}$ ,  $\text{C41} = 2.192(5)$ ,  $2.191(5) \text{ \AA}$  und  $\text{C21}$ ,  $\text{C61} = 2.165(5)$ ,  $2.178(5) \text{ \AA}$ ). Der Grund dafür ist in dem Platzgewinn für die Liganden durch die Fünffachkoordination zu suchen. Das wird auch bei einer Betrachtung

Bindungslängen [ Å ]					
Tc-N10	1.604(4)	Tc-C1	2.192(5)	Tc-C21	2.165(5)
Tc-C41	2.191(5)	Tc-C61	2.178(5)		
Bindungswinkel [ ° ]					
N10-Tc-Cl	99.9(2)	N10-Tc-C21	100.0(2)		
N10-Tc-C41	98.7(2)	N10-Tc-C61	99.7(2)		
C1-Tc-C21	89.0(2)	C1-Tc-C41	161.4(2)		
C1-Tc-C61	87.4(2)	C21-Tc-C41	87.5(2)		
C21-Tc-C61	160.3(2)	C41-Tc-C61	89.9(2)		

Tabelle 3.8: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{TcNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$ .

der N-Tc-C-Winkel deutlich. Diese Winkel sind deutlich größer als  $90^\circ$  ( $98.7(2) - 100.0(1)^\circ$ ). Durch die unbesetzte Koordinationsstelle ist es den NHC-Liganden möglich, durch Aufweitung der N-Tc-C-Winkel aus der sterisch überladenen äquatorialen Anordnung auszuweichen und die sterischen Wechselwirkungen untereinander zu minimieren. Die aufgeweiteten N-Tc-C-Winkel legen zusammen mit den etwas kürzeren Tc-C-Abständen die Vermutung nahe, dass der durch die Fünffachkoordination gewonnene Freiraum für die Liganden zu einer Verstärkung (Verkürzung) zweier Bindungen führt. Dieses Beispiel zeigt, dass bei dieser Ligandenklasse ein sehr feines Zusammenspiel zwischen sterischer Wechselwirkung und bestmöglicher Orbitalüberlappung stattfindet und das kleinste Veränderungen in der Ligandensphäre direkte Auswirkung auf Stärkung oder Schwächung der Metall-NHC-Bindung haben können.

Bei dem Versuch, die Ausbeute an  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$  durch Umkristallisation des gelben Pulvers aus Acetonitril unter inerten Bedingung zu verbessern, konnte eine reduzierte Verbindung des Technetiums in sehr geringen Mengen kristallin isoliert werden. Dabei handelt es sich um den Technetium(III)-Komplex  $[\text{TcCl}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ . Die Verbindung ist ausgesprochen hydrolyseempfindlich. Bei tiefen Temperaturen war jedoch eine Strukturbestimmung durch Röntgenkristallstrukturanalyse möglich. Die Verbindung kristallisiert in Form von orange-farbenen Prismen in der tetragonalen Raumgruppe  $\bar{I}4_2d$ , wobei die Chloro- und das Technetiumatom auf der Drehinversionsachse

Abbildung 3.24: Struktur des  $[\text{TcCl}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$ -Kations.

Bindungslängen [ Å ]

Tc-Cl1	2.355(1)	Tc-C1	2.216(4)	Tc-C21	2.218(4)
--------	----------	-------	----------	--------	----------

Bindungswinkel [ ° ]

Cl1-Tc-Cl1'	178.3(1)	Cl1-Tc-C1	90.1(1)
Cl1-Tc-C21	90.6(1)	C1-Tc-C21	91.2(1)
C1-Tc-C21'	177.5(2)	C1-Tc-C1'	91.2(2)
C21-Tc-C21'	86.5(2)		

Symmetrieoperation: (')  $x, -y+1/2, -z+1/4$ Tabelle 3.9: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{TcCl}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ .

liegen. Die Struktur des Molekülkations ist in Abbildung 3.24 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.9 zusammengestellt.

Im  $[\text{TcCl}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$ -Kation ist das Technetiumatom nahezu ideal oktaedrisch von

zwei Chloro- und vier NHC-Liganden koordiniert. Die Tc-Carbenkohlenstoff-Abstände sind mit 2.216(4) und 2.218(4) Å deutlich länger als in  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  (2.193(4) und 2.195(4) Å) und im  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  (2.195(4) Å). Die Tc-Cl-Abstände liegen dagegen mit 2.355(1) Å genau zwischen denen des ReO- (2.28(1) Å) und des ReN-Komplexes (2.487(3) Å). Die Winkel, um die die NHC-Liganden aus der durch die Carben-Kohlenstoffatome und das Technetiumatom aufgespannten Ebene herausgedreht sind, liegen mit 42 und 62° im erwarteten Bereich.

Die Bildung einer reduzierten Technetiumspezies im Verlauf der beschriebenen Reaktion ist überraschend. Als Reduktionsmittel kommen freigesetzte Chlorid-Ionen oder überschüssiges Carben in Betracht. Eine möglicher Reaktionsweg ist die unvollständige Hydrolyse von  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$  (s. Abb. 3.25). Dabei führen Spuren von Wasser zur Bildung eines dem  $[\{\text{ReN}(\text{OH}_2)(\text{L}^{\text{Et}})_2\}_2\text{O}]^{2+}$  (s. Abschn. 3.2.1.3) analogen sauerstoffüberbrückten, zweikernigen Nitridokomplex  $[\{\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4\}_2\text{O}]^{2+}$  (**A**). Da das Carben durch Sauerstoff sehr leicht oxidiert werden kann, ist es denkbar, dass  $\text{L}^{\text{Et}}$  mit dem Sauerstoff der intermediär gebildeten Verbindung  $[\{\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4\}_2\text{O}]^{2+}$  reagiert. Dabei würde es zu einer Zwei-Elektronen-Übertragung kommen, wodurch ein Technetiumatom von der Oxidationsstufe „+V“ auf die Oxidationsstufe „+III“ reduziert wird und sich somit die instabile neutrale Verbindung „ $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]$ “ (**B**) bildet. Das zweite, technetiumhaltige Fragment ist von diesem Vorgang nicht betroffen und es bildet sich wieder die Ausgangsverbindung  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  zurück. „ $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]$ “ sollte aufgrund der hohen induzierten Elektronendichte am Metallzentrum nicht stabil sein, was zur Abspaltung des Nitridoliganden führt. Da im vorliegenden Fall auf Wasserausschluss geachtet wurde, waren die vorhandenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Spuren nicht für die Ausbildung des Dioxozentrums ausreichend. Erwartungsgemäß ist der Dichlorokomplex extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und wandelt sich leicht unter Oxidation in den entsprechenden Dioxokomplex um. Quantitative Untersuchungen dazu wurden aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge nicht durchgeführt.

Ein weiteres Nebenprodukt der Reaktion von  $[\text{TcNCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_3]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) mit  $\text{L}^{\text{Et}}$  ist  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$ . Die Verbindung kann durch starkes Einengen und anschließendes Kühlen der tiefroten Mutterlösung isoliert werden. Die Menge des so erhaltenen Komplexes entspricht ca. 20% des eingesetzten Eduktes (berechnet für Tc). Der 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diolato-Ligand ist dabei das Ergebnis einer Aktivierung des zur Abdichtung der Kolben verwendeten Silikonfettes durch das nukleophile Carben. Ein ähnliches Verhalten von Silikonfett ließ sich zuvor schon bei

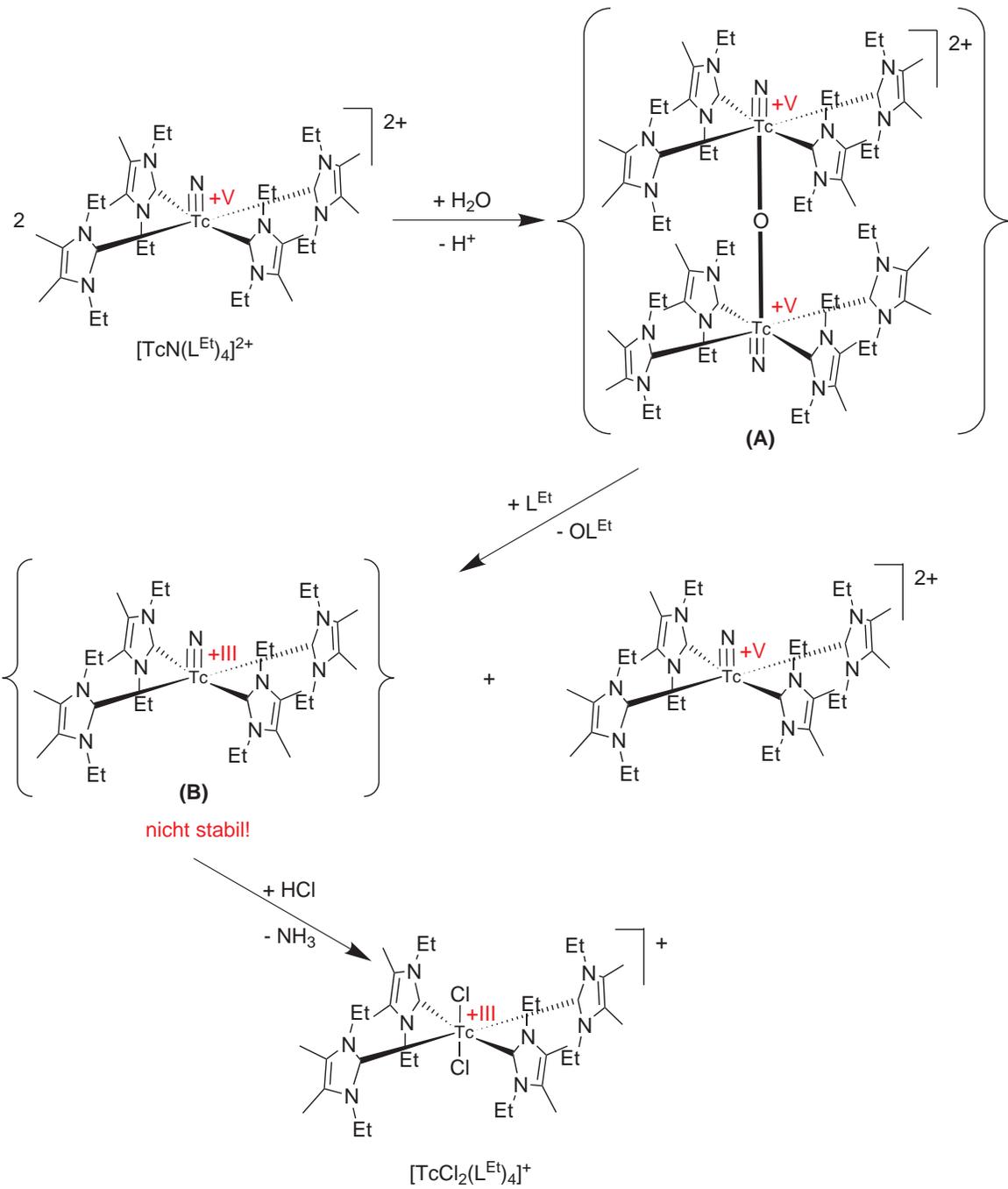


Abbildung 3.25: Mögliche Erklärung für die Bildung des  $[TcCl_2(L^{Et})_4]Cl$ .

einigen Synthesen von Lanthanoid- und frühen Übergangsmetallkomplexen beobachten [115]. Über die Bildung eines  $(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})^{2-}$  Liganden wurde erstmals bei der Umsetzung von Galliumverbindungen mit  ${}^t\text{BuAsLi}$  [116] und  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  mit einem N-heterocyclischen Carben [117] berichtet. Diese Art von Reaktionen sind im Bereich der Rhenium- und Technetiumchemie bisher unbekannt.

Im Gegensatz zu der tiefroten Mutterlösung, die sich an der Luft schnell dunkelbraun verfärbt, ist  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$  als Feststoff luft- und feuchtigkeitsstabil. Die Verbindung ist in polaren organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Dichlormethan sehr gut löslich. Das Infrarotspektrum von  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$  zeigt die Bande der  $\text{Tc}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei  $1092\text{ cm}^{-1}$ . Im  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung (s. Abb. 3.26) findet man für die vier  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Chelatringes aufgrund der chemischen Äquivalenz der beiden Si-Atome nur zwei Singulets bei  $-0.07$  und  $-0.09$  ppm. Dieser Wert der chemischen Verschiebung ist ein deutliches Zeichen für das Vorliegen einer Si- $\text{CH}_3$ -Gruppe. Die Signale für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen, die direkt am Imidazolring gebunden sind, und die der Ethylgruppen unterscheiden sich überraschenderweise deutlich von denen in  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ . Man findet im  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$  keine Aufspaltung der Si-

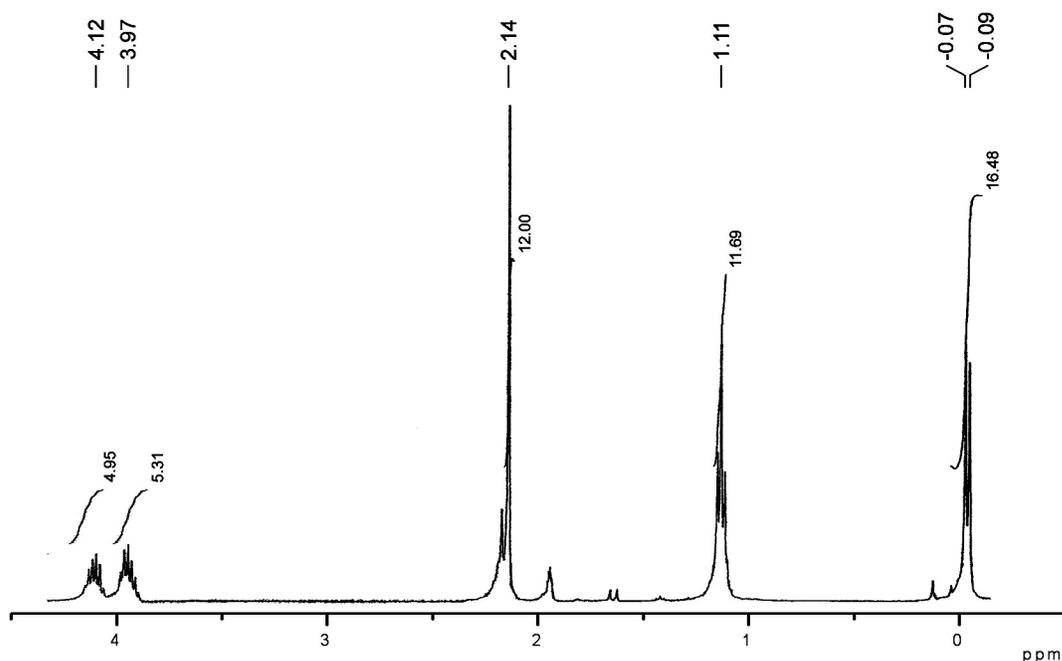


Abbildung 3.26:  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$ .

gnale in zwei Sätze, sondern nur ein Singulett für die CH<sub>3</sub>-Gruppen des Imidazolringes (2.14 ppm) und ein Triplett (sich überlagernde Dubletts von Dubletts, s. Abschn. 3.2.1.3) für die CH<sub>3</sub>-Gruppen der Ethylsubstituenten (1.11 ppm). Das weist auf eine freie Rotation der Liganden bei Raumtemperatur längs der Metall-Kohlenstoffachsen hin. Für die Wasserstoffatome der Methylengruppen findet man aufgrund ihrer Diastereotopie zwei Multipletts (4.12 und 3.97 ppm), was ebenfalls für eine freie Rotation der Liganden spricht. Diese Beobachtung ist bemerkenswert und ist ein weiterer Beleg für die Tatsache, dass Metall-NHC-Bindungen einen reinen Einfachbindungscharakter besitzen.

Um die Quelle und Zusammensetzung des Chelatrings zweifelsfrei nachzuweisen, wurden ergänzend zu den spektroskopischen und kristallographischen Untersuchungen weitere Experimente durchgeführt: Statt [TcNCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] wurde dabei [TcNCl<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] als Edukt eingesetzt. Damit wurde sichergestellt, dass es sich bei dem SiMe<sub>2</sub>-Fragment nicht um eine PMe<sub>2</sub>-Einheit handelt, die sich durch eine sehr unwahrscheinliche Abspaltung aus einem (PMe<sub>2</sub>Ph)-Liganden gebildet haben könnte. Aus der Reaktionslösung dieses Versuches ließ sich ausschließlich [TcN(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)] als Nebenprodukt isolieren, womit ein PMe<sub>2</sub>-Fragment als Bestandteil des Chelatrings ausgeschlossen werden kann. In einem weiteren Versuch wurde dem Lösungsmittel direkt ein Tropfen Silikonfett zugesetzt. Das erhöhte die Ausbeute an [TcN(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)].

[TcN(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Moleküldarstellung s. Abb. 3.27, Bindungslängen und Bindungswinkel s. Tab. 3.10).

Das Technetiumatom ist in [TcN(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)] quadratisch pyramidal von vier Liganden umgeben. Die zwei Carben-Kohlenstoff- und die Sauerstoffatome bilden dabei die quadratische Grundfläche und das Stickstoffatom die Spitze der Pyramide. Der Tc≡N-Abstand liegt mit 1.620(2) Å in einem für Nitridotechnetium(V)-Verbindungen normalen Bereich, ist jedoch etwas länger als im [TcN(L<sup>Et</sup>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>-Kation (1.604(4) Å), was sich durch die zwei nicht kompensierten positiven Ladungen in [TcN(L<sup>Et</sup>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> erklären lässt. Die Tc-Carbenkohlenstoff-Abstände sind dagegen im [TcN(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)] etwas kürzer (2.127(2) und 2.134(2) Å) als in [TcN(L<sup>Et</sup>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (2.165(5)–2.192(5) Å). Das stimmt gut mit der weiter oben diskutierten Beobachtung überein, dass sich eine Verringerung der sterischen Wechselwirkung in einer Verkürzung der Tc-C-Abstände widerspiegelt. Der (OSiMe<sub>2</sub>OSiMeO)<sup>2-</sup>-Ligand

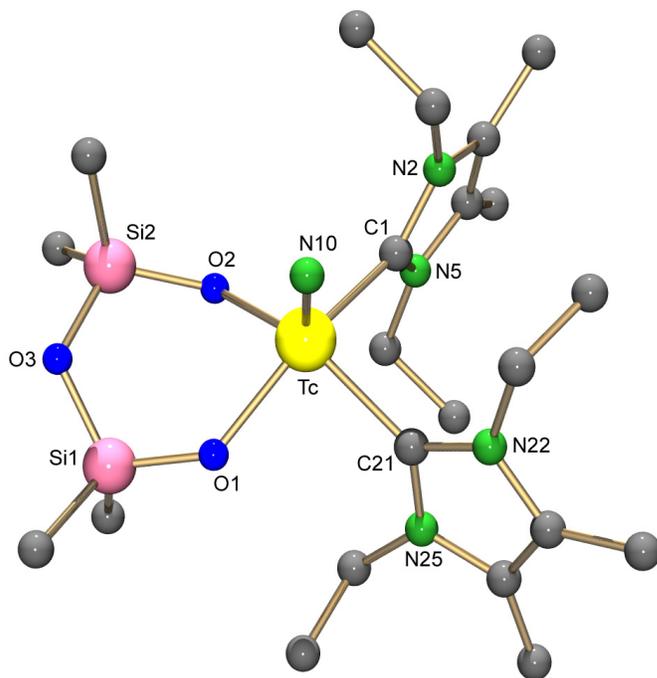


Abbildung 3.27: Moleküldarstellung von  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2)]$ .

Bindungslängen [ Å ]

Tc–N10	1.620(2)	Tc–C1	2.127(2)	Tc–C21	2.134(2)
Tc–O1	2.060(2)	Tc–O2	2.063(2)	O1–Si1	1.605(2)
Si1–O3	1.654(2)	O3–Si2	1.655(2)	Si2–O2	1.608(2)

Bindungswinkel [ ° ]

N10–Tc–C1	98.3(1)	N10–Tc–C21	100.9(1)
N10–Tc–O1	107.9(1)	N10–Tc–O2	113.1(1)
C1–Tc–C21	91.8(1)	C1–Tc–O1	153.7(1)
C1–Tc–O2	82.7(1)	C21–Tc–O1	85.6(1)
C21–Tc–O2	146.0(1)	O1–Tc–O2	84.9(1)
Tc–O1–Si1	131.6(1)	Tc–O2–Si2	125.2(1)
Si1–O3–Si2	121.4(1)		

Tabelle 3.10: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$ .

bildet zusammen mit dem Tc-Atom einen verzerrten Sechsring, in dem die Si-Atome tetraedrisch von ihren vier Substituenten umgeben sind. Eine Besonderheit dieses Chelatliganden ist das Vorliegen von zwei unterschiedlichen Si–O-Bindungspaaren. Die etwas längeren O3–Si-Bindungen (1.654(2) und 1.655(2) Å) weisen im Vergleich zu den Si–O-Bindungen im (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O (1.631 Å) [118] und im [(Me<sub>2</sub>Si)O]<sub>4</sub> (1.628 Å) [119] auf einen leicht ionischen Charakter hin.

Führt man die Umsetzung von [TcNCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] nicht in THF sondern in Acetonitril durch, fällt [TcN(L<sup>Et</sup>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> nicht aus der Reaktionslösung aus. Reduziert man die Lösungsmittelmenge anschließend auf ca. 0.5 ml und kühlt über Nacht, dann lässt sich [TcN(L<sup>Et</sup>)(PMe<sub>2</sub>Ph)(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)] als ein weiteres Nebenprodukt in sehr geringen Mengen (ca. 10% berechnet für Tc) isolieren. [TcN(L<sup>Et</sup>)(PMe<sub>2</sub>Ph)(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)] kristallisiert in Form großer orangeroter Blöcke aus der Mutterlösung (Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/n). Die Struktur des Moleküls ist in Abbildung 3.28 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst.

Die Bindungssituation des verzerrten Sechsringes in [TcN(L<sup>Et</sup>)(PMe<sub>2</sub>Ph)(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)] ist der in [TcN(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)] sehr ähnlich, d.h. es liegen auch hier zwei unterschiedlich lange Si–O-Bindungspaare vor.

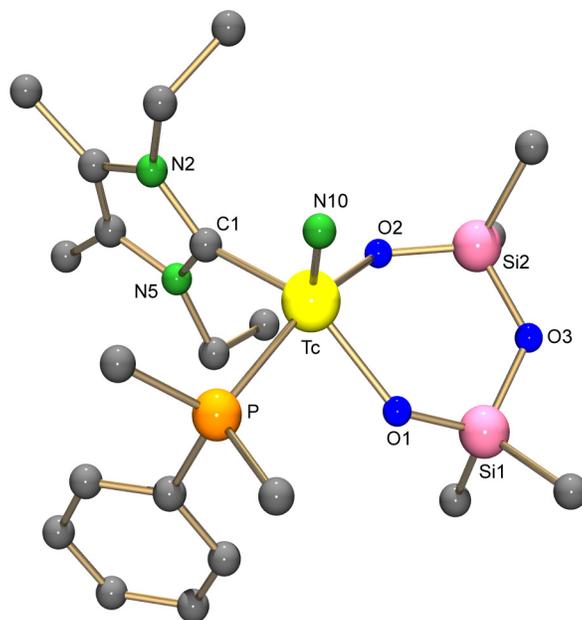


Abbildung 3.28: Moleküldarstellung von [TcN(L<sup>Et</sup>)(PMe<sub>2</sub>Ph)(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)].

Ergebnisse und Diskussion Teil II  
 Re- und Tc-Komplexe mit N-heterocyclischen Carbenen

---

Bindungslängen [ Å ]					
Tc–N10	1.579(9)	Tc–C1	2.071(9)	Tc–P	2.382(3)
Tc–O1	2.033(7)	Tc–O2	2.053(6)	O1–Si1	1.579(7)
Si1–O3	1.628(7)	O3–Si2	1.646(7)	Si2–O2	1.584(6)
Bindungswinkel [ ° ]					
N10–Tc–C1	101.6(4)	N10–Tc–P	92.9(4)		
N10–Tc–O1	115.4(4)	N10–Tc–O2	112.1(4)		
C1–Tc–P	92.2(2)	C1–Tc–O1	142.8(3)		
C1–Tc–O2	84.2(3)	P–Tc–O1	82.7(2)		
P–Tc–O2	154.9(2)	O1–Tc–O2	85.3(3)		
Tc–O1–Si1	136.0(4)	Tc–O2–Si2	129.9(4)		
Si1–O3–Si2	125.5(4)				

---

Tabelle 3.11: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$ .

Die Tc–O-Abstände sind im  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$  geringfügig kürzer (2.033(7) und 2.053(6) Å) als im  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$  (2.063(2) und 2.060(2) Å), was sich durch die unterschiedlichen Substituenten in *trans*-Position erklären lässt. Der kürzere der beiden Tc–O-Abstände im  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$  befindet sich dabei in *trans*-Position zum Carbenliganden, während der etwas längere *trans*-ständig zu Dimethylphenylphosphan ist. Das ermöglicht eine Bewertung des strukturellen *trans*-Einflusses des NHC-Liganden  $\text{L}^{\text{Et}}$  und zeigt, dass er etwas schwächer ist als der eines  $(\text{PMe}_2\text{Ph})$ -Liganden. Der Tc≡N-Abstand ist mit 1.579(9) Å deutlich kürzer als in  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$  (1.620(2) Å). Besonders bemerkenswert ist der relativ kurze Technetium-Carbenkohlenstoff-Abstand in  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$  (2.071(9) Å). In der Reihe der Verbindungen  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$  und  $[\text{TcN}(\text{L}^{\text{Et}})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$  ist dies der kürzeste Metall-Kohlenstoffabstand (s. Tab. 3.12) und bestätigt ebenfalls das schon zuvor beobachtete Zusammenspiel zwischen sterischen Wechselwirkungen und Tc–C<sub>NHC</sub>-Abständen. Vergleicht man diesen kurzen Tc–C<sub>NHC</sub> Abstand mit dem Tc–C-Abstand im  $[\text{Tc}(\text{cp}^*)(\text{CO})_2(=\text{CPhOEt})]$  (1.97 Å) [66], bei dem es sich um einen „klassischen“ Fischer-Carben-Komplex handelt, so unterscheiden sich diese

Verbindung	Tc–C <sub>NHC</sub> Abstände [Å]
[TcN(L <sup>Et</sup> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	2.165 – 2.192
[TcN(L <sup>Et</sup> ) <sub>2</sub> (OSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> O)]	2.127 – 2.134
[TcN(L <sup>Et</sup> )(PMe <sub>2</sub> Ph)(OSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> O)]	2.071

Tabelle 3.12: Überblick über die Technetium–Carbenkohlenstoff-Abstände aller Nitridotechnetium(V)-Komplexe mit dem L<sup>Et</sup>-Liganden.

dennoch um 0.1 Å, so dass auch bei dieser Bindung noch von einer reinen  $\sigma$ -Donorwechselwirkung ausgegangen werden sollte und eine nennenswerte  $\pi$ -Rückbindung auch im [TcN(L<sup>Et</sup>)(PMe<sub>2</sub>Ph)(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)] nicht zu beobachten ist.

Im Infrarotspektrum der Verbindung findet man die Bande für die Tc≡N-Valenzschwingung bei 1084 cm<sup>-1</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist im Vergleich zum Spektrum von [TcN(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)] aufgrund der asymmetrischen Koordination des Technetiumatoms deutlich komplexer. Die an den Siliziumatomen des Chelatringes koordinierten CH<sub>3</sub>-Gruppen liefern aufgrund der unterschiedlichen *trans*-ständigen Liganden nicht mehr nur zwei, sondern vier Signale bei 0.10, 0.09, 0.04, und 0.03 ppm. Die Signale der Wasserstoffatome des NHC-Liganden deuten hier wieder, im Gegensatz zum [TcN(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)], auf das Vorliegen einer Rotationsbarriere entlang der Tc–Carbenkohlenstoff-Achse hin. So findet man für die beiden, direkt am Imidazolring gebundenen CH<sub>3</sub>-Gruppen zwei Singulets bei 2.05 und 2.1 ppm und für die CH<sub>3</sub>-Gruppen der Ethylsubstituenten zwei Triplets bei 1.15 und 1.20 ppm. Die Signale der Protonen der Methylengruppen spalten bei [TcN(L<sup>Et</sup>)(PMe<sub>2</sub>Ph)(OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)] aufgrund der eingeschränkten Rotation wieder in vier Multipletts auf (4.01, 3.68, 3.34 und 2.83 ppm). Durch die sterischen Wechselwirkungen ist auch das Rotationsvermögen des Phosphanliganden eingeschränkt. Aus diesem Grund ist auch das Signal für die CH<sub>3</sub>-Gruppen des Phosphanliganden aufgespalten.

Die hier vorgestellte, reproduzierbare Abspaltung des (OSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>O)-Liganden aus Silikonfett zeigt das sehr hohe Reaktionsvermögen von freien N-heterocyclischen Carbenen und lässt vermuten, dass deren Anwendungspotential weit über den Gebrauch als „Ersatz“ für Phosphanliganden in der homogenen Katalyse hinausgeht. Die Idee des Einsatzes von NHCs als Reaktanten, vor allem in der organisch chemi-

schen Synthese, ist jedoch noch relativ jung [54, 120], so dass zu vermuten ist, dass ihre Möglichkeiten diesbezüglich noch lange nicht erschöpft sind.

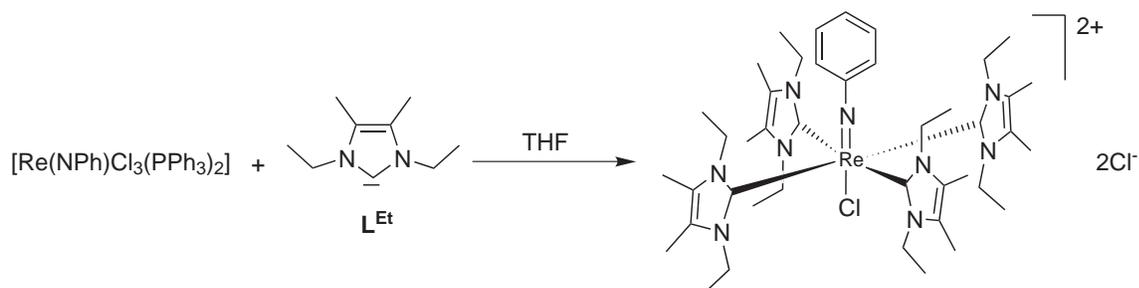
### 3.2.1.5 Re(V)-Imidokomplexe

Der dianionische Imidoligand „RN<sup>2-</sup>“ ist isoelektronisch mit dem Oxoliganden und wie dieser in der Lage, Metalle auf hohen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Die Bindungsmodi von Imidoliganden sind in der Vergangenheit kontrovers diskutiert worden. Besonders der Bindungswinkel der RN=Re-Einheit und die Vorstellung, dass sich bei einer Änderung dieses Winkels in Richtung 180° auch der Bindungscharakter der Re-N-Bindung von einer Zweifach- hin zu einer Dreifachbindung verändert, ist ein wichtiger Bestandteil dieser Diskussion. Im Zuge dieser wissenschaftlichen Auseinandersetzung wurden viele Imidokomplexe strukturanalytisch untersucht. Dabei wurden Ph-N=Re-Winkel zwischen 155° und 180° gefunden [50]. Bei allen lassen sich jedoch keine signifikanten Unterschiede in den N-Re-Abständen beobachten ( $\approx 1.7 \text{ \AA}$ ), so dass man davon ausgehen kann, dass der Imidoligand unabhängig von seinem Bindungswinkel als ein 2-Elektronendonator fungiert.

Da bei den Verbindungen [ReNCl(L<sup>Et</sup>)<sub>4</sub>]Cl und [ReNCl(L<sup>Me</sup>)<sub>4</sub>]Cl die hohe carbeninduzierte Elektronendichte am Metallzentrum offensichtlich zu einer Aktivierung des Nitridoliganden führt (s. Abschn. 3.2.1.3), sollte eine Substitution der Nitrido- gegen Phenylimidoliganden helfen, stabilere Komplexe darzustellen, da diese aufgrund ihres konjugierten  $\pi$ -Systems in der Lage sind, überschüssige Elektronendichte des Metallzentrum zu delokalisieren. Darüber hinaus sollte der sterische Anspruch von Phenylimido-Liganden helfen, das hydrolyseempfindliche Metallzentrum besser abzuschirmen.

Ein besonderes Interesse an dieser Ligandklasse begründet sich auch in ihrem Anwendungspotential in der modernen Radiopharmazie, da gezeigt werden konnte, dass funktionalisierte Organoimide [M=N-PhR] (M = Re, Tc) an biologisch interessante Moleküle gekoppelt werden können [19–21].

Durch Umsetzung von 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (L<sup>Et</sup>) mit [Re(NPh)X<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br) ist die Synthese der ersten Imidorheniumkomplexe mit NHC-Liganden gelungen. Die Reaktion von [Re(NPh)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit einem Überschuss an L<sup>Et</sup> in trockenem THF liefert das Produkt [Re(NPh)Cl(L<sup>Et</sup>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>.



Die Verbindung fällt als grünes Pulver aus der Reaktionslösung aus und ist deutlich stabiler als der entsprechende Nitridokomplex.  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$  ist als Feststoff und in Lösung außerordentlich luft- und feuchtigkeitsunempfindlich. Auch nach mehrstündigem Erhitzen in einem Aceton/Wasser-Gemisch lässt sich keine Zersetzung beobachten.  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$  löst sich sehr gut in Chloroform, Dichlormethan und Methanol, in Ethanol dagegen merklich schlechter. Im Gegensatz zu den charakteristischen Streckschwingungen terminal gebundener Oxo- bzw. Nitridoliganden, lässt sich die Lage der  $\text{Re}=\text{N}-\text{Ph}$ -Valenzschwingung nicht ohne Weiteres vorhersagen. Sie ist abhängig von der Frequenz der  $\text{N}-\text{Ph}$ -Schwingung und deren Kopplung mit der  $\text{Re}=\text{N}$ -Schwingung [94]. Daher wäre für eine eindeutige Zuordnung eine genaue Untersuchung aller Schwingungsmoden und ihrer Verschiebungen bei entsprechender  $^{15}\text{N}$ -Markierung, wie es z. B. für  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  und  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$  durchgeführt wurde [121], nötig. Das  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum von  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$  zeigt den Molpeak des Komplexkations mit geringer Intensität bei  $m/z = 922$   $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ . Die weiteren Signale lassen eine schrittweise Abspaltung der  $\text{L}^{\text{Et}}$ -Liganden erkennen (769  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_3]^{2+}$ , 617  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_2]^{2+}$ , 665  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})]^{2+}$ ). Analog zum Massenspektrum von  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$  (s. Abschn. 3.2.1.3) findet man auch hier unter den hochenergetischen Bedingungen im Massenspektrometer die Bildung eines Dioxokomplexes (827  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$ ) und dessen schrittweise Fragmentierung.

Die NMR-Spektren von  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$  belegen wie die der bisher vorgestellten Metallkomplexe mit vier NHC-Liganden eine Rotationsbarriere für die Liganden entlang der Metall-Kohlenstoff-Bindung. Man findet im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgrund der Inäquivalenz der beiden, durch die vier äquatorial angeordneten NHC-Liganden gebildeten Molekülseiten eine Aufspaltung aller Signale (mit Ausnahme der Carben-Kohlenstoff-Signale) in zwei Sätze. Besonders interessant ist die vergleichsweise geringe chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoff-Signals. Sie liegt mit 159.12 ppm

bei deutlich höherem Feld als die in  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  (176.04 ppm) und damit im gleichen Bereich wie das Carbonsignal in  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  (152.67 ppm) [81, 82]. Das deutet auf eine eher dem  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  als dem  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  ähnelnde Bindungssituation der Carbenliganden hin. Unterstrichen wird diese Beobachtung durch die Tatsache, dass die NMR-Spektren von  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  nicht auf das Vorliegen zweier Konformationsisomere hinweisen, wie es beim  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  der Fall ist. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Re-Imidokomplexes spiegelt ebenfalls die Inäquivalenz der beiden Molekülseiten wider. So findet man für die beiden am Imidazolring gebundenen  $\text{CH}_3$ -Gruppen zwei Signale (2.33 und 2.30 ppm). Auch die Signale für die Ethylsubstituenten der Imidazolringe spalten sich in zwei Sätze auf, dabei führt die Diastereotopie der Methylenprotonen zu zwei Multipletts pro Ethylsubstituent. Im vorliegenden Fall sind zwei der Multipletts isochron, so dass im Spektrum nur drei Signale zu beobachten sind (4.15, 3.90 und 3.61 ppm). Auch die Signale der  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Ethylsubstituenten zeigen zwei zu Triplets überlagerte Dubletts von Dubletts (0.73 und 0.51 ppm).

Die Umkristallisation des grünen Pulvers aus einer gesättigten Lösung von  $(\text{NH}_4)$ - $(\text{PF}_6)$  in MeOH liefert  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$  in Form grüner Kristalle. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Eine Darstellung des Komplexkations ist in Abbildung 3.29 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.13 zusammengefasst.

Das Rheniumatom ist im Komplexkation verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die äquatorialen Positionen des Oktaeders werden dabei von den vier NHC-Liganden in einer propellerartigen Anordnung besetzt. Dabei bilden die vier Carben-Kohlenstoffatome eine Ebene (maximale Abweichung von der Planarität: 0.092(2) Å). Das Rheniumatom liegt 0.201(2) Å oberhalb dieser Ebene, was eine Folge der leicht aufgeweiteten N-Re-C-Winkel (90.8(2) – 97.8(2)°) ist. Diese Aufweitung lässt sich durch den sterischen Anspruch der Imidogruppen erklären. Betrachtet man die Winkel, um die die NHC-Liganden aus der von den Carben-Kohlenstoffatomen aufgespannten Ebene herausgedreht sind, so findet man paarweise nahezu gleiche Werte für jeweils *trans*-ständige Liganden (C1 und C41: 44.6, 48.1°; C21, C61: 75.0 und 69.4°). Auf diese Weise können sterische Wechselwirkungen minimiert werden. Die Rhenium-Kohlenstoff-Abstände sind in  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  geringfügig länger (2.199(3) – 2.221(3) Å) als in  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  (2.193(3) – 2.195(4) Å). Interessant ist in die-

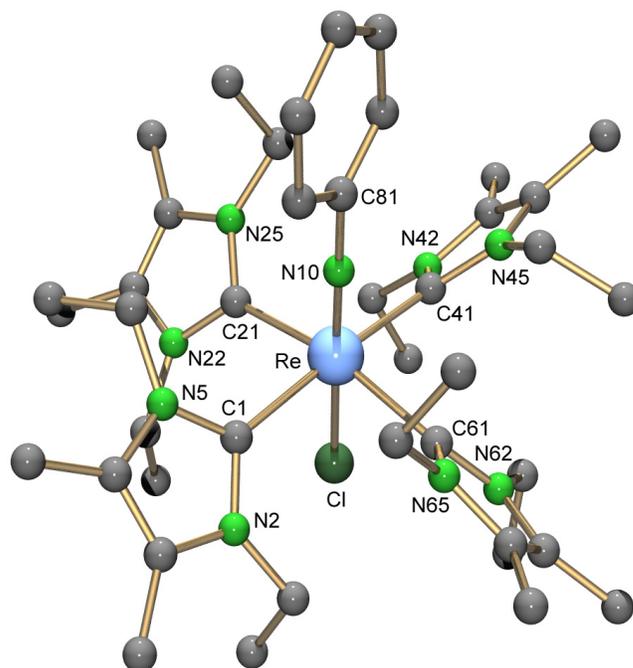


Abbildung 3.29: Molekülstruktur des Komplexkations von  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$ .

---

Bindungslängen [ Å ]

Re–N10	1.720(3)	Re–Cl	2.405(1)	Re–C1	2.212(3)
Re–C21	2.199(3)	Re–C41	2.208(3)	Re–C61	2.221(3)
N10–C81	1.394(4)				

Bindungswinkel [ ° ]

N10–Re–Cl	178.0(1)	N10–Re–C1	90.8(2)
N10–Re–C21	97.4(2)	N10–Re–C41	95.0(2)
N10–Re–C61	97.8(2)	C1–Re–C21	88.8(2)
C1–Re–C41	174.2(1)	C1–Re–C61	92.6(1)
C21–Re–C41	90.1(1)	C21–Re–C61	164.7(1)
C41–Re–C61	87.0(1)		

---

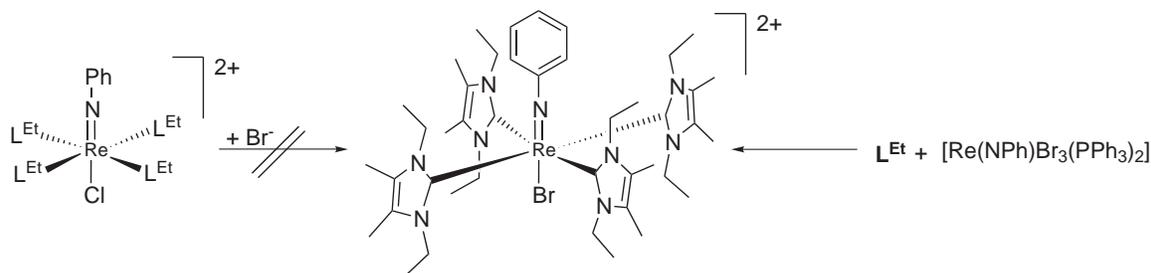
Tabelle 3.13: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$ .

sem Zusammenhang, dass die geringen strukturellen Änderungen in der Koordinationssphäre von  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  die in der analogen Verbindung  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  vorliegende starke Einschränkung der Rotationsmöglichkeit außer Kraft setzen. Der Re–Cl-Abstand in  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  liegt mit 2.405(1) Å in einem für Re(V)-Chlorokomplexe üblichen Bereich, er ist aber deutlich kürzer als in  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^+$  (2.487(5) Å), was auf einen geringeren strukturellen *trans*-Einfluss der Imidogruppe im Vergleich zur Nitridogruppe hinweist. Der Ph-N-Re-Bindungswinkel von 176.7(3)° liegt ebenso wie der Re–N-Abstand von 1.720(3) Å im erwarteten Bereich.

Die Bildung des Re(V)-Komplexes mit vier NHC-Liganden ist thermodynamisch stark begünstigt. Die Umsetzung von  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit nur 2 Äquivalenten  $\text{L}^{\text{Et}}$  bei -78 °C in THF lieferte keinen Re(V)-Komplex mit nur zwei koordinierten NHC-Liganden, sondern ausschließlich nicht umgesetztes Edukt (ca. 60%) und  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$ .

Der Komplex ist sehr inert, was sich bei dem Versuch, zwei der NHC-Liganden durch den guten Chelatliganden Diphenyldithiophosphinat ( $\text{S}_2\text{P}(\text{Ph})_2$ )<sup>1-</sup> zu substituieren, zeigte. In diesem Fall fand keine Reaktion statt. Auch der *trans* zur Imidogruppe befindliche Chloroligand steht nicht für Ligandenaustauschreaktionen zur Verfügung. Umsetzungen mit  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{OMe}^-$  und  $\text{Br}^-$  lieferten jeweils nur die Ausgangsverbindung. Das zeigt, dass der Chloroligand im  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ -Kation durch die NHC-Liganden sehr gut abgeschirmt wird und auch in Lösung kein dissoziatives Gleichgewicht zwischen  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  und  $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{3+} + \text{Cl}^-$  vorliegt.

Die Synthese von Komplexen mit anderen Liganden in *trans*-Position zur Imidogruppe ist demnach nicht durch Ligandenaustauschreaktionen, sondern nur durch die Verwendung anderer Edukte möglich. Durch Umsetzung von  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit einem Überschuss  $\text{L}^{\text{Et}}$  in trockenem THF lässt sich  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Br}_2$  darstellen.

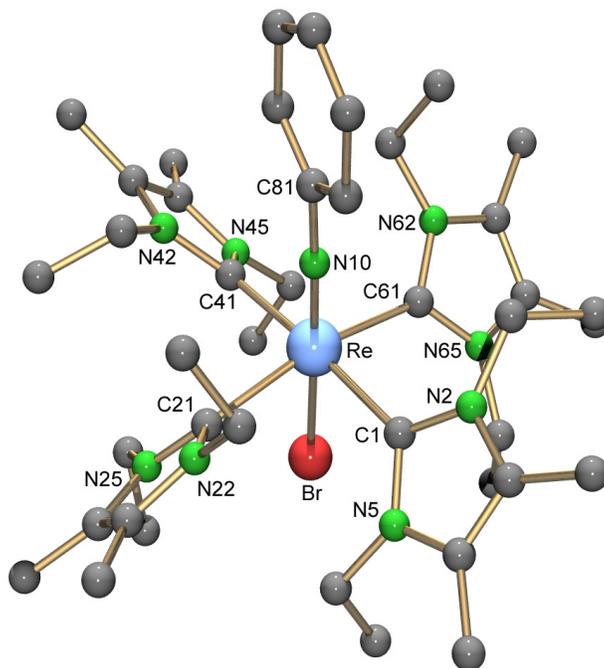


Die Synthese dieser Verbindung zeigt, dass der Platz in *trans*-Position zum Phenylimido-Liganden trotz der stark abschirmenden Wirkung der Ethylsubstituenten der Carbenliganden ausreicht, den größeren Bromoliganden „einzuschließen“.

Die Verbindung fällt als blaues Pulver aus der Reaktionslösung aus. Ihre Eigenschaften ähneln denen des  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$ . So ist auch diese Verbindung luft- und feuchtigkeitsstabil. Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weisen durch ihre Aufspaltung in zwei Sätze auch in diesem Fall auf das Vorliegen zweier inäquivalenter Molekülseiten hin. Die Frage, ob es sich im vorliegenden Fall um die Verbindung  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Br}_2$  oder um einen Komplex der Form  $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Br}_3$  handelt, kann durch die Analyse des FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum dieses Pulvers beantwortet werden. Das Spektrum zeigt zwar weder einen Peak für das  $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{3+}$ - ( $m/z = 887$ ) oder das  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ -Kation ( $m/z = 966$ ), man findet jedoch einen Peak bei  $m/z = 1046$ , der  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Br}^+$  zugeordnet werden kann. Das Fragmentierungsmuster lässt eine Abspaltung von  $\text{HL}^{\text{Et}+}$  und/oder Bromoliganden erkennen (893  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_3]\text{Br}^+$ ), 814  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_3]^{2+}$  und 662  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_2]^{2+}$ ). Desweiteren findet man bei  $m/z = 828$  einen Peak für die im Spektrometer gebildete Spezies  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{BrO}(\text{L}^{\text{Et}})_3]^+$ , deren Fragmentierungsmuster eine schrittweise Abspaltung der  $\text{L}^{\text{Et}}$  zeigt. Aufgrund dieser Untersuchung kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem blauen Pulver um  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Br}_2$  handelt.

Das Ergebnis der massenspektrometrischen Analyse wird durch die Röntgenkristallstrukturanalyse von  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$  bestätigt. Die Verbindung wurde durch Umkristallisation des Bromids aus mit  $(\text{NH}_4)(\text{PF}_6)$  gesättigtem MeOH in Form blaugrüner Kristalle hergestellt.

$[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit einem Komplexmolekül und zwei  $(\text{PF}_6)^-$ -Anionen in der asymmetrischen Einheit. Eine Abbildung des Komplexkations ist in Abbildung 3.30 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.14 zusammengestellt. Aus den Strukturdaten lässt sich eine große strukturelle Verwandtschaft mit dem  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ -Kation feststellen. Alle für dieses Kation diskutierten Strukturmerkmale lassen sich ohne Einschränkungen auch auf das  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ -Kation übertragen. Bemerkenswert an dieser Struktur ist, dass die Koordination des deutlich größeren Bromoliganden keinen merklichen Einfluss auf die Bindungslängen und Bindungswinkel der NHC-Liganden hat. Demnach ist die von den koordinierten NHC-Liganden gebildete „Ko-

Abbildung 3.30: Darstellung des  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ -Kations.

Bindungslängen [ Å ]

Re–N10	1.75(1)	Re–Br	2.604(2)	Re–C1	2.18(1)
Re–C21	2.21(1)	Re–C41	2.20(1)	Re–C61	2.21(1)
N10–C81	1.43(2)				

Bindungswinkel [ ° ]

N10–Re–Br	176.5(3)	N10–Re–C1	93.5(4)
N10–Re–C21	97.8(4)	N10–Re–C41	91.4(4)
N10–Re–C61	97.3(4)	C1–Re–C21	89.2(4)
C1–Re–C41	175.0(4)	C1–Re–C61	88.4(4)
C21–Re–C41	89.0(4)	C21–Re–C61	164.8(4)
C41–Re–C61	92.1(1)		

Tabelle 3.14: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$ .

ordiniationstasche“ in *trans*-Position zur Imidogruppe groß genug, um diesbezüglich einen gewissen Spielraum zur Verfügung zu stellen.

Die IR- und NMR- spektroskopischen Daten von  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$  sind nahezu identisch mit denen von  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$ , so dass an dieser Stelle auf eine ausführliche Diskussion dieser Daten verzichtet wird.

Wird feuchtes THF als Lösungsmittel für die Komplexsynthese verwendet, kann die Bildung von Hydrolyseprodukten beobachtet werden. Durch den *trans*-Einfluss der Imidogruppe ist die Bindung des Rheniumatoms zum Halogenoliganden geschwächt, so dass dieser leicht Ligandenaustauschreaktionen eingehen kann. Dies führt bei Anwesenheit des stark basischen N-heterocyclischen Carbens  $\text{L}^{\text{Et}}$  zum Austausch des Halogenliganden gegen einen, durch die Reaktion eines NHC-Moleküls mit Wasser generierten Hydroxoliganden (s. Abb. 3.31). Im Anschluss an diesen Ligandenaustausch kommt es durch den im Überschuss vorhandenen NHC-Liganden zur Bildung des schon bekannten Imidokomplexes mit vier NHC-Liganden. In *trans*-Position zur Imidogruppe ist in diesem Fall der Hydroxoligand koordiniert. Die Verbindung fällt als violetteres Pulver aus der Reaktionslösung aus und ist ebenfalls luft- und feuchtigkeitsstabil. Das Pulver ist jedoch erheblich mit protoniertem Carben verunreinigt. Die Verbindung lässt sich unter Bildung von  $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$  aus einer mit  $(\text{NH}_4)(\text{PF}_6)$  gesättigten, methanolischen Lösung umkristallisieren. Das Infrarotspektrum des Produktes zeigt eine charakteristische Bande für die OH-Streckschwingung

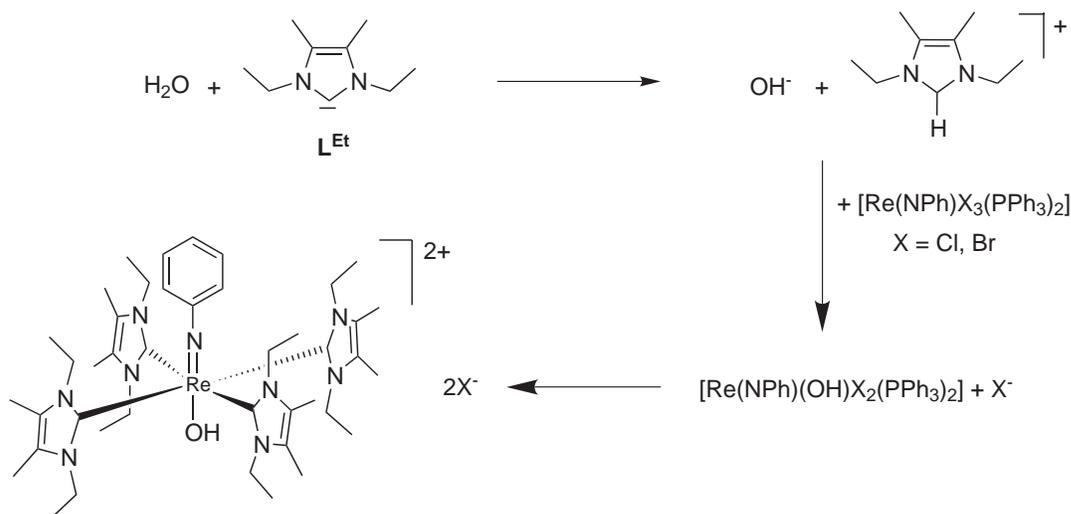


Abbildung 3.31: Reaktionsfolge für die Bildung von  $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ).

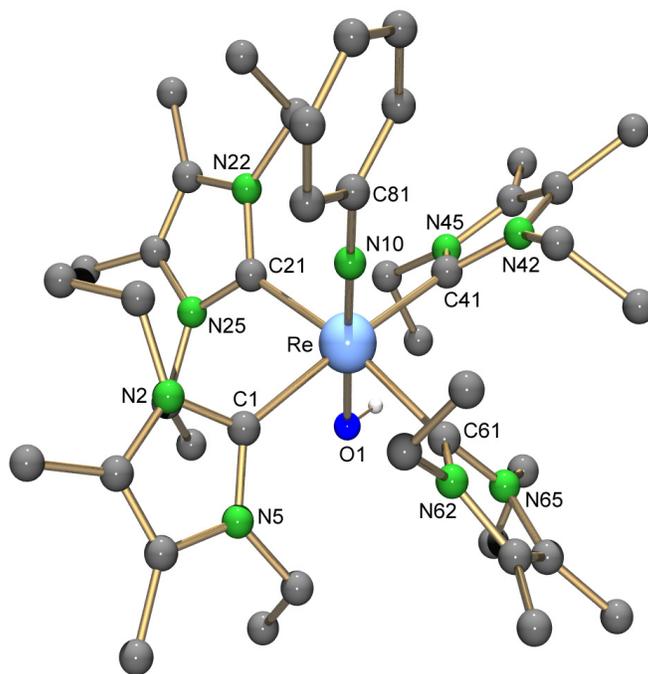


Abbildung 3.32: Struktur des  $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$ -Kations.

bei  $3695\text{ cm}^{-1}$ , alle weiteren Banden stimmen gut mit denen des  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Br}(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$  überein.

$[\text{Re}(\text{NPh})(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Moleküldarstellung s. Abb. 3.32, Bindungslängen und Bindungswinkel s. Tab. 3.15).

Die beobachteten Bindungslängen und -winkel liegen in der gleichen Größenordnung wie die der Chloro- bzw. Bromokomplexe, weshalb auf ihre detaillierte Diskussion an dieser Stelle verzichtet wird.

Die vorgestellten Phenyylimido-Verbindungen, vor allem das  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$ , besitzen ein hohes Potenzial für radiopharmazeutische Untersuchungen. Die beschriebene Komplexstabilität lässt erwarten, dass dieser Komplex auch unter physiologischen Bedingungen stabil ist. Darüber hinaus bietet die Funktionalisierung des Phenyylimidoliganden die Möglichkeit, diese Komplexe an Biomoleküle zu koppeln. Diesbezüglich stellt die Verbindung  $[\text{Re}(4\text{-NPhNH}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  [122] eine vielversprechende Ausgangsverbindung dar. Durch Umsetzung dieses Eduktes mit dem N-heterocyclischen Carben  $\text{L}^{\text{Et}}$  sollte es möglich sein, einen Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Re}(4\text{-NPhNH}_2)\text{Cl}(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$  zu synthetisieren. Dieser könnte über seine Ami-

Bindungslängen [ Å ]

Re–N10	1.729(8)	Re–O1	1.982(6)	Re–C1	2.171(8)
Re–C21	2.200(9)	Re–C41	2.214(9)	Re–C61	2.209(9)
N10–C81	1.39(1)				

Bindungswinkel [ ° ]

N10–Re–O1	178.4(3)	N10–Re–C1	97.7(3)
N10–Re–C21	94.3(3)	N10–Re–C41	96.8(3)
N10–Re–C61	92.2(3)	C1–Re–C21	89.4(3)
C1–Re–C41	165.5(3)	C1–Re–C61	89.7(3)
C21–Re–C41	88.3(3)	C21–Re–C61	173.5(3)
C41–Re–C61	91.0(3)		

Tabelle 3.15: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{OH})(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)_2$ .

nogruppe die Ausbildung einer Peptidbindung zu einer „beliebigen“ Aminosäure ermöglichen. Ein auf diese Weise funktionalisierter stabiler Rheniumkomplex könnte ein ausgesprochen interessantes und nützliches Werkzeug bei weiteren, stärker radiopharmazeutisch ausgerichteten Studien sein.

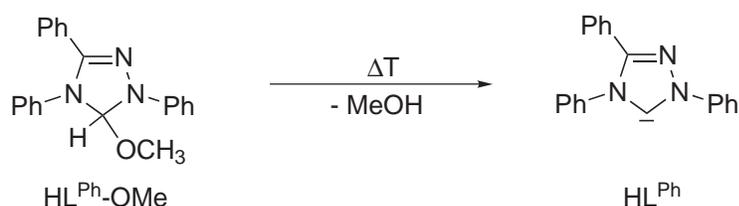
Entgegen den Umsetzungen mit 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden konnten bei Reaktionen von  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{L}^{\text{i-Pr}}$  und  $\text{L}^{\text{Me}}$  bis heute keine einheitlichen Produkte isoliert werden. Die Umsetzung mit  $\text{L}^{\text{i-Pr}}$  unter nicht inerten Bedingungen führt zur Bildung des schon bekannten  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{i-Pr}})_4][\text{ReO}_4]$ . Das andere Reaktionsverhalten lässt sich durch den größeren sterischen Anspruch des  $\text{L}^{\text{i-Pr}}$ -Liganden erklären, der es den NHC-Liganden unmöglich macht, dem Phenylring der Imidogruppe weit genug auszuweichen. Darüber hinaus kann der Imidoligand aufgrund seiner Fähigkeit zur Delokalisierung von Ladungen durch Mesomerie als gute Abgangsgruppe betrachtet werden. Dies führt zusammen mit der hohen Basizität der  $\text{L}^{\text{i-Pr}}$ -Liganden zu einer Abspaltung des Imidoliganden und zur Ausbildung des Dioxozentrums. Auch unter inerten Bedingungen ließ sich bei dieser Reaktion kein einheitliches Produkt isolieren.

Bei der Umsetzung mit dem  $\text{L}^{\text{Me}}$ -Liganden scheint die schlechtere Abschirmung

des Metallzentrums durch den Liganden der Grund für die Probleme bei der Isolati-  
on eines stabilen Produktes zu sein. Die Reaktion verläuft analog der beschriebenen  
Umsetzungen mit  $L^{\text{Et}}$ , wobei sich jedoch kein festes Produkt aus der blauen Reak-  
tionslösung isolieren lässt. Darüber hinaus ist die erhaltene Lösung extrem luft- und  
feuchtigkeitsempfindlich. Dass Komplexe mit  $L^{\text{Me}}$ -Liganden empfindlicher sind als de-  
ren Analoga mit  $L^{\text{Et}}$ -Liganden, ist zuvor schon bei den Nitridokomplexen beschrieben  
worden (s. Abschn. 3.2.1.3).

### 3.2.2 Reaktionen mit 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden

Das N-heterocyclische Carben 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden ( $\text{HL}^{\text{Ph}}$ ) ist das bis heute stabilste, bekannte Carben und selbst an trockener Luft für lange Zeit stabil. Aufgrund dieser bemerkenswerten Eigenschaft ist  $\text{HL}^{\text{Ph}}$  das erste kommerziell vertriebene Carben. Die Verbindung lässt sich leicht durch thermische Methanolabspaltung aus der stabilen Vorstufe 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol ( $\text{HL}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$ ) darstellen [61, 62].



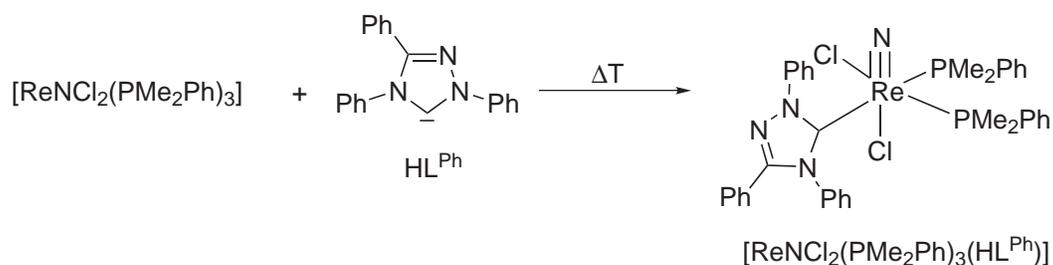
Diese generelle Methode kann unter der Voraussetzung, dass sowohl Edukt als auch Produkt eine gewisse thermische Stabilität besitzen, auch direkt (*in situ*) bei der Synthese neuer Carbenkomplexe angewendet werden.

Die Reaktivität dieses Carbens ist im Vergleich zu den in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Carbenen des Imidazolyriden-Typs deutlich geringer, da die Phenylsubstituenten der Stickstoffatome helfen, die Elektronendichte am Carben-Kohlenstoffatom zu delocalisieren. Reaktionen mit dem Carben vom Triazolyliden-Typ verlaufen in der Regel deutlich langsamer als solche mit Carbenen des Imidazolyriden-Typs.

#### 3.2.2.1 Re(V)-Nitridokomplexe

Durch Umsetzung von Re(V)-Nitridoausgangsverbindungen mit  $\text{HL}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$  wurde in einer „Eintopfreaktion“ die ersten Re(V)-Nitridokomplexe mit NHC-Liganden synthetisiert.

Dabei führt die Reaktion von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  mit einer stöchiometrischen Menge  $\text{HL}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$  in siedendem Xylol zur Bildung des Komplexes  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ .



Die Verbindung kristallisiert, bei kurzer Reaktionszeit (ca. 15 min) und strikter Temperaturkontrolle (80 °C), beim Erkalten in Form orangegelber Kristalle direkt aus der Reaktionslösung. Die Ausbeute kann optimiert werden, indem die Ligandenaustauschreaktion mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -NMR verfolgt und die Reaktionslösung nach Substitution eines Äquivalents  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  schnell abgekühlt wird. Eine längere Reaktionszeit oder eine höhere Reaktionstemperatur führen durch die fortschreitende Bildung eines zweiten Ligandenaustauschproduktes und Zersetzungsreaktion zu einer Verringerung der Ausbeute.  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  ist als Feststoff luftstabil und zeigt auch in Lösung keine Zersetzung. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch die Daten der Elementaranalyse, Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie bestätigt. Das Infrarotspektrum zeigt die charakteristische  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei  $1057\text{ cm}^{-1}$ . Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet man zwei Signale für die beiden Phosphanliganden, dabei kann das Signal bei  $-24.71\text{ ppm}$  dem Liganden in *trans*-Position zum NHC-Liganden und das bei  $-23.13\text{ ppm}$  dem zum Chloroliganden *trans*-ständig zugeordnet werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man zwei Multipletts für die aromatischen Wasserstoffatome bei  $7.29\text{ ppm}$  und für die Methylgruppen des Phosphanliganden bei  $1.76\text{ ppm}$ . Die Ursache für die Aufspaltung der Methylsignale liegt in der für Methylphosphanliganden häufig beobachteten  $^{31}\text{P}$ -Kopplung. Darüber hinaus sind die beiden Phosphanliganden aufgrund der geringen Symmetrie im  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  diastereotop, was zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der  $\text{CH}_3$ -Signale führt.

$[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur des Moleküls ist in Abbildung 3.33 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst.

Das Rheniumatom ist in dieser Verbindung verzerrt oktaedrisch von sechs Liganden umgeben. Der NHC-Ligand koordiniert *trans*-ständig zu einem Phosphanliganden. Die *trans*-Position zum Nitridoliganden wird von einem Chloroliganden besetzt.

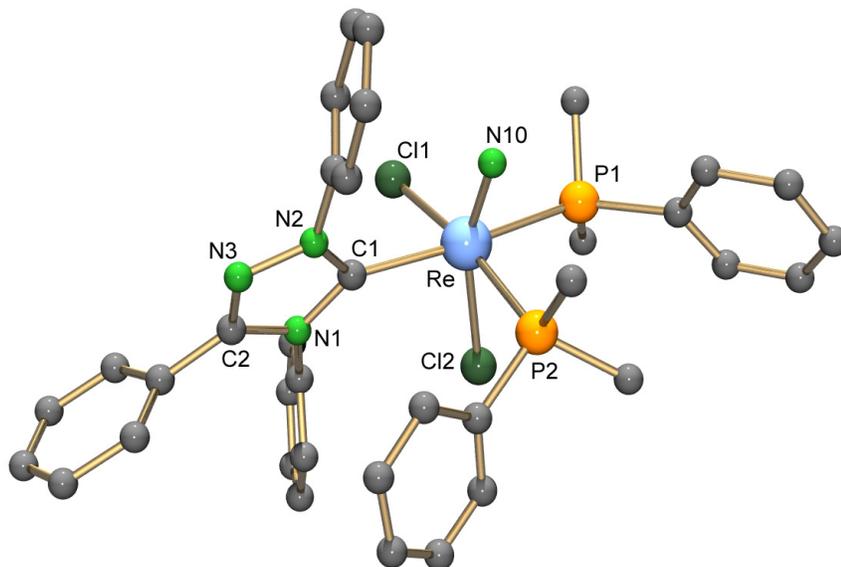


Abbildung 3.33: Moleküldarstellung von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ .

---

Bindungslängen [ Å ]

Re–N10	1.83(1)	Re–C1	2.17(1)	Re–Cl1	2.448(4)
Re–Cl2	2.540(4)	Re–P1			

Bindungswinkel [ ° ]

N10–Re–Cl2	159.1(4)	N10–Re–C1	99.1(5)
N10–Re–Cl1	106.9(4)	N10–Re–P1	85.9(3)
N10–Re–P2	82.8(4)	C1–Re–Cl1	81.6(3)
C1–Re–P1	169.7(3)	C1–Re–P2	95.6(3)
Cl1–Re–P1	88.3(2)	Cl1–Re–P2	170.2(2)
P1–Re–P2	93.9(1)		

---

Tabelle 3.16: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ .

Der Re–C-Abstand liegt mit 2.17(1) Å in der gleichen Größenordnung, wie die für Rhenium(V)-Komplexe mit Carbenen des Imidazolyriden-Typs gefundenen Abstände (s. Abschn. 3.2.1). Auch hier weist der lange Re–C-Abstand auf das Vorliegen einer reinen  $\sigma$ -Donorbindung hin. Dass bei dieser Bindung praktisch keine  $\pi$ -Rückbindungsanteile auftreten, wird neben dem langen Abstand auch durch das Fehlen eines signifikanten *trans*-Einflusses des NHC-Ligandens bestätigt. So besitzt der Phosphanligand in *trans*-Position zum Carbenliganden (Phosphoratom P1) nur eine geringfügig längere Bindung (2.455(4) Å), als der in *trans*-Position zum Chloroliganden gebundene (2.396(4) Å).

Lässt man  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  über mehrere Stunden mit einem Überschuss  $\text{HL}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$  in siedendem Xylol reagieren, dann bildet sich durch Koordination eines zweiten NHC-Liganden  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . Dabei koordiniert das zweite Carben aufgrund einer Orthometallierung als Chelatligand. Verwendet man  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  als Edukt, dann verläuft die Reaktion ohne isolierbare Intermediate direkt zum  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})_2(\text{L}^{\text{Ph}})]$  (s. Abb. 3.34).  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  fällt bei der Reaktion als rotviolett Pulver aus der Reaktionslösung aus. Der Komplex löst sich sehr gut in Chloroform, Dichlormethan und THF. In Alkoholen ist er dagegen deutlich schlechter löslich. Die Verbindung ist luft- und feuchtigkeitsstabil. Auch nach Wochen in feuchten Lösungsmitteln lässt sich keine Zersetzung beobachten. Das Infrarotspektrum von  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  zeigt die Bande für die  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei  $1094\text{ cm}^{-1}$ .

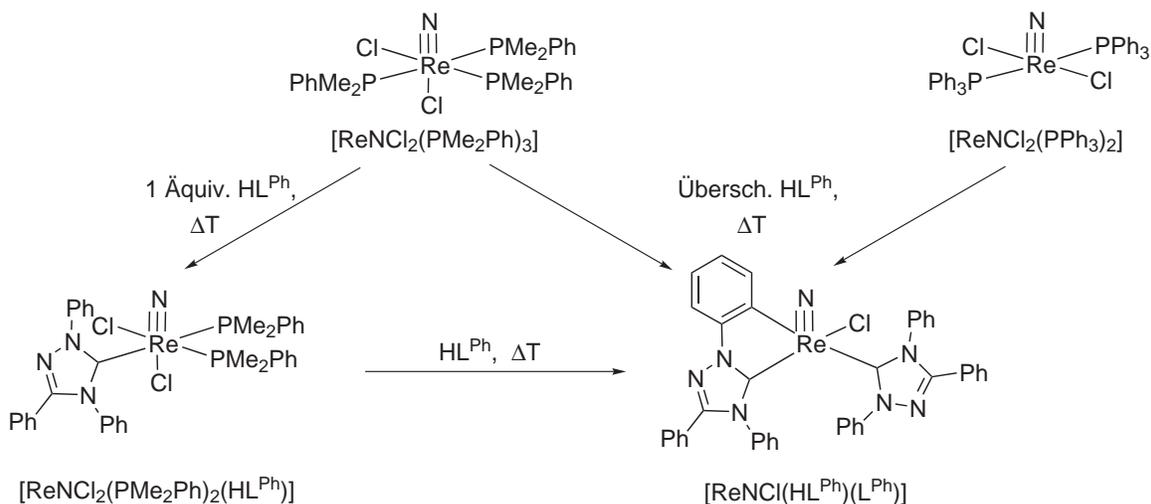


Abbildung 3.34: Mögliche Synthesewege für  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ .

Im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum findet man das Signal für den Molpeak bei  $m/z = 829$ . Das weitere Fragmentierungsmuster zeigt die bevorzugte Abspaltung von  $\text{HL}^{\text{Ph}-}$  (532  $[\text{ReNCl}(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ ), und Chloroliganden (496  $[\text{ReN}(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ ). Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt die charakteristischen Signale für die beiden am Rheniumatom koordinierten Carben-Kohlenstoffatome bei 200.1 und 183.1 ppm und auch das Signal für das orthometallierte Kohlenstoffatom lässt sich eindeutig bei 158.7 ppm zuordnen.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete, tiefrote Kristalle lassen sich durch langsames Einengen einer mit  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  gesättigten Pyridinlösung erhalten. Obwohl Pyridin selbst gute Donoreigenschaften besitzt, lässt sich bei dieser Umkristallisation aufgrund der höheren Basizität der NHC-Liganden keine Ligandenaustauschreaktion beobachten. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 3.35 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.17 zusammengestellt.

$[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Rheniumatom ist in dieser Verbindung verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert. Dabei bilden die NHC-Liganden und der Chloroligand die Grundfläche der Pyramide (maximale Abweichung aus der Plana-

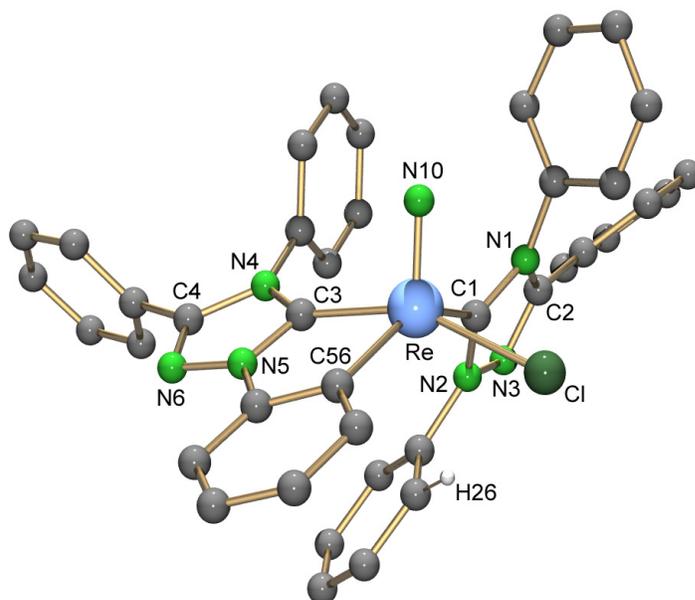


Abbildung 3.35: Moleküldarstellung von  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . Das Wasserstoffatom H26 ist nur 2.712 Å von der freien Koordinationsstelle des Rheniumatoms entfernt.

---

Bindungslängen [ Å ]					
Re–N10	1.637(7)	Re–Cl	2.502(2)	Re–C1	2.074(6)
Re–C3	2.072(6)	Re–C56	2.168(7)		
Bindungswinkel [ ° ]					
N10–Re–C1	102.7(3)	N10–Re–C3	99.6(3)		
N10–Re–C56	113.3(3)	N10–Re–Cl	104.3(3)		
C3–Re–C56	75.7(3)				

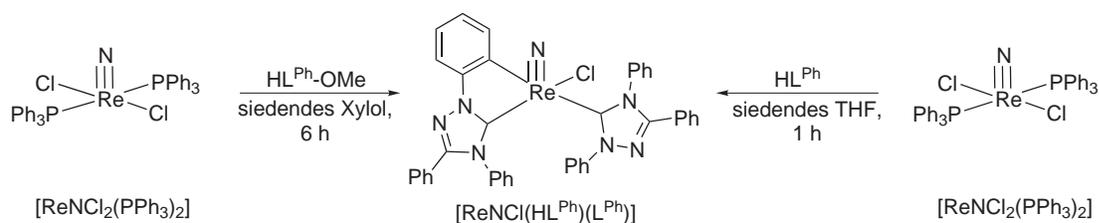
---

Tabelle 3.17: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ .

rität: 0.118(3) Å für C3). Das Rheniumatom befindet sich 0.557(3) Å über dieser Grundfläche in Richtung des Nitridoliganden, der die Spitze der Pyramide einnimmt. Hauptgrund für die Verzerrung des Koordinationspolyeders ist der relativ kleine C3–Re–C56-Winkel von 75.7(3)° im durch die Orthometallierung gebildeten Chelatring. Die Koordinationsstelle *trans* zum Nitridoliganden wird durch einen der Phenylringe des nur einzähnig gebundenen  $\text{HL}^{\text{Ph}}$ -Liganden blockiert. Die Ebene dieses Triazolringes steht nahezu senkrecht zu der quadratischen Grundfläche der Pyramide, wodurch der am Stickstoffatom N2 gebundenen Phenylring der zum Nitridoliganden *trans*-ständigen Koordinationsstelle sehr nahe kommt (s. Abb. 3.35). Die Re–C56-Bindung ist nur geringfügig länger (2.168(7) Å) als die beiden Re–C<sub>NHC</sub> Bindungen (2.072(6) und 2.076(6) Å). Diese Bindungslängen weisen auf das Vorliegen von Rhenium-Kohlenstoff-Einfachbindungen hin, analog zu den unter 3.2.1 vorgestellten Rhenium(V)-Komplexen mit NHC-Liganden des Imidazolylden-Typs. Die Re–Cl (2.502(2) Å) und Re–N10-Abstände (1.637(7) Å) liegen im Erwartungsbereich [50].

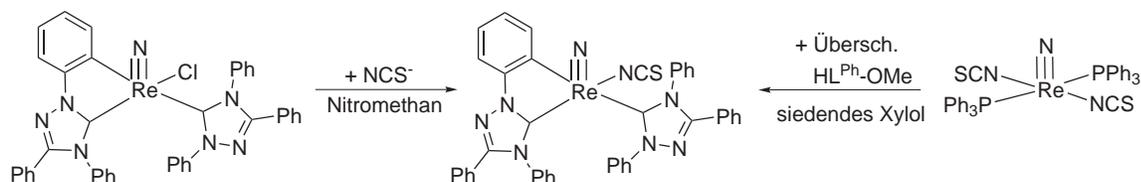
Der Grund für die beobachtete Orthometallierung in  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  ist wahrscheinlich im großen sterischen Anspruch der  $\text{HL}^{\text{Ph}}$ -Liganden und nicht in den hohen Temperaturen, die für die Generierung des Carbens aus der Vorstufe  $\text{HL}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$  benötigt werden, zu suchen. Die Synthese von  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  gelingt auch durch die Umsetzung von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit isoliertem  $\text{HL}^{\text{Ph}}$  unter wesentlich milderen Bedingungen, wie eine Reaktion in siedendem THF und einer Reaktionszeit von 1 h zeigte.

Ergebnisse und Diskussion Teil II  
 Re- und Tc-Komplexe mit N-heterocyclischen Carbenen



Während die NHC-Liganden im  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  gegen Substitution inert sind, konnte in einer Reihe von Versuchen gezeigt werden, dass der Chloroligand Ligandenaustauschreaktionen eingeht.

Rührt man  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  in Nitromethan mit überschüssigem KSCN, dann lässt sich der Chloroligand gegen einen Isothiocyanato-Liganden austauschen. Das Produkt dieser Reaktion,  $[\text{ReN}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ , kristallisiert in Form großer roter Blöcke aus der Reaktionslösung aus. Das gleiche Produkt lässt sich durch Umsetzung von  $[\text{ReN}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit überschüssigem  $\text{HL}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$  in siedendem Xylol darstellen.



Diese Reaktion zeigt, dass die Bildung der orthometallierten Spezies  $[\text{ReN}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  stark begünstigt ist, da auch Umsetzungen mit einem 1:1-Verhältnis der Reaktanten nicht zu einem Komplex mit nur einem koordinierten NHC-Liganden führten, sondern nur die Ausbeute an  $[\text{ReN}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  verringerten. Das Infrarotspektrum des Komplexes zeigt eine starke Bande für die NCS-Valenzschwingung bei  $2075\text{ cm}^{-1}$ . Das Absorptionsmaximum für die  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung liegt analog zum  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  ( $1094\text{ cm}^{-1}$ ) bei  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Auch die Lagen der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{ReN}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})_2(\text{L}^{\text{Ph}})]$  sind denen im Spektrum von  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  sehr ähnlich. So findet man die Signale für die beiden Carben-Kohlenstoffatome bei 197.5 und 185.1 ppm und für das orthometallierte Kohlenstoffatom bei 156.1 ppm. Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum dieser Verbindung findet man den Molpeak bei  $m/z = 852$ .

$[\text{ReN}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  mit

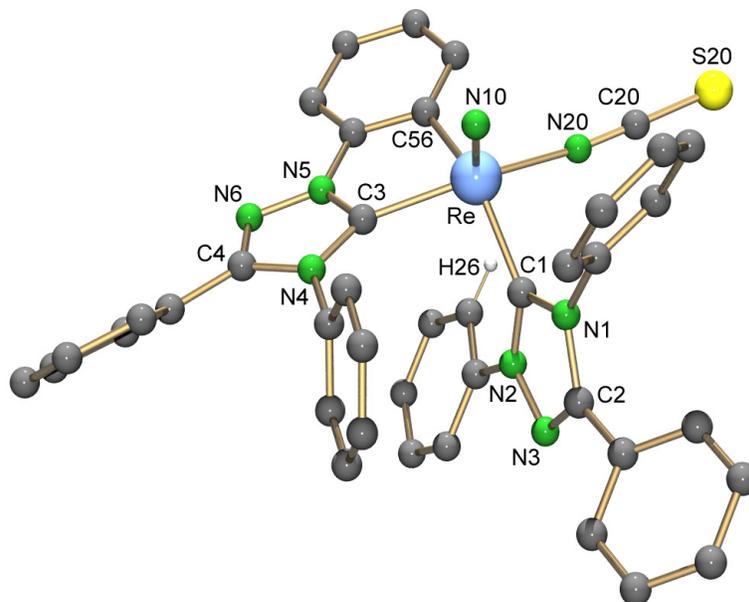


Abbildung 3.36: Moleküldarstellung von  $[\text{ReN}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . Das Wasserstoffatom H26 ist nur  $2.559 \text{ \AA}$  von der freien Koordinationsstelle des Rheniumatoms entfernt.

Bindungslängen [  $\text{\AA}$  ]

Re–N10	1.620(8)	Re–N20	2.062(7)	Re–C1	2.095(8)
Re–C3	2.091(7)	Re–C56	2.150(8)		

Bindungswinkel [  $^\circ$  ]

N10–Re–C1	103.2(4)	N10–Re–C3	99.9(4)
N10–Re–C56	111.6(4)	N10–Re–N20	104.3(3)
C3–Re–C56	76.3(3)		

Tabelle 3.18: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{ReN}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ .

einem ganzen Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur des Moleküls ist in Abbildung 3.36 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.18 zusammengestellt.

Alle für  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  diskutierten Strukturmerkmale gelten auch für  $[\text{Re}$

$\text{N}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . Der NCS-Ligand ist über das Stickstoffatom koordiniert. Dass dies die bevorzugte Koordinationsform des  $(\text{NCS})^-$ -Liganden in Rheniumkomplexen ist, konnte bereits für eine Reihe anderer Rheniumzentren gezeigt werden [124].

Die Zugabe von KCN zu einer methanolischen Lösung von  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  führt zu einem sofortigen Farbumschlag von tiefrot nach orange. Aus dieser Reaktionslösung lässt sich durch Reduktion des Lösungsmittelvolumens  $[\text{ReN}(\text{CN})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  als gelber, stabiler Feststoff isolieren. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt die Bande für die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei  $2110\text{ cm}^{-1}$  ( $2064\text{ cm}^{-1}$  für  $^{13}\text{C}$  angereichertes Cyanid) und beweist somit den Austausch von  $\text{Cl}^-$  gegen  $\text{CN}^-$ . Darüber hinaus zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Komplexes neben den Signalen für die Carben-Kohlenstoffatome ( $199.7$  und  $187.5\text{ ppm}$ ) und dem des orthometallierten Kohlenstoffatoms ( $154.2\text{ ppm}$ ) das Signal für den Cyanoliganden bei  $147.8\text{ ppm}$ . Das  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum zeigt den Molpeak des Komplexes bei  $m/z = 820$ . Darüber hinaus findet man bei  $793$  ( $[\text{ReN}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ ) einen Peak, der die Abspaltung des Cyano-Liganden beweist.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete, orange Kristalle konnten durch Umkristallisation des gelben Pulvers aus einem  $\text{CHCl}_3/\text{iso-Propanol}$ -Gemisch erhalten werden. Die Molekülstruktur von  $[\text{ReN}(\text{CN})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  ist in Abbildung 3.37 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.19 zusammengestellt.

$[\text{ReN}(\text{CN})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Analog zu  $[\text{ReN}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  sind für diesen Komplex, die beim  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  diskutierten Strukturmerkmale gültig. Der einzige bemerkenswerte Unterschied liegt in der etwas längeren Re–C3-Bindung von  $2.130(6)\text{ \AA}$  in  $[\text{ReN}(\text{CN})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ .

Der Grund für diesen größeren Atomabstand liegt im Austausch des Chloro- gegen den Cyanoliganden und demonstriert den größeren strukturellen *trans*-Einfluss der  $\text{CN}^-$ -Gruppe. Der Re–CN-Abstand liegt mit  $2.086(6)\text{ \AA}$  in einem für Rhenium(V)-Cyanokomplexe typischen Bereich [50].

Die sterisch sehr anspruchsvollen NHC-Liganden in  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  verhindern die mehrzählige Koordination von Chelatliganden, was zu einer Erhöhung der Koordinationszahl von 5 auf 6 führen würde. Gezeigt werden konnte dies durch Umsetzungen mit 2-Mercaptopyridin ( $\text{PySH}$ ) und Diphenyldithiophosphinsäure ( $\text{Ph}_2\text{PS}_2\text{H}$ ). Reaktionen mit diesen potentiell zweizähligen Liganden führen zur Substitution des

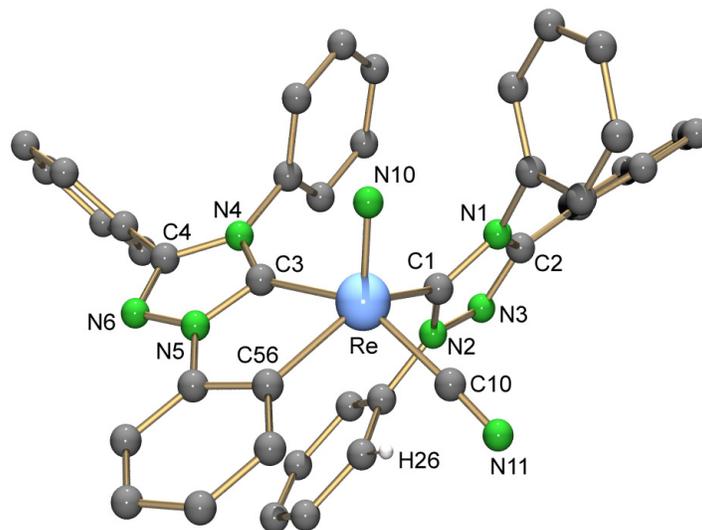


Abbildung 3.37: Moleküldarstellung von  $[\text{ReN}(\text{CN})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . Das Wasserstoffatom H26 ist nur  $2.652 \text{ \AA}$  von der freien Koordinationsstelle des Rheniumatoms entfernt.

---

Bindungslängen [  $\text{\AA}$  ]

Re–N10	1.700(2)	Re–C10	2.086(6)	Re–C1	2.086(6)
Re–C3	2.130(6)	Re–C56	2.170(6)		

Bindungswinkel [  $^\circ$  ]

N10–Re–C1	104.8(3)	N10–Re–C3	99.5(2)
N10–Re–C56	110.8(3)	N10–Re–C10	106.6(2)
C3–Re–C56	76.0(2)		

---

Tabelle 3.19: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{ReN}(\text{CN})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ .

Chloroliganden und einer einzähnigen Koordination der organischen Liganden.

Die Umsetzung von  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  mit PySH in einem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ -Gemisch führt nach Zugabe weniger Tropfen  $\text{NEt}_3$  zu einem stabilen orangeroten Feststoff der Zusammensetzung  $[\text{ReN}(\text{PyS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . Das Infrarotspektrum der Verbindung zeigt die  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei  $1084\text{ cm}^{-1}$ . Die Signale der Carben-Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liegen bei ähnlichen Werten wie bei allen weiter oben diskutierten Verbindungen mit Triazolyliden-Liganden. So findet man die Signale für die Carben-Kohlenstoffatome bei 203.3 und 199.3 ppm und für das orthometallierte Kohlenstoffatom bei 156.6 ppm. Das  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum des Komplexes zeigt den Molpeak bei  $m/z = 905$ . Das Fragmentierungsmuster zeigt die bevorzugte Abspaltung des Thiolats ( $793, [\text{ReN}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ ) und eines NHC-Liganden ( $607, [\text{ReN}(\text{PyS})(\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ ).

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Umkristallisation des orangeroten Pulvers aus Methanol erhalten werden. Eine Moleküldarstellung des Komplexes ist in Abbildung 3.38 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.20 zusammengestellt.

Die Bindungssituation in diesem Komplex ist der in den zuvor vorgestellten Verbindungen sehr ähnlich. Der  $\text{Re}-\text{C}3$ -Abstand ist mit  $2.103(3)\text{ \AA}$  etwas länger als in den Verbindungen  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  ( $2.072(6)\text{ \AA}$ ) und  $[\text{ReN}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$

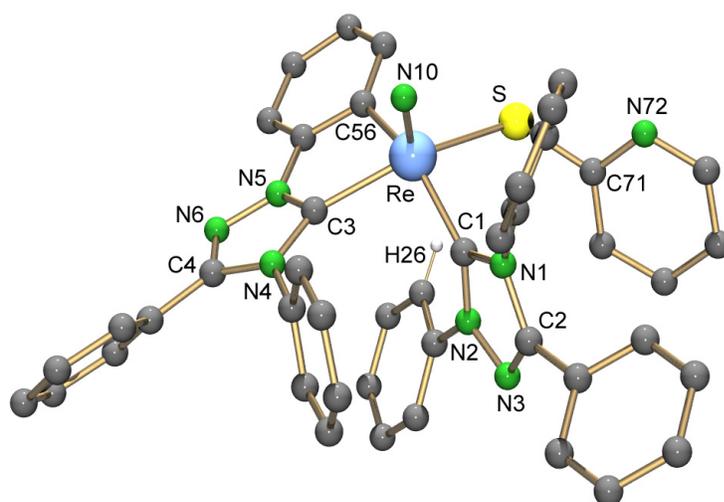


Abbildung 3.38: Moleküldarstellung des  $[\text{ReN}(\text{Pys})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . Das Wasserstoffatom H26 ist nur  $2.620\text{ \AA}$  von der freien Koordinationsstelle des Rheniumatoms entfernt.

---

Bindungslängen [ Å ]					
Re–N10	1.654(2)	Re–S	2.404(1)	Re–C1	2.091(3)
Re–C3	2.103(3)	Re–C56	2.175(3)	S–C71	1.780(3)
Bindungswinkel [ ° ]					
N10–Re–C1	102.9(1)	N10–Re–C3	104.3(1)		
N10–Re–C56	107.8(1)	N10–Re–S	108.5(1)		
C3–Re–C56	75.6(1)				

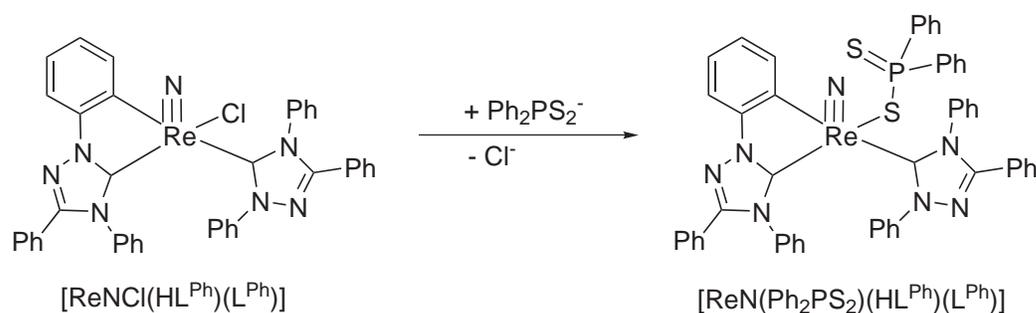
---

Tabelle 3.20: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{ReN}(\text{PyS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ .

(2.091(7) Å) und lässt sich im Unterschied zum  $[\text{ReN}(\text{CN})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  nicht durch einen starken *trans*-Einfluss, sondern durch den größeren sterischen Anspruch des PyS-Liganden erklären.

Die C–S-Bindungslänge von 1.780(3) Å weist darauf hin, dass das Mercaptopyridin in  $[\text{ReN}(\text{PyS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  in seiner Thiolatform koordiniert. Die Länge dieser Bindung liegt dicht am C–S-Abstand des nicht chelatgebundenen Pyridinthiolato-Liganden des Komplexes  $[\text{ReO}(\text{PyS-S})(\text{PyS-N,S})_2]$  (1.78(2) Å) [125]. Wesentlich kürzere Kohlenstoff–Schwefel-Bindungslängen, die auf eine größere Delokalisierung der Elektronendichte hinweisen, findet man dagegen in Rhenium(V)- und Rhenium(III)-Komplexen mit chelatgebundenen Pyridinthiolato-Liganden [126].

Die Reaktion von  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  mit  $\text{Ph}_2\text{PS}_2\text{H}$  liefert nach Zugabe einiger Tropfen  $\text{NEt}_3$  die Verbindung  $[\text{ReN}(\text{Ph}_2\text{PS}_2\text{H})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ . Der Komplex kristallisiert in Form roter, für die Röntgenkristallstrukturanalyse jedoch nicht geeigneter Kristalle aus der Reaktionslösung aus. Die Elementaranalyse und alle spektroskopischen Daten belegen aber auch in diesem Falle eine einzähnige Koordination des Diphenyldithiophosphinatoliganden.



Die Bande für die  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung findet man im Infrarotspektrum dieser Verbindung bei  $1072\text{ cm}^{-1}$  und das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Phosphorsignal bei  $65.5\text{ ppm}$ .

Eine strukturelle Besonderheit der hier vorgestellten Verbindungen mit  $\text{HL}^{\text{Ph}}$  ist die Orthometallierung eines Phenylringes des NHC-Liganden. Solche Reaktionen sind in der metallorganischen Chemie keine Seltenheit, wenn auch so gut wie nie vorhersagbar. So wurde die Orthometallierung des 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden zuvor schon bei der Reaktion von  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$  mit diesem Liganden zum Ruthenium(II)-Komplex  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  beobachtet [127]. Dagegen führt die Umsetzung des *Grubbs* Katalysators  $[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_2(=\text{CHPh})]$  mit  $\text{HL}^{\text{Ph}}$  zur Ru(II)-Verbindung  $[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}(=\text{CHPh})(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ , in der der NHC-Ligand nur einzähnig koordiniert [128]. Auch für Rheniumkomplexe existieren Beispiele, bei denen Diaminocarbene Cyclometallierungsreaktionen eingehen. So lassen sich die Verbindungen  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{NHPH})(\text{NHR})\}]$  ( $\text{R} = \text{Pr}^i$ ,  $\text{Pr}$ ) durch Reaktion mit  $\text{Et}_2\text{NH}$  in die entsprechenden cyclometallierten Komplexe  $[\text{Re}(\text{CO})_4\eta^2\text{-C}(\text{NHR})(\text{NHC}_6\text{H}_4)]$  überführen (s. Seite 24) [70]. Darüber hinaus konnte in jüngster Vergangenheit auch gezeigt werden, dass solche Metallierungsreaktionen nicht ausschließlich auf NHC-Liganden mit Phenylsubstituenten beschränkt sind. So konnten Cabeza *et al.* zeigen, dass 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden bei der Umsetzung mit dem Rutheniumcluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  in der Lage ist, eine Cyclometallierung zum  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-MeImCH})(\text{CO})_9]$  einzugehen [123].

Die Orthometallierung des zweiten NHC-Liganden in den hier vorgestellten  $[\text{ReN}(\text{X})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ -Verbindungen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}, \text{CN}, \text{Pys}$ ), wird sehr wahrscheinlich durch den sehr starken strukturellen *trans*-Einfluss des Nitridoliganden verhindert. Alle Festkörperstrukturen der hier diskutierten  $[\text{ReN}(\text{X})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ -Komplexe be-

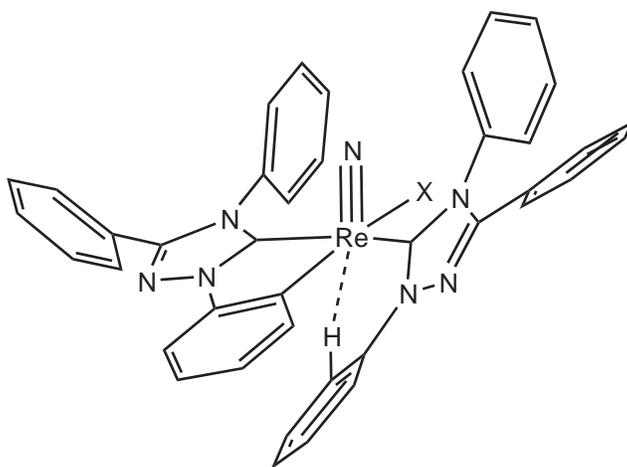


Abbildung 3.39: Darstellung der agostischen Wechselwirkungen in den  $[\text{ReN}(\text{X})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  Komplexen.

Verbindung	Re–H26 Abstände [ $\text{\AA}$ ]
$[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$	2.712
$[\text{ReN}(\text{NCS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$	2.559
$[\text{ReN}(\text{CN})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$	2.652
$[\text{ReN}(\text{PyS})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$	2.620

Tabelle 3.21: Überblick über die Re–H26-Abstände in den  $[\text{ReN}(\text{X})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  Komplexen.

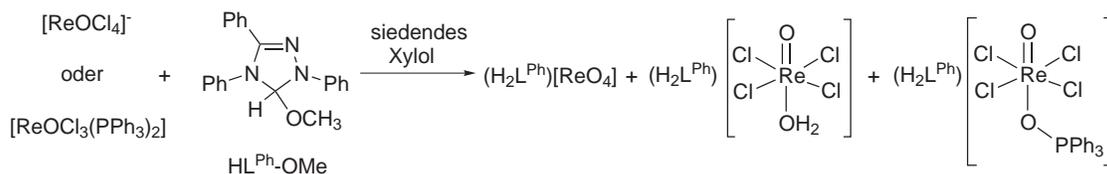
sitzen ein Wasserstoffatom (H26), das auf die sechste Koordinationsstelle des Rheniumatoms ausgerichtet ist (s. Abb. 3.39). Die relativ geringen Abstände zwischen den Rhenium- und Wasserstoffatomen (s. Tab. 3.21) deuten daher auf eine (sehr) schwache Wechselwirkung hin.

Die Metall–Wasserstoffatom-Abstände sind mit 2.620 – 2.712  $\text{\AA}$  zwar länger als in den meisten Beispielen, in denen agostische Wechselwirkungen auftreten, dennoch lassen sich diese angesichts des starken *trans*-Einflusses des Nitridoliganden und der Tatsache, dass in den IR-Spektren dieser Komplexe Banden für C-H-Streckschwingung zwischen 2880 und 2950  $\text{cm}^{-1}$  auftreten, nicht gänzlich ausschließen. In Lösung lassen sich keine spektroskopischen ( $^1\text{H-NMR}$ ) Beweise für solche Wechselwirkungen finden.

Eine bemerkenswerteste Eigenschaft der hier vorgestellten und diskutierten  $[\text{ReN}(\text{X})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  Komplexe ist ihre außerordentliche Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Durch die zum Ligandenaustausch befähigte Koordinationsstelle im  $[\text{ReNCl}(\text{HL}^{\text{Ph}})_2(\text{L}^{\text{Ph}})]$ , besitzt diese Verbindung ein hohes Potenzial für weiterführende Studien mit einem radiopharmazeutischen Hintergrund. Denkbar ist die Markierung von Biomolekülen mit dem stabilen, inerten und unpolaren radioaktiven Grundkörpern  $^{186,188}\text{ReN}(\text{X})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$  oder der analogen Technetiumverbindung  $^{99\text{m}}\text{TcN}(\text{X})(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ .

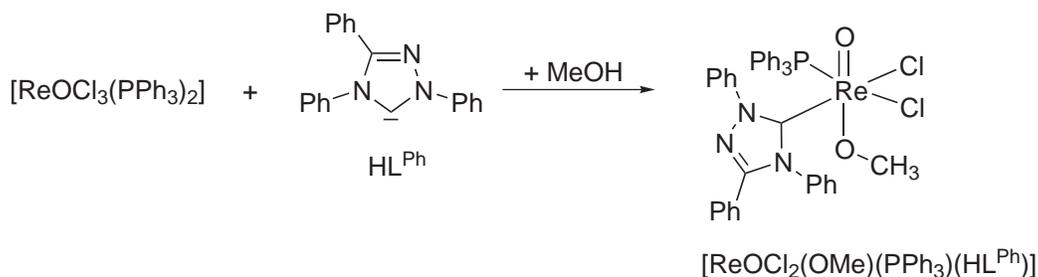
### 3.2.2.2 Re(V)-Oxokomplexe

Im Gegensatz zu den Re(V)-Nitridoausgangsverbindungen haben sich Re(V)-Oxo-Komplexe als wesentlich instabiler bei der Umsetzung mit 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden ( $\text{HL}^{\text{Ph}}$ ) erwiesen. Die Umsetzung der häufig verwendeten Ausgangsverbindungen  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  und  $[\text{ReOCl}_4]^-$  mit der Carbenstufe  $\text{HL}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$  nach der in Abschnitt 3.2.2.1 beschriebenen „Eintopfsynthese“ in siedendem Xylol führt zu keinem einheitlichen Produkt. Nach Reduzierung des Lösungsmittelvolumens lassen sich aus der Reaktionslösung  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}})[\text{ReOCl}_4(\text{OH}_2)]$ ,  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}})[\text{ReOCl}_4(\text{OPPh}_3)]$  und das Oxidationsprodukt  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}})[\text{ReO}_4]$  in kristalliner Form isolieren.



Einheitliche Produkte lassen sich nur durch die Reaktion von  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit dem geschützten Carben  $\text{HL}^{\text{Ph}}$  bei Raumtemperatur darstellen.

Suspendiert man  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  in absolutem THF und setzt es anschließend mit einem Überschuss  $\text{HL}^{\text{Ph}}$  bei Raumtemperatur um, bildet sich nach einiger Zeit eine dunkelbraune Lösung. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Methanol unter nicht-inerten Bedingungen fällt überschüssiges  $\text{HL}^{\text{Ph}}$  nach Protonierung als Chloridsalz aus der Reaktionslösung aus. Die Bildung des Chloridsalzes lässt sich bei dieser Reaktion nicht vermeiden, da bei einem Verhältnis der Reaktanden von 1:1 das  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  nicht vollständig umgesetzt wird. Aus der roten, methanolischen Lösung lassen sich nach Reduzierung des Lösungsmittelvolumens violette Kristalle isolieren. Hierbei handelt es sich um  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ .



Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Rheniumatom ist in diesem Komplex leicht verzerrt oktaedrisch von sechs Liganden koordiniert. Dabei besetzen die Sauerstoffatome axiale, der NHC-, der Triphenylphosphan- und die beiden Chloroliganden äquatoriale Positionen. Eine Darstellung des Moleküls ist in Abbildung 3.40 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.22 zusammengestellt.

Eine strukturelle Besonderheit von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  ist die überraschende *cis*-Anordnung der beiden sterisch anspruchsvollen Liganden  $\text{HL}^{\text{Ph}}$  und  $\text{PPh}_3$ . Der  $\text{Re}=\text{O}$ -Abstand liegt mit  $1.680(6) \text{ \AA}$  in einem für  $\text{Re(V)}$ -Monooxokomplexe typischen Bereich [1]. Der  $\text{Re}-\text{O}2$ -Abstand ist dagegen bedeutend länger. Er liegt mit  $1.865(6) \text{ \AA}$  zwischen den Bindungslängen, die für Rhenium-Sauerstoff-Einfach- und -Doppelbindungen erwartet werden. Dies deutet auf einen schwachen  $\pi$ -Doppelbindungsanteil hin. Der  $\text{Re}-\text{O}2-\text{C}71$ -Bindungswinkel liegt mit  $154^\circ$  in einem für *trans*-Oxorhenium-Methoxokomplexe typischen Bereich [107, 129–133]. Die  $\text{Re}-\text{C}1$ -Bindungslänge ( $2.131(8) \text{ \AA}$ ) unterscheidet sich nicht von denen, der unter 3.2.2.1 vorgestellten Rhenium(V)-Nitridokomplexe mit dem  $\text{HL}^{\text{Ph}}$ -Liganden ( $2.170 - 2.074 \text{ \AA}$ ). Die  $\text{Re}-\text{Cl}$ -Abstände liegen im erwarteten Bereich und unterscheiden sich nur geringfügig vonein-

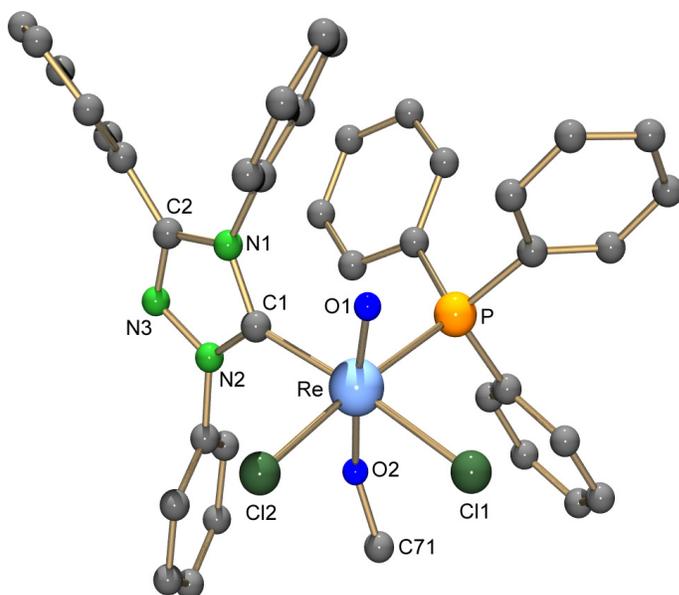


Abbildung 3.40: Molekülstruktur von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ .

## Bindungslängen [ Å ]

Re–O1	1.680(6)	Re–C1	2.131(8)	Re–P1	2.477(2)
Re–Cl1	2.467(2)	Re–Cl2	2.440(2)	Re–O2	1.865(6)
O2–C71	1.41(1)				

## Bindungswinkel [ ° ]

O1–Re–C1	92.8(3)	O1–Re–P	89.0(2)
O1–Re–Cl1	89.6(2)	O1–Re–Cl2	92.7(2)
C1–Re–P	94.6(2)	C1–Re–Cl1	175.3(2)
C1–Re–Cl2	89.4(2)	P–Re–Cl1	89.5(1)
P–Re–Cl2	175.6(1)	Cl1–Re–Cl2	86.5(1)
O1–Re–O2	174.5(3)	Re–O2–C71	154.0(6)

Tabelle 3.22: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ .

ander.  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  ist eines der wenigen Beispiele, bei denen sich die strukturellen *trans*-Einflüsse von NHC- und Phosphanliganden direkt miteinander vergleichen lassen. Die Bindungslänge des zum NHC-Liganden *trans*-ständigen Chloroliganden ist nur geringfügig länger (2.467(2) Å), als beim *cis*-ständigen Chloroliganden (2.440(2) Å). Das zeigt, dass auch in diesem Komplex 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden keinen starken *trans*-Einfluss ausübt, wie es zuvor auch beim  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  (s. Abschn. 3.2.2.1) beobachtet wurde. Dies und der lange Rhenium-Kohlenstoff-Abstand weisen auch in diesem Fall auf eine reine Metall-Kohlenstoff-Einfachbindung hin.

$[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  ist ein violetter, luft- und feuchtigkeitsstabiler Feststoff, der sich gut in polaren, organischen Lösungsmitteln löst. Das Infrarotspektrum dieser Verbindung zeigt die Re=O-Valenzschwingung bei  $976\text{ cm}^{-1}$ . Neben den charakteristischen Banden des Liganden findet man im IR-Spektrum des Komplexes auch eine Bande bei  $1119\text{ cm}^{-1}$ , die sich der O–C-Valenzschwingung des Methoxoliganden zuordnen lässt. Dabei führt der geringe  $\pi$ -Bindungsanteil in der Re–O-Bindung zu einer Verringerung der Elektronendichte innerhalb der O–C-Bindung, was zu einer geringfügigen Verstärkung dieser Bindung führt. Das drückt sich in einer leichten Verschiebung des Absorptionsmaximums der Schwingung zu höheren Wellenzahlen

aus (Methanol:  $1029\text{ cm}^{-1}$ ). Im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  wurde kein Molpeak detektiert, es lassen sich aber die Signale der beiden Fragmente  $[\text{ReOCl}(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  ( $m/z = 828$ ) und  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  ( $m/z = 601$ ) finden. Das weitere Fragmentierungsmuster zeigt die Abspaltung eines Chloroliganden bzw. bei  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  die Abspaltung eines Chlor- und des Methoxoliganden. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum dieses Komplexes ist aufgrund der vielen aromatischen Kohlenstoffatome komplex. Eindeutig zuordnen lassen sich die Signale für das Carben-Kohlenstoffatom ( $180.37\text{ ppm}$ ) und das Kohlenstoffatom des Methoxoliganden ( $57.04\text{ ppm}$ ). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum findet man das Signal für die Wasserstoffatome des Methoxoliganden bei  $3.67\text{ ppm}$ . Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets mit sehr ähnlicher chemischer Verschiebung ( $-0.42$  und  $-0.60\text{ ppm}$ ). Das es sich bei diesen Signalen nicht um ein Dublett handelt, wird aus den unterschiedlichen Intensitäten deutlich. Das Auffinden zweier Singulets ist überraschend und auf den ersten Blick nicht zu erklären. Erst durch eine genauere Untersuchung der  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ -Bildung mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, lässt sich eine Erklärung für das Phosphorspektrum dieser Verbindung finden. Setzt man  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  in absolutem THF mit  $\text{HL}^{\text{Ph}}$  um, findet man im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein Signal bei  $-4.65\text{ ppm}$  (s. Abb. 3.41). Nach Zugabe von Methanol verschwindet dieses Signal und es zeigen sich drei neue Signale. Das Signal bei  $-8.43\text{ ppm}$  stammt von nicht koordiniertem  $\text{PPh}_3$ . Die beiden anderen Signale bei  $-0.85$  und  $-1.55\text{ ppm}$  lassen sich dem Produkt  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  zuordnen. Diese Untersuchung weist auf die Existenz eines instabilen Zwischenproduktes in der THF Lösung hin. Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um  $[\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{HL}^{\text{Ph}})]^+$  (**A**), da diese Verbindung in der Lage sein muss, nach Zugabe von Methanol  $\text{PPh}_3$  abzuspalten. Die Substitution des Phosphan- gegen den Methoxoliganden muss dabei nach einem, für oktaedrische Komplexe eher seltenen, assoziativen Mechanismus verlaufen. Dem Methanol stehen aus sterischen Gründen nur zwei Flächen des Oktaeders für den nukleophilen Angriff auf das Rheniumatom zur Verfügung (s. blauer und roter Pfeil in Abbildung 3.41). Die beiden aus diesem Angriff und der anschließenden Ligandenumlagerung resultierenden Komplexe (**B**<sub>1</sub> und **B**<sub>2</sub>) sind Enantiomere. Aus diesem Grund unterscheidet sich auch die Topizität der beiden Phosphorliganden, wodurch sie im NMR-Spektrum unterscheidbar werden.

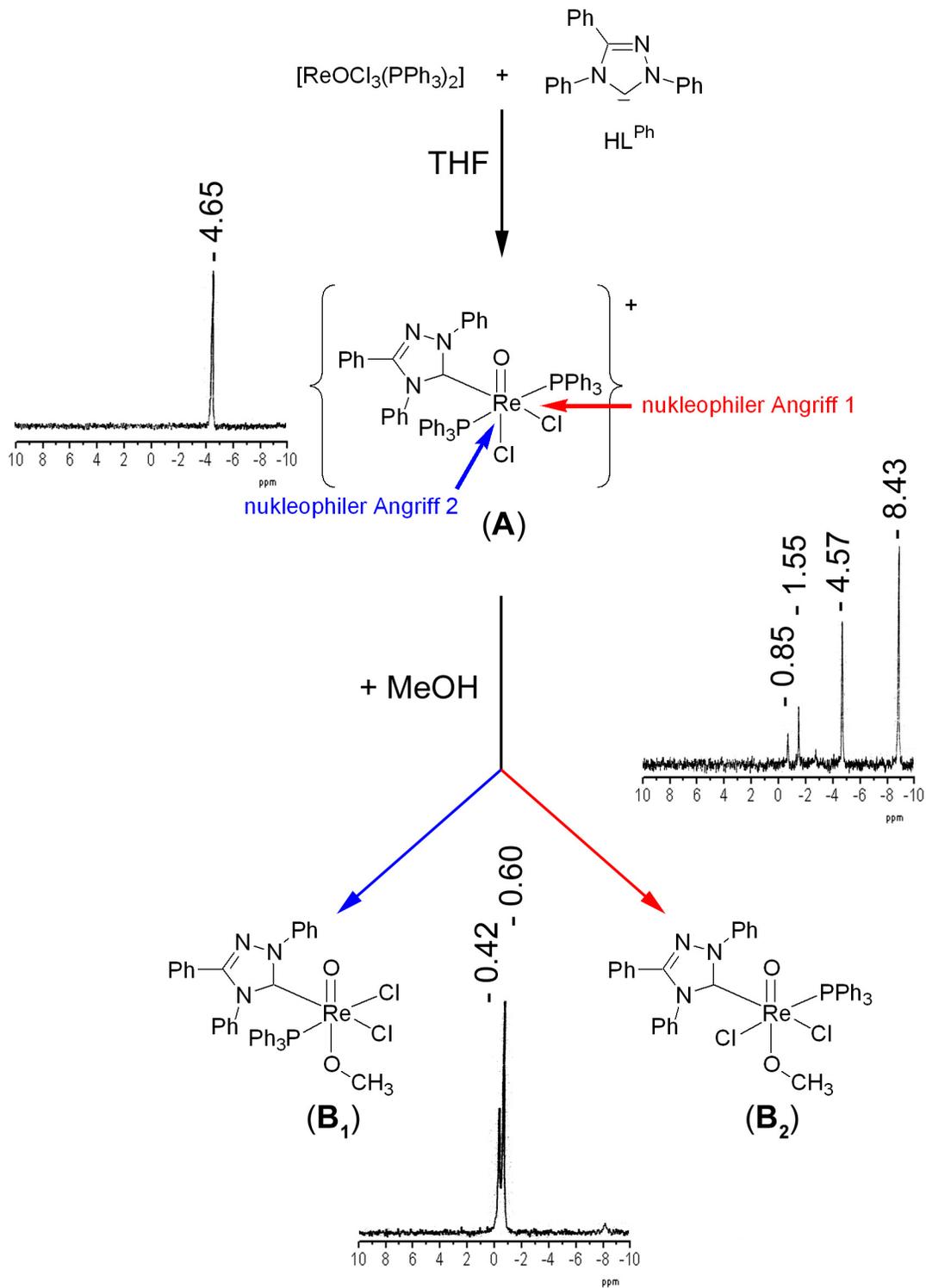
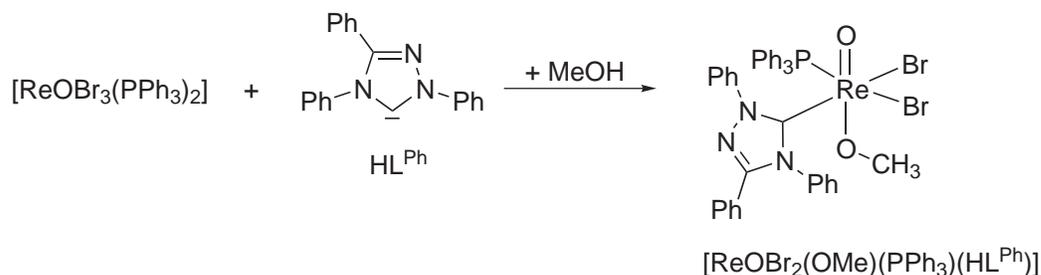


Abbildung 3.41: Untersuchung zur Bildung des  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ .

Der zu  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  analoge Bromokomplex  $[\text{ReOBr}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  lässt sich auf die zuvor beschriebene Art herstellen, wenn  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  als Edukt verwendet wird.



Die Eigenschaften und analytischen Daten von  $[\text{ReOBr}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  sind nahezu identisch mit denen von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ . Aus diesem Grund wird auf eine ausführliche Diskussion dieser Daten verzichtet.

Bei der Röntgenkristallstrukturanalyse konnte die Strukturverfeinerung nicht über einen  $R_1$ -Wert von 14.09% hinaus fortgesetzt werden. Aussagen über die Zusammensetzung und die Koordinationssphäre des Rheniumatoms sind aber dennoch möglich. Die Molekülstruktur von  $[\text{ReOBr}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  (s. Abb. 3.42) ist der des

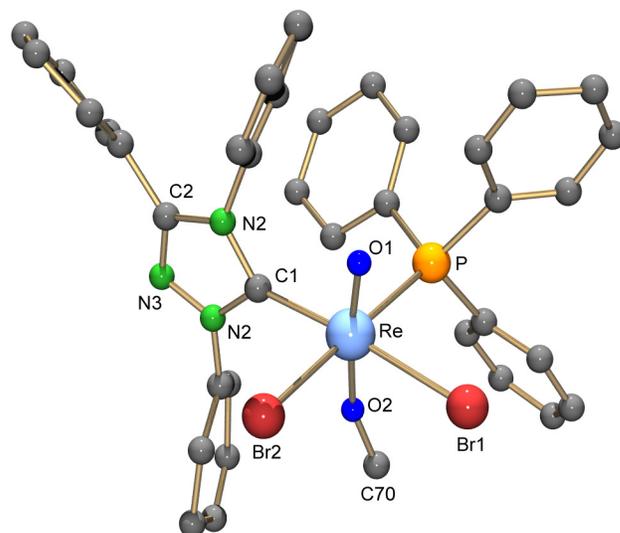
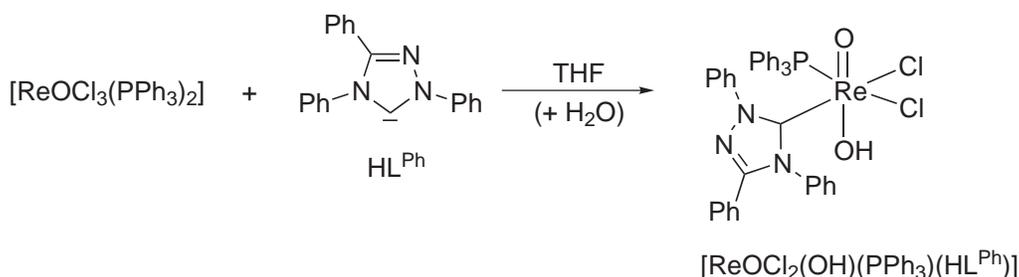


Abbildung 3.42: Molekülstruktur von  $[\text{ReOBr}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  (Zelldaten:  $a = 10.70(1)$  Å,  $b = 11.80(1)$  Å,  $c = 16.23(1)$  Å;  $\alpha = 86.63(1)^\circ$ ,  $\beta = 81.62(1)^\circ$ ,  $\gamma = 82.08^\circ$ ).

$[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  sehr ähnlich und die erhaltenen Bindungslängen sind nahezu identisch.

Vermeidet man bei der Umsetzung von  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{HL}^{\text{Ph}}$  das Methanol bei der Aufarbeitung, erhält man nach einiger Zeit unter nicht inerten Bedingungen und Reduzierung des THF-Volumens ebenfalls violette Kristalle. Es handelt sich dabei um  $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ . Diese Verbindung ist sehr wahrscheinlich ein Hydrolyseprodukt, des bei der Synthese von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  postulierten Zwischenproduktes  $[\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{HL}^{\text{Ph}})]^+$ .



Versuche, diese instabile Zwischenstufe durch eine inerte Aufarbeitung der Reaktionslösung zu isolieren, haben nicht zum Erfolg geführt.

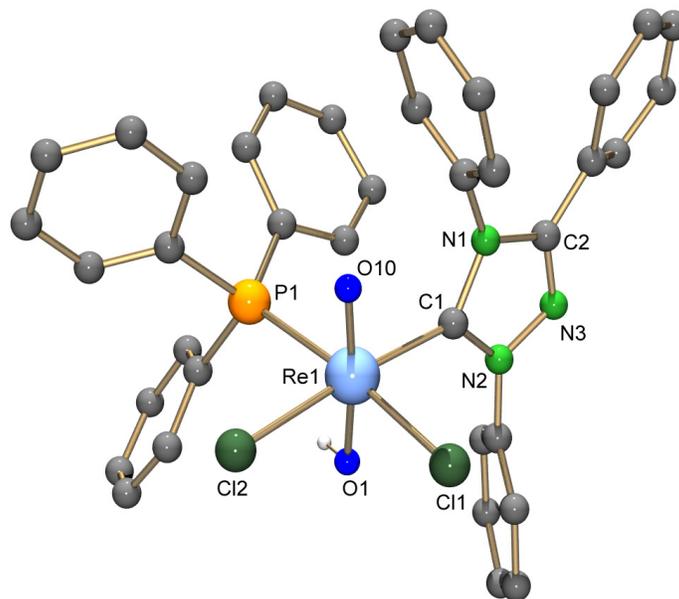
Die physikalischen Eigenschaften von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  ähneln sehr stark denen von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ . Es lässt sich jedoch eine wesentlich bessere Löslichkeit des Hydroxokomplexes in polaren Lösungsmitteln beobachten, was sehr wahrscheinlich an der Labilität des koordinierten Hydroxoliganden liegt. Durch Lösen von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  in MeOH konnte gezeigt werden, dass dieser Ligand leicht gegen Lösungsmittelmoleküle ausgetauscht werden kann, da nach Reduzierung des Lösungsmittelvolumens  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  aus dieser Lösung auskristallisiert.

Das Infrarotspektrum von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}})]$  zeigt die Re=O-Valenzschwingung bei  $972\text{ cm}^{-1}$  und unterscheidet sich damit nur geringfügig vom  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  ( $976\text{ cm}^{-1}$ ). Die Valenzschwingung des Hydroxoliganden lässt sich einer Bande bei  $3757\text{ cm}^{-1}$  zuordnen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Komplexes zeigt erwartungsgemäß intensive Signale im Aromatenbereich. Ein Signal für das Wasserstoffatom des Hydroxoliganden lässt sich dagegen nicht finden, was ein Hinweis auf eine leichte Deprotonierung oder einen leichten Austausch des Hydroxoliganden in Lösung ist. Das Signal für das Carben-Kohlenstoffatom des  $\text{HL}^{\text{Ph}}$ -Liganden

lässt sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 192.73 ppm finden. Im Vergleich mit  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  (180.37 ppm) ist dies eine leichte Verschiebung zu tieferem Feld. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}})]$  zeigt analog zu denen von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  und  $[\text{ReOBr}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  zwei Singulets mit sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen (-6.44 und -6.65 ppm). Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}})]$  findet man keinen Molekülpeak, sondern nur ein Signal bei  $m/z = 832$ , das  $[\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}})]^+$  zugeordnet werden kann und ein weiterer Beweis für die Labilität des Hydroxoliganden ist. Das weitere Fragmentierungsmuster lässt eine Abspaltung der beiden Chloroliganden (762  $[\text{ReO}(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}})]^{2+}$ ) bzw. des Phosphanliganden (571  $[\text{ReOCl}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}})]^+$ ) erkennen.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Umkristallisation von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}})]$  aus Nitromethan erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit zwei Molekülen und zwei Lösungsmittelmolekülen in der asymmetrischen Einheit. Eine Fehlordnung der Sauerstoffatome entlang der Oxo-Hydroxo-Achse führt in einem dieser Komplexe zu zwei sehr ähnlichen Rhenium-Sauerstoff-Abständen (1.75(1) und 1.79(1) Å), so dass eine Unterscheidung von Oxo- und Hydroxoliganden schwierig ist. Aus diesem Grund wird bei der Diskussion der Struktur nur auf das nicht fehlgeordnete Molekül eingegangen. Eine Darstellung der Struktur dieses Moleküls ist in Abbildung 3.43 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.23 zusammengestellt. Von den Rhenium-Sauerstoff-Abständen abgesehen, sind alle Bindungslängen im fehlgeordneten Molekül den hier diskutierten sehr ähnlich.

Die Struktur von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  zeigt große Ähnlichkeit mit der von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ . Das Rheniumatom ist verzerrt oktaedrisch von sechs Liganden koordiniert. Der Re-O-Abstand des Oxoliganden (1.681(9) Å) liegt in einem für Rhenium(V)-Oxokomplexe zu erwartenden Bereich. Die Re-C- und Re-P1-Abstände (2.13(2) bzw. 2.507(7) Å) sind fast identisch mit denen in  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$  (2.131(8) und 2.477(2) Å). Auch im Hydroxokomplex wird durch den geringen Unterschied der Re-Cl-Bindungslängen (2.437(5) Å *trans* zum Phosphoratom und 2.477(4) Å *trans* zum Carben-Kohlenstoffatom) deutlich, dass der Carbenligand nur einen geringfügig stärkeren strukturellen *trans*-Einfluss ausübt als Triphenylphosphan.

Abbildung 3.43: Molekularstellung von  $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ .

Bindungslängen [ Å ]

Re1–O10	1.681(9)	Re1–O1	1.90(1)	Re1–C1	2.13(2)
Re–P1	2.507(5)	Re–Cl1	2.437(5)	Re–Cl2	2.477(4)

Bindungswinkel [ ° ]

O10–Re–C1	91.7(6)	O10–Re–P1	87.4(4)
O10–Re–Cl1	95.9(4)	O10–Re–Cl2	90.5(4)
C1–Re–P1	96.4(5)	C1–Re–Cl1	88.4(5)
C1–Re–Cl2	175.4(5)	P1–Re–Cl1	174.1(1)
P1–Re–Cl2	87.8(2)	C11–Re–Cl2	87.3(2)
O10–Re–O1	172.9(5)		

Tabelle 3.23: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in  $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ .

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass auch die Darstellung von Rhenium(V)-Oxokomplexen mit 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden als Ligand möglich ist. Die entstehenden Komplexe sind jedoch wesentlich instabiler als die beschriebenen Nitridoverbindungen. Aus diesem Grund ist eine Synthese der Oxokomplexe nicht nach der unter 3.2.2.1 vorgestellten "Eintopfsynthese" mit 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol bei hohen Temperaturen möglich. Nur bei milden Bedingungen und Einsatz des „freien“ Carbens gelingt die Synthese solcher Komplexe. In den erhaltenen Verbindungen koordiniert jeweils ein Carben in *cis*-Position zu einem Triphenylphosphanliganden an das Metallzentrum. Die *trans*-Positionen zu diesen beiden Liganden werden durch die entsprechenden Halogenoliganden besetzt. Die *trans*-Position zum Oxoliganden kann durch Lösungsmittelmoleküle abgesättigt werden. Die vorgestellten Verbindungen, aber insbesondere das  $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{\text{Ph}})]$ , sind besonders vor dem Hintergrund weiterer Ligandenaustauschreaktionen von besonderem Interesse. Sie besitzen mehrere unterschiedliche für einen Ligandenaustausch geeignete Stellen. Aus diesem Grund könnte ein gezielter und selektiver Austausch der einzelnen Liganden durch geeignete Reaktionspartner möglich sein, was eine große Anpassungsfähigkeit an gewünschte Eigenschaften ermöglicht.

Besonders hervorzuheben sind die Unterschiede der hier vorgestellten Verbindungen im Vergleich zu den in Abschnitt 3.2.1.1 und 3.2.1.3 diskutierten Re(V)-Oxo- und Re(V)-Nitridokomplexen mit Carbenen des Imidazolylden-Typs. Während sich mit den Carbenen des Imidazolylden-Typs Oxorhenium-Komplexe als besonders stabil erwiesen und es nur mit großem Aufwand gelungen ist, die entsprechenden Nitridokomplexe darzustellen, scheint dies bei Verwendung des 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-ylidens eher umgekehrt zu sein.

### 3.2.3 Zytotoxizitätstests

In ersten orientierenden Versuchen wurden die Verbindungen  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{L}^{\text{Me}})_4](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4](\text{PF}_6)$  (s. Abb. 3.44) auf ihre Zytotoxizität gegenüber Krebszellen getestet.

Es handelte sich hierbei um einen Standardtest zur Bestimmung der Zytotoxizität gegenüber der hormonabhängigen Brustkrebszelllinie MCF-7. Bei den Tests wurde für jeweils drei Verdünnungen ( $0.5 \mu\text{M}$ ,  $1 \mu\text{M}$  und  $5 \mu\text{M}$ ) der zeitabhängige Verlauf der Zellproliferation untersucht. Nach fünf verschiedenen Inkubationszeiten (3, 5, 6, 7 und 10 Tagen) wurde das Wachstum der Zellen abgestoppt und die Zellmasse durch Absorptionmessung der mit Kristallviolett angefärbten Kulturen bestimmt. Aus den Proben wurde der Mittelwert und die Standardabweichung der Extinktion für jede Substanz pro Verdünnung und Zeitpunkt bestimmt. Aus diesen Werten lässt sich die relative prozentuale Wachstumshemmung ( $T / C_{\text{corr}}$ ) berechnen.

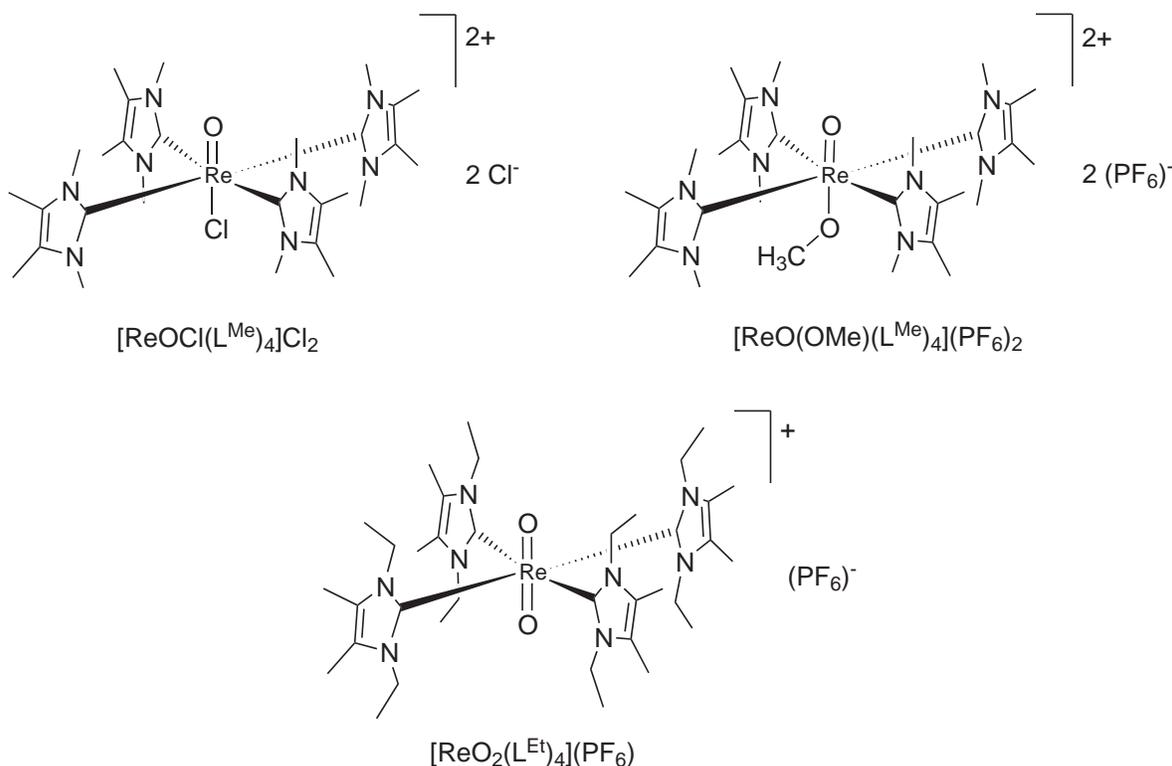


Abbildung 3.44: Auf ihre Zytotoxizität untersuchte Verbindungen.

$$T/C_{corr} = (T^* - C_0)/(C^* - C_0) \times 100$$

T\*: Mittelwert der Extinktion der Substanzverdünnung

C\*: Mittelwert der Extinktion des Lösungsmittelblindwertes

C<sub>0</sub>: Mittelwert der Extinktion zum Zeitpunkt der Substanzzugabe (t<sub>0</sub>)

Dieser erste orientierende Test mit nur drei Vertretern aus der neuen Stoffklasse der stabilen Rheniumkomplexe mit NHC-Liganden erlaubt noch keine differenzierten Aussagen über das medizinische Potenzial der getesteten Verbindungen. Er lässt aber sehr interessante Zusammenhänge und Trends zwischen Struktur und biologischer Wirkung der eingesetzten Verbindungen erkennen.

In Abbildung 3.45 sind die Ergebnisse für die getesteten Verbindungen zusammenfassend dargestellt. Als Referenz für diesen Test wurde das bekannte und gut erforschte cis-Platin verwendet. Wie aus den Graphen ersichtlich ist, besitzen die beiden einfach geladenen Komplexe  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]^+$  und  $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{L}^{\text{Me}})_4]^+$  im Vergleich zum cis-Platin so gut wie keine zytotoxische Wirkung. Vor dem Hintergrund der Entwicklung neuer radiopharmazeutischer Diagnostika ist dies eine positive Eigenschaft, da in diesem Fall ein Eingreifen des Diagnostikums in den Zellmetabolismus unerwünscht ist. Im Gegensatz zu den beiden Monokationen besitzt das zweifach geladene  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  eine außerordentlich hohe Zytotoxizität. Vergleicht man diese mit der des cis-Platin-Standards, dann fällt die hohe Geschwindigkeit auf, mit der  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]^{2+}$  seine zytotoxische Wirkung entfaltet. Schon nach 3 Tagen ist die maximale Wirkung eingetreten. In den folgenden Tagen kommt es durch den Verbrauch des Komplexes wieder zu einer Erholung der Zellpopulation. Cis-Platin entfaltet dagegen erst nach 6 Tagen seine volle Wirkung. Diese Eigenschaft macht die Dioxoverbindung für die Entwicklung von Therapeutika interessant, besonders, da sie die Möglichkeit der Kombination von Chemo- und Radioimmuntherapie in nur einer Verbindung ermöglichen könnte.

Wie eingangs erwähnt, handelt es sich hierbei um erste orientierende Versuche, deren Ergebnisse noch keine pharmazeutische Aussagekraft besitzen, da vor allem das Verhalten gegenüber gesunden Zellen noch nicht untersucht werden konnte. Sie zeigen aber einen sehr interessanten Zusammenhang auf. Durch die Wahl des NHC-Liganden kann, wie in dieser Arbeit ausführlich diskutiert wurde, die Zusammensetzung und

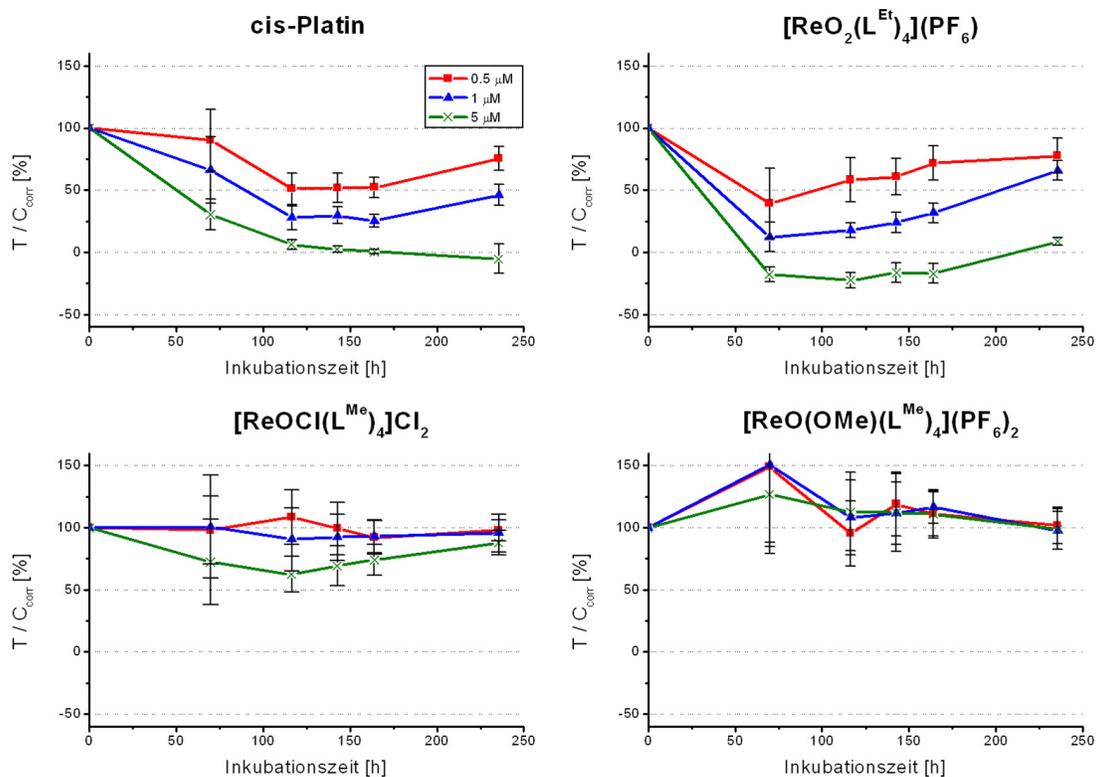


Abbildung 3.45: Ergebnisse der Zytotoxizitätstests von  $[\text{ReO}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{ReOCl}(\text{L}^{\text{Me}})_4]\text{Cl}_2$  und  $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{L}^{\text{Me}})_4](\text{PF}_6)_2$ .

Ladung des entstehenden Zielkomplexes beeinflusst und kontrolliert werden. Vor allem die Ladung des Komplexes scheint einen großen Einfluss auf die biologische Wirkung der Verbindungen zu haben. Auf diesem Weg könnte es möglich werden, die biologische Wirkung der Re-Verbindungen, durch entsprechendes Ligandendesign, relativ fein auf die gewünschten Eigenschaften „einzustellen“.

