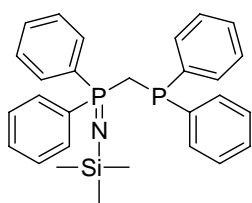


# Kapitel 2

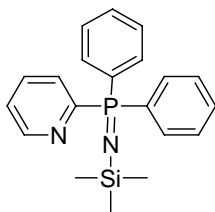
## Ergebnisse und Diskussion

In den letzten Jahren wurde die Koordinationschemie von Technetium und Rhenium vorwiegend mit Blick auf ihr Potenzial für die Nuklearmedizin entwickelt. Neben anderen Stoffklassen erlangten dabei Verbindungen mit Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen eine große Bedeutung in der Nuklearmedizin. So werden zum Beispiel Nitridotechnetium(V)-Komplexe mit Dithiocarbamat-Liganden für die Diagnostik der cerebralen Durchblutung und die Myocardszintigraphie getestet [1, 2]. Andere Versuche wurden mit der so genannten HYNIC-Einheit (6-Hydrazinonicotinsäure) [1, 2, 4] und mit Aryl- und Alkylimido-Einheiten durchgeführt [4].

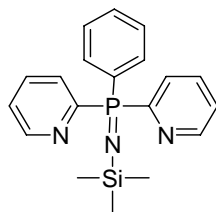
In dieser Arbeit werden neuartige Phosphanimin-Komplexe des Technetiums und Rheniums vorgestellt. Um die Stabilität dieser Verbindungen zu erhöhen, wurde eine zusätzliche Donorfunktion in die Phosphanimate eingeführt. Dazu wurden Ligandsysteme synthetisiert, die neben einem trimethylsilylierten Phosphaniminat über eine Phosphan- ( $\text{Me}_3\text{SiNP}(\text{Ph}_2)\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) bzw. über Pyridin-Einheiten ( $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2\text{Py}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$  und  $\text{Me}_3\text{SiNPPPy}_3$ ) verfügen. Bei ersten Untersuchungen der Reaktionen von  $\text{Me}_3\text{SiNP}(\text{Ph}_2)\text{CH}_2\text{PPh}_2$  mit Oxo- und Nitridokomplexen des Technetiums und des Rheniums konnten Nitridokomplexe mit koordinierten Phosphaniminliganden isoliert werden [5]. Bei geeigneter Reaktionsführung konnte auch ein Oxorheniumkomplex mit koordiniertem Phosphaniminat erhalten werden.



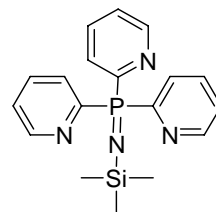
**Me<sub>3</sub>SiNP(Ph<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>**



**Me<sub>3</sub>SiNPPh<sub>2</sub>Py**

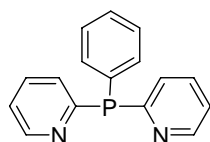


**Me<sub>3</sub>SiNPPPhPy<sub>2</sub>**

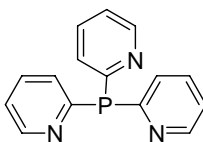


**Me<sub>3</sub>SiNPPy<sub>3</sub>**

Me<sub>3</sub>SiNPPh<sub>2</sub>Py und Me<sub>3</sub>SiNPPPhPy<sub>2</sub> reagieren ebenfalls mit [MX<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexen unter Bildung von Phosphaniminkomplexen guter Stabilität. Die Ergebnisse aus den Reaktionen von Oxo- und Carbonylkomplexen des Rheniums mit trimethylsilylierten 2-Pyridylphosphaniminaten legen eine Einbeziehung der Reaktionen mit den verwandten 2-Pyridylphosphanen (**PPhPy<sub>2</sub>** und **PPy<sub>3</sub>**) in die Untersuchungen nahe. Auf diese Weise konnte ein Einblick in den Verlauf dieser Reaktionen erhalten werden.



**PPhPy<sub>2</sub>**

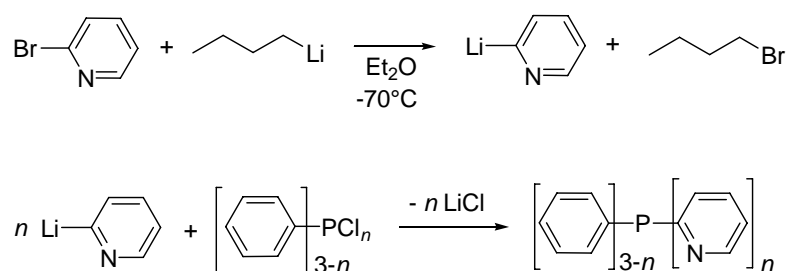


**PPy<sub>3</sub>**

Im ersten Teil dieser Diskussion werden die erhaltenen 2-Pyridylphosphan Komplexe von Rhenium und Technetium behandelt. Die Phosphaniminkomplexe werden in dem zweiten Teil diskutiert. Zum Schluss werden Reaktionen mit 2-Pyridylphosphaniminaten beschrieben, die unter Hydrolyse und/oder P-C-Bindungsspaltung verlaufen.

## 2.1 Synthese der 2-Pyridylphosphane

Erstmals wurde 1944 von W. C. Davies und F. G. Mann [6] über die Synthese von Pyridylphosphanen berichtet. Sie erhielten Tris-2-pyridylphosphan (PPy<sub>3</sub>) aus einer Reaktion von 2-Pyridylmagnesiumbromid mit PCl<sub>3</sub>. Dieser Syntheseweg wurde auf die Herstellung von PPh<sub>2</sub>Py und PPhPy<sub>2</sub> übertragen [7]. Weitere Modifikationen und neue Synthesewege ergeben verbesserte Ausbeuten [8]. Heutzutage ist einer der am häufigsten verwendeten Darstellungswege der von Kurtev et al. [9]. Dabei wird 2-Pyridyllithium mit dem entsprechenden Phosphanchlorid umgesetzt (s. Abbildung 2.1).



**Abbildung 2.1:** Syntheschema für 2-Pyridylphosphane ( $n = 1-3$ ).

In dieser Eintopftreaktion kann durch eine unerwünschte Nebenreaktion, der Wurtz-Kopplung, 2,2'-Bipyridin entstehen, das durch Hochvakuumdestillation oder Umkristallisation abgetrennt werden kann. Durch die Wahl der richtigen Reaktionstemperatur (zwischen -65 und -100°C) kann die Bildung von Nebenprodukten jedoch weitgehend vermieden werden [8].

In dieser Arbeit erfolgte die Synthese von PPhPy<sub>2</sub> und PPy<sub>3</sub> durch kleine Modifikationen der oben genannten Vorschrift. Zu einer auf -70°C gekühlten n-Butyllithium-Lösung wurde unter Schutzgasatmosphäre langsam eine äquivalente Menge 2-Brompyridin in abs. Et<sub>2</sub>O getropft. Die Lösung verfärbt sich dabei von gelb nach rotbraun. Es ist bei dieser Reaktion sehr wichtig, bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten. Damit wird die Bildung des 2-Pyridyllithiums bevorzugt und die Bildung von Nebenprodukten (wie z. B. Bis-2-pyridylbutylphosphan oder Bipy) vermieden. Nach vier-

stündigem Rühren wurde tropfenweise eine Lösung des entsprechenden Phosphorchlorids in abs. Et<sub>2</sub>O zugegeben. Um die gebildete zähe Suspension zu lösen, wurde weiterer Et<sub>2</sub>O beigemischt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 2 h bei -70°C gerührt und danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Trotz der Kontrolle der Temperatur können kleine Mengen von Nebenprodukten und nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen auftreten. Von ihnen wird das gebildete 2-Pyridylphosphan durch Extraktion mit entgaster Schwefelsäure (2 m) abgetrennt. Hierbei werden alle Pyridylsubstituenten protoniert und das resultierende Kation ist in Wasser löslich. Der pH-Wert der wässrigen Lösung wird mit gesättigter NaOH-Lösung ins Basische verschoben. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser und Petrolether gewaschen. Um reines Produkt zu erhalten, muss das Pulver zweimal aus Aceton/Petrolether zur Abtrennung von Bipy umkristallisiert werden. Die vollständige Entfernung von Bipyridin ist unbedingt nötig, um Nebenreaktionen bei der Komplexbildung zu vermeiden. Bei einer Reaktion nicht aufgereinigten Phosphans mit (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>] wurden zum Beispiel Kristalle des Komplexes [ReOCl<sub>3</sub>(2-Bipy-N,N')] isoliert.

Die Verwendung des preisgünstigeren 2-Chlorpyridin führt zur Verunreinigung der Produkte mit großen Mengen an Nebenprodukten und reduziert die Ausbeute gegenüber der Reaktion mit 2-Brompyridin drastisch.

2-Pyridylphosphane sind farblose Pulver und lassen sich durch <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie gut charakterisieren (s. Tabelle 2.1).

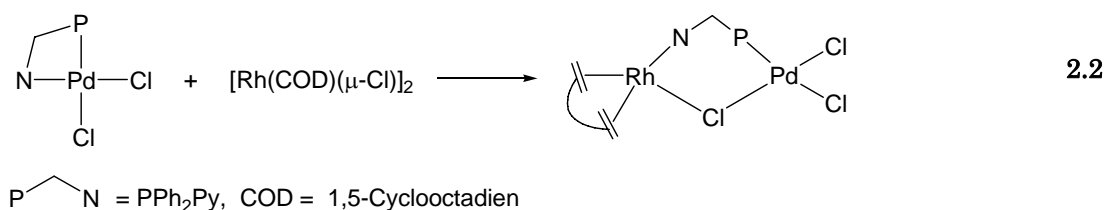
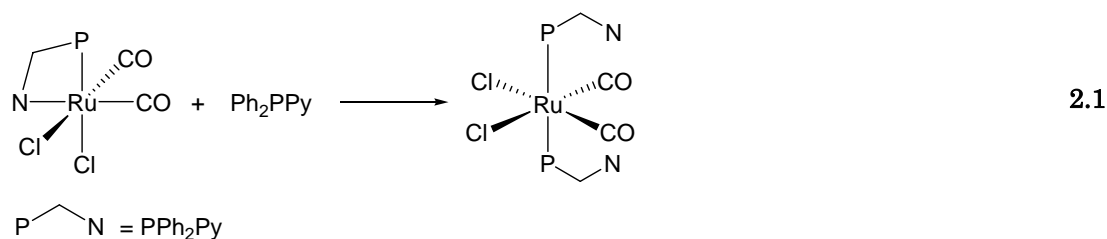
**Tabelle 2.1:** <sup>1</sup>H und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Daten von 2-Pyridylphosphanen in CDCl<sub>3</sub> (Chemische Verschiebung relativ zu TMS bzw. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Phosphan	<sup>1</sup> H δ(ppm)		<sup>31</sup> P { <sup>1</sup> H} δ(ppm)
	<i>m</i> , andere Aromaten	<i>m</i> , H <sup>6</sup> , Py	
PPh <sub>2</sub> Py	7.34	8.73	- 3.52
PPhPy <sub>2</sub>	7.39	8.71	- 2.05
PPy <sub>3</sub>	7.41	8.70	- 0.17

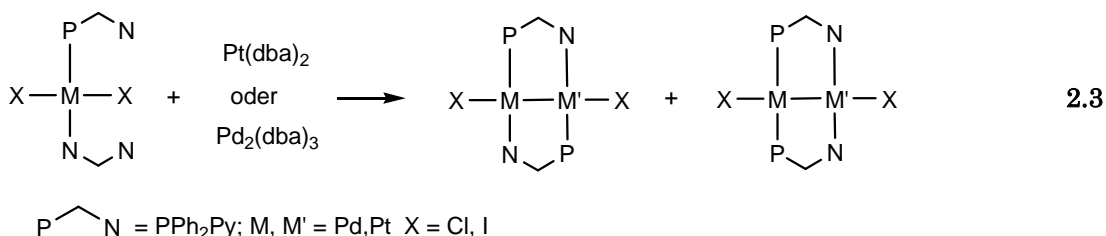
## 2.2 Komplexe mit 2-Pyridylphosphanen

2-Pyridylphosphane enthalten sowohl harte als auch weiche Donoratome [8, 10, 11]. Damit wird die Koordination an Metallionen in verschiedenen Oxidationsstufen möglich. Außerdem ermöglicht der enge Biss der Liganden die Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen in homo- oder heterobinuklearen Komplexen, in denen 2-Pyridylphosphan als Brückenligand fungiert. Deshalb sind 2-Pyridylphosphane, insbesondere  $\text{PPh}_2\text{Py}$  [10], seit vielen Jahren von großer Bedeutung in der Katalyse. In solchen Systemen können die Phosphane durch Protonierung in eine wasserlösliche Form überführt werden, der Katalysator kann damit zurückgewonnen werden [9, 12]. Derzeit wird der Zugang zu supramolekularen Einheiten oder Polymeren aus zwei oder mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen mit Pyridylphosphanen untersucht [13].

Mit Phosphor als  $\pi$ -Akzeptor und einem oder mehreren Stickstoffatomen, die als  $\sigma$ -Donoren fungieren können, sind 2-Pyridylphosphane in der Lage, auf verschiedene Weise an Metallionen zu koordinieren. Die Koordinationsweise hängt dabei maßgeblich von der Oxidationsstufe des Metalls ab. Die Koordinationschemie von  $\text{PPh}_2\text{Py}$  ist ausführlich untersucht worden [10].  $\text{PPh}_2\text{Py}$  kann als einzähniger oder zweizähniger Ligand koordinieren. Als einzähniger Ligand koordiniert das Phosphan nur über Phosphor, da das Stickstoffatom ein schwächerer  $\pi$ -Akzeptor ist. Ein häufiger Syntheseweg für solche Komplexe ist der Ligandenaustausch, wobei Liganden wie Carbonyl, RNC, PhCN oder Olefine gegen  $\text{PPh}_2\text{Py}$  ausgetauscht werden [10]. Solche Ligandenaustauschreaktionen wurden bevorzugt bei Fe, Cr, Mo, Re, Rh, Co, Au, Pd und Pt-Komplexen mit den Metallen in niedrigen formalen Oxidationsstufen untersucht. Der viergliedrige Ring in den Chelatkomplexen ist relativ instabil, so dass bei der Umsetzung mit einem zusätzlichen Äquivalent  $\text{PPh}_2\text{Py}$  ein von zwei Phosphoratomen koordinierter Komplex oder nach Zugabe eines weiteren Metallfragmentes ein binuklearer Komplex entsteht (s. die Beispiele im Gl. 2.1 bzw. Gl. 2.2) [10]. Manchmal lassen sich derartige Chelatkomplexe durch Erweiterung des Chelattrings auf fünf Atome, zum Beispiel durch Oxidation zum Phosphanoxid, stabilisieren [14]. Homo- und heterobinukleare Komplexe von Übergangsmetallen in niedrigen formalen Oxidationsstufen wurden häufig durch die oxidative Addition eines durch Phosphor koordinierten Halo-



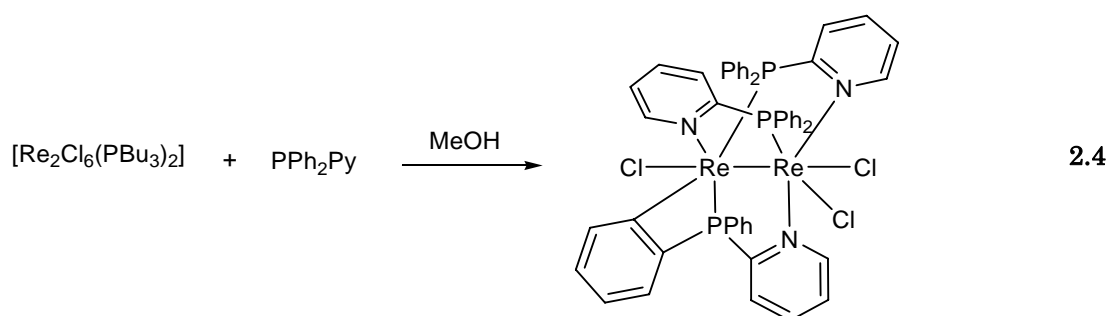
genidkomplexes an ein anderes Metallzentrum synthetisiert [10]. Dabei ist die Ausbildung von Metall-Metall-Mehrfachbindungen sehr typisch, Gleichung 2.3.



Obwohl Reaktionen mit  $\text{PPh}_2\text{Py}_2$  und  $\text{PPy}_3$  weniger gut als die mit  $\text{PPh}_2\text{Py}$  untersucht worden sind, gibt es von ihnen einige wenige Beispiele, die zeigen, wie komplex ihre Koordinationschemie sein kann. Sie können prinzipiell als tripodale Liganden, aber auch einzähnig (über P), zweizähnig (als P,N-Chelat oder Brücke; N,N'-Chelat) oder dreizähnig (P,N,N'-Brücke) koordinieren. Solche Komplexe sind bei niedervalenten Metallionen wie  $\text{Co}^{\text{II}}$  [15],  $\text{Rh}^{\text{I,II}}$  [16, 17],  $\text{Ir}^0$  [11],  $\text{Mo}^{0,\text{I,II}}$  [17, 18],  $\text{Ru}^{\text{I,II}}$  [9],  $\text{Os}^0$  [19], Pd [12] und Metallen der Gruppe 11 [20] bekannt.  $\text{PPh}_2\text{Py}_2$  und  $\text{PPy}_3$  bilden neben homobinuklearen [12, 13] auch heterobinukleare Komplexe mit weichen Metallionen. Dabei koordinieren sie entweder zweizähnig (P,N) [12, 17, 19] oder dreizähnig (P,N,N') [21-23].

Obwohl eine  $\eta^3$ -N,N',N''-Koordination nicht günstig ist, wurden einige wenige Verbindungen, sogenannte Sandwich- oder Halbsandwich-Komplexe der Zusammensetzung  $[M(\text{PPy}_3\text{-N,N',N''})_2]^{2+}$  ( $M = \text{Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Cu, Zn}$ ) bzw.  $[M(\text{CO})_n(\text{NO})_{3-n}(\text{PPy}_3\text{-N,N',N''})]^{(3-n)+}$  ( $M = \text{Mo, Cr, W}$ ) synthetisiert [24-26]. Hierzu gehört auch der Komplex  $[\text{W}(\text{CO})(\text{NO})_2(\text{PPy}_3\text{-N,N',N''})]^{2+}$ , der als Katalysator für Friedel-Crafts- [27] und Diels-Alder- [28, 29] Reaktionen erprobt wurde.

Es gibt wenige Beispiele von Technetium- und Rheniumkomplexen mit 2-Pyridylphosphanen. Homobinukleare Komplexe von Rhenium wurden erstmals 1983 synthetisiert, wobei auch die erste Orthometallierung eines Komplexes mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen (s. Gl. 2.4) beobachtet wurde [30]. Hierbei wurden drei



$\text{PPh}_2\text{Py}$ -Liganden als Brückenliganden koordiniert. Eine Reihe von bimetallicen Komplexen von Re mit  $\text{PPh}_2\text{Py}$  konnten weiterhin hergestellt werden [31-34]. 1990 wurde der erste mononukleare Rheniumkomplex mit 2-Pyridylphosphanen publiziert [35].  $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{PPy}_3\text{-N,N'})]$  wurde durch Umsetzung von  $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$  mit  $\text{PPy}_3$  gewonnen und war damit das einzige bekannte Beispiel, das ein 2-Pyridylphosphan mit mehr als einem Pyridylsubstituenten enthält.

Die Koordinationschemie von Re- und Tc-Komplexen in niedrigen Oxidationsstufen mit  $\text{PPh}_2\text{Py}$  ist sehr ähnlich. Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{MX}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{Py-P})_2]$  und  $[\text{MX}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{Py-P})]^-$  ( $M = \text{Tc, Re; X = Cl, Br}$ ) wurden aus  $[\text{MX}_3(\text{CO})_3]^{2-}$ -Komplexen synthetisiert [14]. Die Nitrosylkomplexe  $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4]$  und  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$  werden bei der Umsetzung von  $\text{PPh}_2\text{Py}$  zu  $[\text{TcCl}_2(\text{NO})(\text{PyPPh}_2\text{-P,N})(\text{PPh}_2\text{Py})]$  beziehungsweise  $[\text{ReCl}_2(\text{NO})(\text{PyPPh}_2\text{-P,N})(\text{PPh}_3)]$  reduziert [36, 37]. Bei hohen formalen Oxidationsstufen der Metalle treten

jedoch deutliche Unterschiede zwischen Technetium und Rhenium auf [14]. Die Reaktion von  $[\text{TcNCl}_4]^-$  mit einem Überschuss von  $\text{PPh}_2\text{Py}$  führt zu  $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_2\text{Py-P})_2]$ , während mit  $[\text{ReNCl}_4]^-$  kein Komplex isoliert werden kann. Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von  $[\text{ReOCl}_4]^-$  mit  $\text{PPh}_2\text{Py}$  unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu Komplexen der Zusammensetzung  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_2\text{Py-P,N})]$ ,  $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$ ,  $[\text{ReCl}_3(\text{OH})(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$  oder  $[\text{ReCl}_4(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$ . Es wurde dagegen kein Produkt aus Reaktionen von  $[\text{TcOCl}_4]^-$  mit  $\text{PPh}_2\text{Py}$  isoliert. Das liegt daran, dass Technetium leichter reduziert wird als Rhenium. Wenn Pertechetat mit  $\text{PPh}_2\text{Py}$  durch Zugabe von  $\text{HCl}$  umgesetzt wird, kommt es zur Reduktion bis zur Oxidationsstufe „+3“ und es konnte  $[\text{TcCl}_3(\text{Ph}_2\text{PyP-P,N})(\text{Ph}_2\text{PyP-P})]$  und  $[\text{TcCl}_2(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})_2](\text{PF}_6)$  isoliert werden [38].

Ähnliche Tendenzen wurden auch mit  $\text{PPhPy}_2$  und  $\text{PPy}_3$  nachgewiesen. Carbonylkomplexe von  $\text{Re(I)}$  und  $\text{Tc(I)}$  konnten durch analoge Reaktionsmuster erhalten werden, während in hohen Oxidationsstufen bislang nur Rheniumkomplexe isoliert wurden. Es ist offensichtlich, dass das  $\text{PPy}_3$  eine hohe Tendenz besitzt, Polymere zu bilden und es dadurch immer schwerer wird, definierte Produkte zu isolieren.

### 2.2.1 Carbonylkomplexe

Die Koordinationschemie von Technetium- und Rheniumcarbonylkomplexen ist, unter anderem wegen ihrer großen Bedeutung in der Nuklearmedizin, intensiv untersucht worden. Einige Carbonylkomplexe des Rheniums finden wegen ihrer physikalischen Eigenschaften und als Ausgangsmaterialien für supramolekulare Einheiten Interesse.

$[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ ,  $[\text{ReX}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{ReX}_3(\text{CO})_3]^{2-}$  und  $[\text{Re}(\text{solv})_3(\text{CO})_3]^+$  stehen als Ausgangsverbindungen für die Synthese verschiedener Carbonylkomplexe zur Verfügung. Die letzten drei werden aus  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  durch Oxidation mit Halogenen und eventuellen Austausch der Halogenidliganden gegen koordinierendes Lösungsmittel ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DMSO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{THF}$  usw.) erhalten. Aus Strahlenschutzgründen ist eine Hochdruck-



synthese von Technetiumcarbonylen nicht vorteilhaft. Alberto et al. [39, 40] entwickelten deshalb eine Normaldrucksynthese von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{TcCl}_3(\text{CO})_3]$ .

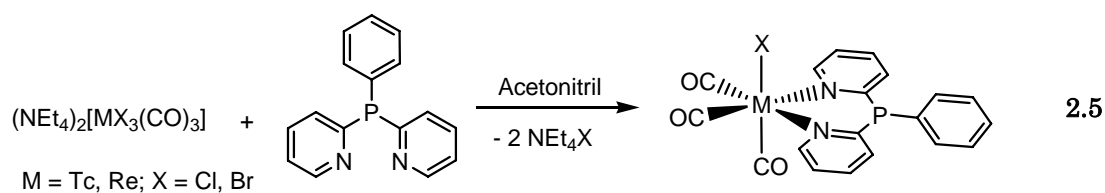
Die  $\{\text{M}(\text{CO})_3\}^+$ -Einheit ist sehr inert und bildet somit die Basis für viele Komplexe. Ein-, zwei- und dreizählige Ligandsysteme, entweder mit N-Heterocyclen (wie Imidazolen, Pyridinen und Pyrazolen), Aminen, Carbonsäuren, Thioethern, Thiolen, Phosphanen oder eine Kombination aus diesen eignen sich zur Komplexbildung.

Zwei *cis*-Carbonylliganden von  $[\text{ReX}(\text{CO})_5]$  werden durch ein- oder zweizählige  $\sigma$ -Donor-Liganden (e.g. Py, Bipy, Phen) ausgetauscht. Es ist manchmal notwendig, das Halogenid mit einem löslichen Silbersalz zu entfernen, um einen weiteren Liganden bzw. ein weiteres Donoratom (bei tripodalen Liganden) zu koordinieren. Bei manchen Reaktionen können auch die entsprechenden Lösungsmittelkomplexe als Ausgangsverbindungen dienen. In diesem Fall ist eine Reaktionsführung bei milden Bedingungen möglich [41]. Komplexe der Zusammensetzung *fac*- $[\text{ReXL}_2(\text{CO})_3]$  und *fac*- $[\text{Re}(\text{L}')\text{L}_2(\text{CO})_3]$  mit L = N,N-Liganden wie Diimininen zeigen interessante photochemische und elektrochemische Eigenschaften.

Moleküle mit der  $\{\text{M}(\text{CO})_3\}^+$ -Einheit sind von Interesse für nuklearmedizinische Anwendungen. Sie sind besonders geeignet, da sie als kleine und kompakte Moleküle die biologischen Eigenschaften von markierten Makromolekülen nur wenig verändern. Für die medizinische Anwendung wurde eine Synthese für  $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{OH}_2)_3]^+$  mit  $\text{K}_2[\text{H}_3\text{BCO}_2]$  als Reduktionsmittel und CO-Quelle entwickelt [42]. Im Zusammenhang mit der radiopharmazeutischen Anwendung sollen Liganden hohe Komplexbildungstendenzen zeigen, aber auch kinetische Inertheit der Komplexe erzeugen. Das legt eine Kombination von aromatischen und aliphatischen Aminverbindungen mit Carbonsäuren nahe [43, 44].

#### 2.2.1.1 Komplexe mit Bis-2-pyridyl(phenyl)phosphan

Umsetzungen von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{MX}_3(\text{CO})_3]$  (M = Tc, Re; X = Cl, Br) mit einem Äquivalent PPhPy<sub>2</sub> in Acetonitril bei Raumtemperatur führen zur Bildung der neutralen Carbonylkomplexe  $[\text{MX}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhP-N,N}')] ]$  (s. Gl. 2.5). Aus den Reaktionslösungen fällt zunächst  $(\text{NEt}_4)\text{X}$  aus. Der Niederschlag kann durch Filtration oder Dekantieren



abgetrennt werden.  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhP-N,N}')] ]$  kristallisiert in Form gelber, luft- und hydrolysestabiler Kristalle aus Xylol.  $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhP-N,N}')] ]$  kristallisiert als farblose Nadeln direkt aus der Mutterlösung. Die Kristalle sind luft- und hydrolysestabil. Sie sind in organischen Lösungsmitteln schlecht löslich. Die Infrarotspektren zeigen zwei starke Banden bei  $2021$  und  $1909 \text{ cm}^{-1}$  für den Rheniumkomplex und  $2033$  und  $1925 \text{ cm}^{-1}$  für den Technetiumkomplex. Sie können den  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Schwingungen der *fac*-koordinierten Carbonylliganden zugeordnet werden. Das  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $-990.06 \text{ ppm}$ , das im Vergleich mit der Resonanz der Ausgangsverbindung ( $-868.16 \text{ ppm}$ ) nach höherem Feld verschoben ist. Es liegt im Bereich der  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Signale der Verbindungen *mer*- $[\text{TcBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2)]$  und *fac*- $[\text{TcBr}(\text{CO})_3(\text{Bipy})]$  [45]. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von  $1.04 \text{ ppm}$  bzw.  $-2.24 \text{ ppm}$  sprechen für ein nichtkoordiniertes Phosphoratom (das Signal für ein koordiniertes Phosphoratom sollte zu tieferem Feld verschoben sein [18]). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen klare  $\text{H}^6$ -Signale bei  $9.52 \text{ ppm}$  für den Rheniumkomplex und  $9.36 \text{ ppm}$  für den Technetiumkomplex. Diese können dem koordinierten Pyridin-Substituenten zugeordnet werden. Die dem Stickstoffatom benachbarten  $^6\text{H}$ -Protonen sind im Vergleich zu normalen aromatischen Protonen zu tieferem Feld verschoben. Für unkoordinierte Phosphane ( $\text{PPh}_{3-n}\text{Py}_n$ ) werden solche Signale in  $\text{CDCl}_3$  als Multiplett [46] im Bereich von  $8.60$  bis  $8.75 \text{ ppm}$  [24, 47] beobachtet. Die Koordination des Stickstoffatoms der Pyridinringe verschiebt dieses Signal zu  $9$ - $10 \text{ ppm}$  [18, 24, 48]. Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum ist der Molpeak  $[\text{M}^+]$  des Rheniumkomplexes mit geringer Intensität bei  $m/z = 614$  sichtbar. Die Fragmentierung verläuft schrittweise durch Abspaltung des Bromliganden,  $m/z = 535$  ( $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{PPhPy}_2]^+$ ), und der Carbonylliganden,  $m/z = 451$  ( $[\text{RePPhPy}_2]^+$ ).

Beide Verbindungen wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Strukturaufklärungen der isotypen Komplexe  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{Ph-N,N}')] ]$  und  $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{Ph-N,N}')] ]$  zeigen leicht verzerrte Oktaeder für die Koordinationsumgebung der Metalle. Die Carbonylliganden koordinieren dabei *facial*. Das 2-Pyridyl-

phosphan koordiniert durch die beiden Stickstoffatome der Pyridinringe unter Bildung eines sechsgliedrigen Chelat-Ringes. Ein Halogenid besetzt die sechste Position. Eine Darstellung der neutralen Komplexe ist in Abbildung 2.2 bzw. Abbildung 2.3

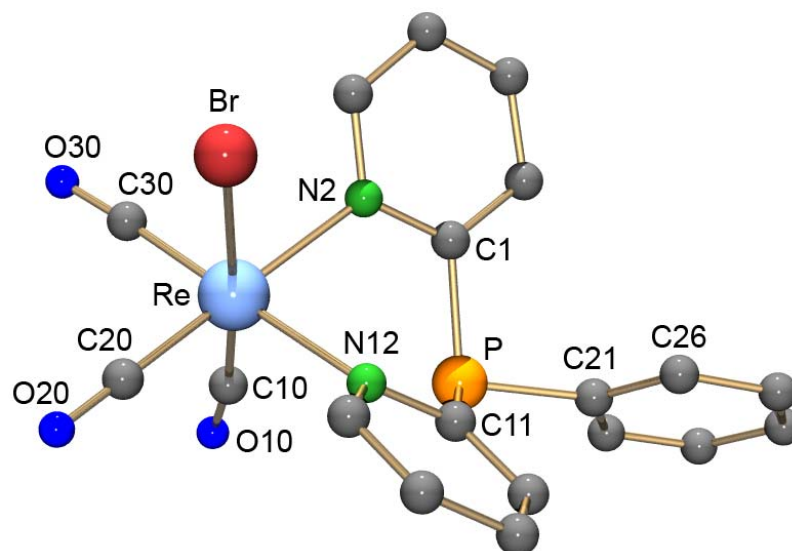


Abbildung 2.2: Molekularstellung von  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhP-N,N}')] \cdot [49]$

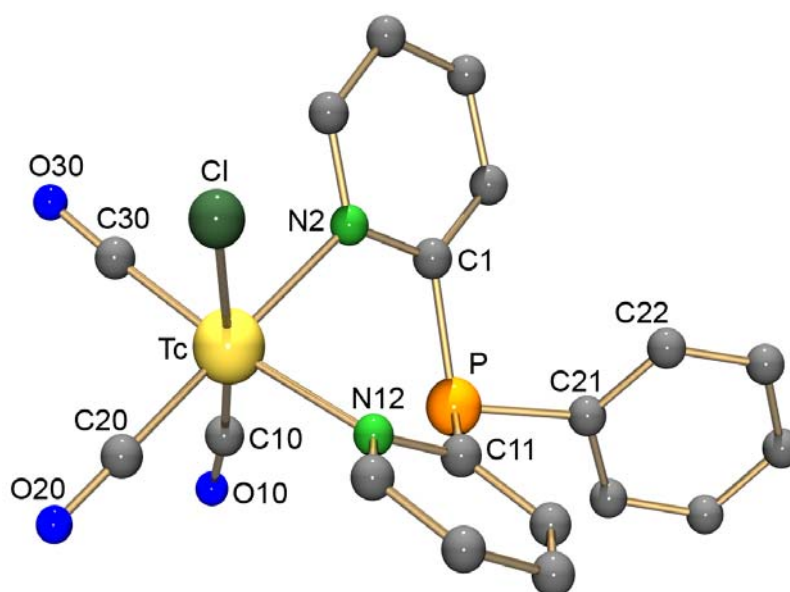


Abbildung 2.3: Molekularstellung von  $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhP-N,N}')] \cdot [49]$

gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel beider Komplexe sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Der Durchschnittswert der Bindungslängen M-N, M-C und M-X ist denen in strukturell verwandten Komplexen ähnlich [14, 50-53]. Die Abweichungen der Bindungswinkel von denen eines idealen Oktaeders werden im Prinzip durch den kleinen Bisswinkel des Chelatliganden erzeugt.

**Tabelle 2.2:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [ReBr(CO)<sub>3</sub>(Py<sub>2</sub>PhP-N,N')] und [TcCl(CO)<sub>3</sub>(Py<sub>2</sub>PhP-N,N')].

	[ReBr(CO) <sub>3</sub> (Py <sub>2</sub> PhP-N,N')]	[TcCl(CO) <sub>3</sub> (Py <sub>2</sub> PhP-N,N')]
M-C10	1.90(1)	1.904(4)
M-C20	1.91(1)	1.909(4)
M-C30	1.91(1)	1.906(4)
M-N2	2.205(8)	2.218(3)
M-N12	2.223(9)	2.202(3)
M-X	2.635(1)	2.499(1)
C30-M-C20	89.1(5)	89.1(2)
C30-M-N2	95.4(4)	91.8(1)
C20-M-N12	91.6(4)	95.4(1)
N2-M-N12	83.9(3)	83.7(1)
C10-M-X	175.6(4)	175.0(1)

### 2.2.1.2 Komplexe mit Tris-2-pyridylphosphan

Die Reaktion von (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[TcCl<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>] mit einem Äquivalent PPy<sub>3</sub> in THF bei Raumtemperatur führt zu dem Komplex [TcCl(CO)<sub>3</sub>(Py<sub>3</sub>P-N,N')]. Er kann aus der Mutterlösung in Form farbloser Nadeln isoliert werden. Die luft- und feuchtigkeitsstabile Verbindung ist unlöslich in MeOH, aber leicht löslich in THF, Acetonitril oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Wie in den Carbonylkomplexen [MX(CO)<sub>3</sub>(Py<sub>2</sub>PhP-N,N')] (M = Tc, Re; X =

Cl, Br) zeigt das IR-Spektrum eine starke Bande bei  $2032\text{ cm}^{-1}$ , die zweite Absorption ist dagegen in zwei Banden bei  $1948$  und  $1882\text{ cm}^{-1}$  aufgespalten. Sie sind den  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Schwingungen der *fac*-koordinierten Carbonylliganden zuzuordnen. Das  $^{99}\text{Tc}$ -NMR-Signal ist im Vergleich zu  $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhP-N,N}')] ]$  um  $1.64\text{ ppm}$  zu tieferem Feld ( $-988.42\text{ ppm}$ ) verschoben. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die  $\text{H}^6$ -Signale bei  $9.36$  und  $8.99\text{ ppm}$  im Verhältnis  $2:1$ . Das zeigt, dass das Phosphan zweizählig koordiniert ist.

$[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Py}_3\text{P-N,N}')] ]$  kristallisiert als racemischer Zwilling in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$  mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Der Flack-Parameter liegt bei  $0.56(5)$ . Alle Versuche, die Struktur in der entsprechenden zentrosymmetrischen Raumgruppe  $\text{Pnma}$  zu verfeinern, führten nicht zum Erfolg. Es gibt nur kleine Unterschiede in den Tc-C-Bindungslängen zwischen beiden Molekülen, die mit Packungseffekten erklärt werden können. Die Strukturaufklärung zeigt ein leicht verzerrtes Oktaeder, in dem die Carbonylliganden *facial* koordiniert sind (s. Abbildung 2.4). Wie bei  $\text{PPhPy}_2$  koordiniert  $\text{PPy}_3$  durch die Stickstoffatome zweier Pyridin-Substituenten. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Die Struktur ist isotyp mit den Komplexen  $[\text{MX}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhP-N,N}')] ]$  ( $\text{M} = \text{Tc, Re}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ). Die Position des Stickstoffatoms

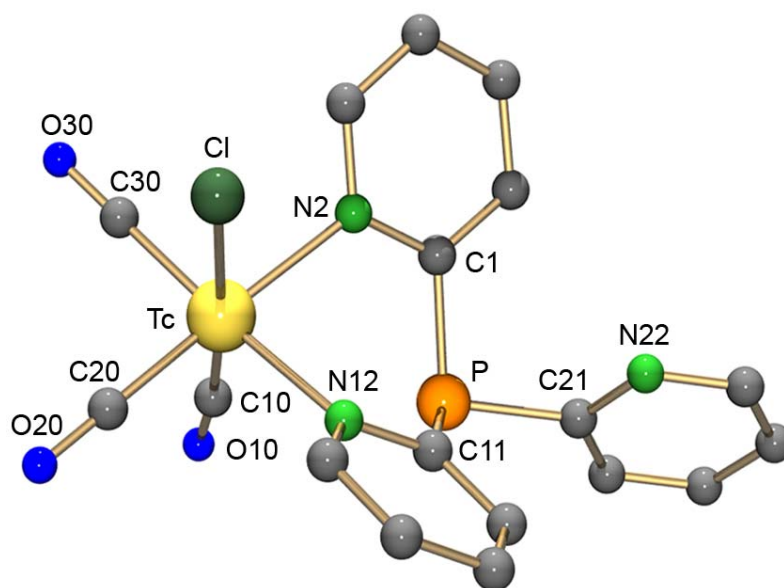


Abbildung 2.4: Moleküldarstellung von  $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Py}_3\text{P-N,N}')] ]$ . [49]

im nicht koordinierten Pyridinring wurde durch die Zuordnung der Elektronendichte für die Wasserstoffatome vorgenommen. Wasserstoffbrücken, die eine solche Unterscheidung von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen erleichtern würden, treten im vorliegenden Fall nicht auf.

Es wurde keine tripodale Koordination von PPhPy<sub>2</sub> oder PPy<sub>3</sub> bei Umsetzungen mit [MX<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexen (M = Tc, Re; X = Cl, Br) beobachtet. Eine derartige Koordination findet in der Regel statt, wenn entweder die Ausgangsverbindungen koordinierende Lösungsmittelmoleküle wie THF, DMSO oder CH<sub>3</sub>CN als Ko-Ligand haben oder das verbleibende Halogenid mittels eines Silbersalzes abgespalten wird. Bei der Reaktion [Re(CO)<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>) mit PPy<sub>3</sub> bildet sich jedoch der Komplex [Re(CO)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)(PPy<sub>3</sub>-N,N')]. [Re(CO)<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> entsteht bei der Reaktion von (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[ReBr<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>] mit drei Äquivalenten AgNO<sub>3</sub> in einem THF/Wasser-Gemisch. Das AgBr wurde abfiltriert und die Mutterlösung im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Unter Argon wurde das erhaltene Öl in THF gelöst und mit einem Äquivalent PPy<sub>3</sub> umgesetzt. Sofort fiel eine große Menge von [Re(CO)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)(PPy<sub>3</sub>-N,N)] als weißer

**Tabelle 2.3:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [TcCl(CO)<sub>3</sub>(Py<sub>3</sub>P-N,N')].

<b>Molekül 1</b>		<b>Molekül 2</b>	
Tc1-C10	1.886(8)	Tc2-C40	1.922(9)
Tc1-C20	1.915(7)	Tc2-C50	1.904(7)
Tc1-C30	1.933(6)	Tc2-C60	1.916(8)
Tc1-N2	2.215(5)	Tc2-N32	2.196(6)
Tc1-N12	2.204(5)	Tc2-N42	2.198(6)
Tc1-Cl1	2.484(2)	Tc2-Cl2	2.482(2)
C30-Tc1-C20	88.6(3)	C60-Tc2-C50	89.6(4)
C30-Tc1-N2	94.8(2)	C60-Tc2-N32	94.8(3)
C20-Tc1-N12	92.1(3)	C50-Tc2-N42	91.2(3)
N2-Tc1-N12	84.1(2)	N32-Tc2-N42	84.4(2)
C10-Tc1-Cl1	175.7(2)	C40-Tc2-Cl2	174.9(3)

Niederschlag aus. Nach 1-stündigem Rühren wurde das THF unter Vakuum abgezogen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Der Komplex ist in Aceton, Wasser und MeOH schlecht löslich. Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer Methanol-Lösung erhalten werden. Das IR-Spektrum zeigt zwei starke Banden bei 2029 und 1913  $\text{cm}^{-1}$ , die den  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Schwingungen der *fac*-koordinierten Carbonylliganden zugeordnet werden können. Eine Bande bei 1281  $\text{cm}^{-1}$  ist der  $\text{N}=\text{O}$ -Schwingung von  $\text{NO}_3^-$  zuzuordnen und stimmt mit den Werten in den ähnlichen Verbindungen  $(\text{NEt}_4)[\text{ReBr}_2(\text{CO})_2(\text{NO}_3)\text{NO}]$  und  $(\text{NMe}_4)[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NO}_3)_3\text{NO}]$  [54, 55] überein. Während der Aufarbeitung in wässriger Lösung tauscht die Verbindung den Nitratliganden durch ein Wassermolekül aus. Die  $\text{FAB}^+$ -Massenspektren der so isolierten öligen Produkte zeigt die Bildung des Komplexes  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OH}_2)(\text{Py}_3\text{P-N,N}')]^+$ . Peaks von  $[\text{ReO}(\text{CO})_3(\text{Py}_3\text{P-N,N}')]^+$  und  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Py}_3\text{P-N,N}')]^+$  sind bei  $m/z = 552$  bzw. bei  $m/z = 536$  zu sehen.

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NO}_3)(\text{PPy}_3\text{-N,N})]$  kristallisiert als farblose Platten in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit einem Komplexmolekül pro asymmetrischer Einheit. Die Strukturauflösung zeigt ein leicht verzerrtes Oktaeder, in dem die Carbonylliganden *facial* koordiniert sind.  $\text{PPy}_3$  koordiniert nur durch die Stickstoffatome zweier Pyridin-Substituenten. Die sechste Position besetzt ein Nitratligand. Die Molekülstruktur des neutralen Komplexes ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst. Die Position des Stickstoffatoms im nicht koordinierten Pyridinring wurde über die Anordnung der Elektrondichte der Wasserstoffatome zugeordnet.

Die Verzerrung des Koordinationsoktaeders wird sowohl durch den engen Bisswinkel des 2-Pyridylphosphans als auch durch den sterischen Anspruch des Nitratliganden verursacht. Der gewinkelt koordinierte  $\text{NO}_3^-$ -Ligand zeigt von den Pyridinringen weg. Das verursacht die kleinen Bindungswinkeln von  $\text{O1-Re-N2}$  ( $80.8(3)^\circ$ ) und  $\text{O1-Re-N12}$  ( $78.2(3)^\circ$ ). Die Werte der  $\text{Re-C}$ -Bindungslängen ändern sich durch die Koordination des Nitrats im Vergleich mit den entsprechenden Werte der analogen Halogenidkomplexe  $[\text{MX}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhP-N,N}')]^+$  ( $\text{M} = \text{Tc, Re; X} = \text{Cl, Br}$ ) und  $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Py}_3\text{P-N,N}')]^+$  (s. Abschnitte 2.2.1.1 und 2.2.1.2) kaum. Die  $\text{Re-O1}$ -Bindungslänge ( $2.175(7) \text{ \AA}$ ) ist in Übereinstimmung mit ähnlichen Komplexen [54-56].

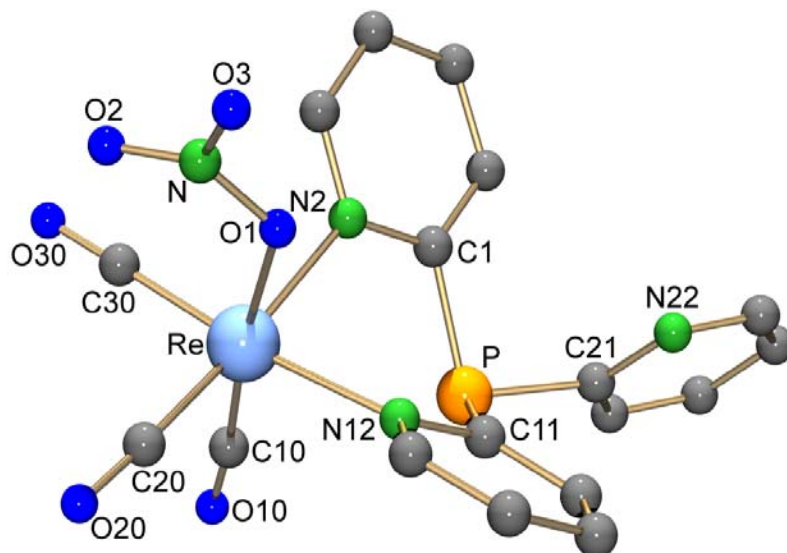


Abbildung 2.5: Molekularstellung von  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NO}_3)(\text{PPy}_3\text{-N,N}')]$ . [49]

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NO}_3)(\text{PPy}_3\text{-N,N}')]$ .

Re-C10	1.92(1)	C30-Re-C20	88.5(5)
Re-C20	1.92(1)	C30-Re-N2	90.1(4)
Re-C30	1.92(1)	C20-Re-N12	96.4(4)
Re-N2	2.199(9)	N2-Re-N12	84.6(3)
Re-N12	2.202(8)	C10-Re-O1	173.3(4)
Re-O1	2.175(7)	C20-Re-O1	92.5(4)
		C30-Re-O1	98.4(4)
		O1-Re-N2	80.8(3)
		O1-Re-N12	78.2(3)

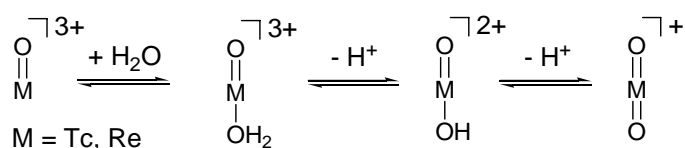


Es gibt nur wenige Beispiele für Rheniumnitratokomplexe [54-57]. Nitrat besitzt keine hohe Bindungstendenz zu Technetium- und Rhenium-Ionen. Die Koordination eines Nitratoliganden neben einem unkoordinierten Pyridylring zeigt im vorliegenden Fall deutlich, dass eine Koordination des dritten Pyridylringes an das  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ -Core praktisch nicht möglich ist, obwohl tripodale Carbonylkomplexe mit  $\text{PPy}_3$  oder  $\text{OPPy}_3$  von Cr, Mo und W, bekannt sind [25, 26, 58].

### 2.2.2 Oxokomplexe

Aufgrund seiner starken  $\pi$ -Donor-Eigenschaften ist der Oxoligand in der Lage, hohe Oxidationsstufen von Technetium und Rhenium (VII, VI, V) zu stabilisieren.

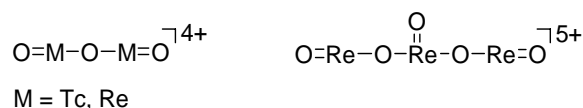
Die Oxidationsstufe „+5“ ist die am häufigsten auftretende Oxidationsstufe bei Rhenium- und Technetiumkomplexen [1, 3]. Dabei werden wegen des starken *trans*-Einflusses des Oxoliganden häufig fünffach koordinierte Komplexe gebildet. Die sechste Koordinationstelle kann durch Wassermoleküle besetzt werden. Durch deren schrittweise Deprotonierung können  $\{\text{MO}\}^{3+}$ ,  $\{\text{MO}(\text{OH}_2)\}^{3+}$ ,  $\{\text{MO}(\text{OH})\}^{2+}$  und  $\{\text{MO}_2\}^+$  Zentren ineinander umwandelt werden (s. Abbildung 2.6) [3]. Die Stabilisierung von Monooxo- und Dioxozentren ist häufig von der Ladung der anderen Liganden



**Abbildung 2.6:** Mögliche Erscheinungsformen des Re- und Tc-Oxozentrums.

und deren Fähigkeit zur Kompensation der positiven Ladung des Metall-Cores abhängig. Dadurch bevorzugen neutrale Liganden häufig  $\{\text{ReO}_2\}^+$  Zentren, während negativ geladene Liganden häufig an  $\{\text{ReO}\}^{3+}$  koordinieren. Dimere oder trimere  $\mu$ -oxoverbrückte Komplexe werden durch Kondensation von monomeren  $\{\text{MO}(\text{OH})\}^{2+}$ -Einheiten erhalten, Abbildung 2.7. Die  $\{\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}\}^{4+}$  und  $\{\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}(\text{O})-\text{O}-\text{Re}=\text{O}\}^{5+}$  Zentren sind sehr oft linear, aber durch sterische Effekte kann es zur Abwei-

chung von der Linearität kommen. Eine größere Abweichung von der Linearität wird von einigen verbrückenden Liganden erzwungen. Auf diese Weise erzeugen Pyrazolato- und Triazololiganden die kleinsten Re-O-Re-Winkel (126-121°) [59, 60]. Weitere Beispiele können der Cambridge Crystallographic Database entnommen werden [61].

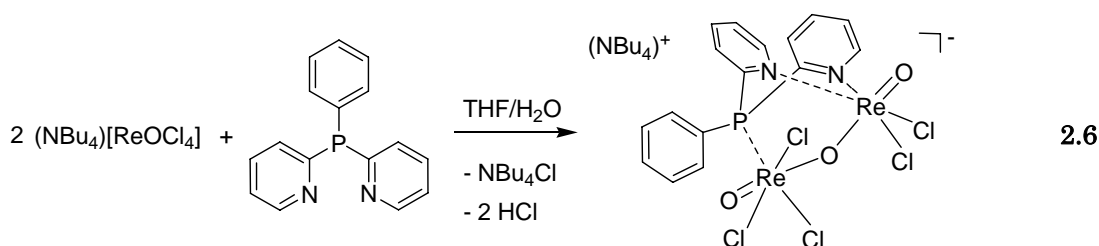


**Abbildung 2.7:** Dimere und Trimere  $\mu$ -oxoverbrückte Re- und Tc-Komplexe.

Oxokomplexe werden häufig durch Ligandenaustauschreaktionen an den Ausgangsverbindungen  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{MO}_2(\text{Py})_4]\text{Cl}$  oder  $(\text{NBu}_4)[\text{MOCl}_4]$  ( $\text{M} = \text{Tc, Re}$ ) erhalten. Eine gleichzeitige Reduktion von  $[\text{MO}_4]^-$  und ein Ligandenaustausch liefert ebenfalls Oxokomplexe. Die Koordinationschemie von Technetium(V) und Rhenium(V) ist sehr ähnlich, so lange keine reduzierenden Liganden beteiligt sind, da Technetium sich besser als Rhenium reduzieren lässt. So werden Technetium(V)-Oxozentren von einzähnigen Phosphanliganden unter Bildung von Phosphanoxid reduziert und es entstehen häufig Technetium(III)-Verbindungen [1].

### 2.2.2.1 Komplexe mit Bis-2-pyridyl(phenyl)phosphan

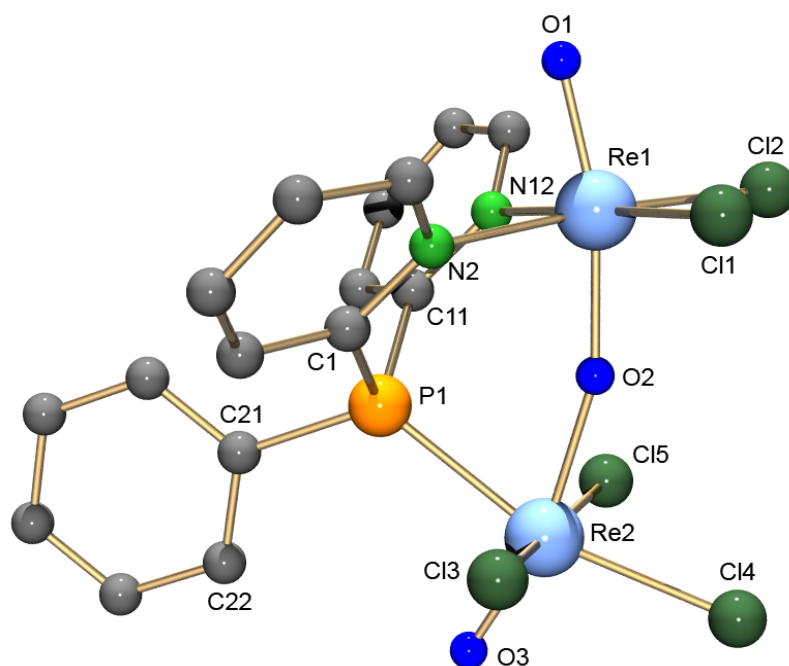
Durch die Umsetzung von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  mit einem halben Äquivalent  $\text{PPhPy}_2$  bei Raumtemperatur in THF ließ sich das Dimer  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2\text{O}_2\text{Cl}_5(\mu\text{-PPhPy}_2)(\mu\text{-O})]$  darstellen, Gl. 2.6. Die zunächst erhaltene, grüne Lösung wurde langsam bräunlich. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einiger solcher Reaktionslösungen zeigte die Bildung von Phosphanoxid.



Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein Öl, das in THF teilweise gelöst werden kann. Aus der so entstandenen, klaren grünen Lösung kristallisieren grüne Kristalle. Bei der Umsetzung von einem Äquivalent PPhPy<sub>2</sub> mit (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>] wird das gleiche Produkt, allerdings mit geringer Ausbeute, erhalten. Der Versuch, mit einem Überschuss von PPhPy<sub>2</sub> einen einkernigen Komplex zu erhalten, ergab ein braunes Öl, aus dem kein kristallines Produkt isoliert werden konnte. Die isolierten grünen Kristalle von (NBu<sub>4</sub>)[Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>(μ-PPhPy<sub>2</sub>)(μ-O)] sind luft- und hydrolysestabil. Sie lösen sich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und nur schlecht in CHCl<sub>3</sub> oder Aceton. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 702 cm<sup>-1</sup>, die für eine dimere, sauerstoffverbrückte Oxorhenium-Einheit (O=Re-O-Re=O) charakteristisch ist. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> zeigt ein Signal bei -7.79 ppm. Die Verschiebung zu höherem Feld ergibt sich durch die Koordination als π-Akzeptor an das Rheniumatom. Die Koordination der Pyridinringe zeigt sich durch eine <sup>1</sup>H-NMR-Analyse, die ein Signal bei 9.38 ppm zeigt. Im FAB-Massenspektrum ist der Molpeak [M] mit 8 % Intensität bei m/z = 861 sichtbar. Die Fragmentierung verläuft schrittweise durch Abspaltung von PPhPy<sub>2</sub> (m/z = 597, [ReOCl<sub>3</sub>OReOCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), einen Chloro- (m/z = 562, [ReOCl<sub>2</sub>OReOCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) und einen terminalen Oxoliganden (m/z = 545, [ReCl<sub>2</sub>OReOCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>).

Die erhaltenen grünen Prismen waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. (NBu<sub>4</sub>)[Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>(μ-PPhPy<sub>2</sub>)(μ-O)] kristallisiert zusammen mit einem weiteren Komplexmolekül, einem THF-Lösungsmittelmolekül und einem halben Wassermolekül in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n. Eine Darstellung des Komplexanions ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Da sich beide Moleküle nur unwesentlich unterscheiden, werden die wichtigsten Daten beider Moleküle im Mittelwert diskutiert. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

Das asymmetrische Dimer mit jeweils verzerrt oktaedrischen Koordinationszentren ist durch einen PPhPy<sub>2</sub>- und einen Oxoliganden verbrückt. Das Phosphan koordiniert an ein Rheniumatom mit beiden Pyridinringen und an das andere Rheniumatom über das Phosphoratom. Die terminalen Oxoliganden beider Rheniumatome liegen *trans* zum verbrückenden Sauerstoffatom. Die freien äquatorialen Stellen beider Rheniumatome sind mit Chlorliganden in gestaffelter Anordnung (Torsionswinkel = 43.8(1)°) besetzt. Das {O=Re-O-Re=O}<sup>4+</sup> Zentrum ist normalerweise linear [1, 3], aber aufgrund der verbrückenden Koordination des Phosphanliganden ergibt sich in der



**Abbildung 2.8:** Molekülstruktur des Komplexanions  $[\text{Re}_2\text{O}_2\text{Cl}_5(\mu\text{-PPhPy}_2)(\mu\text{-O})]^-$ . [49]

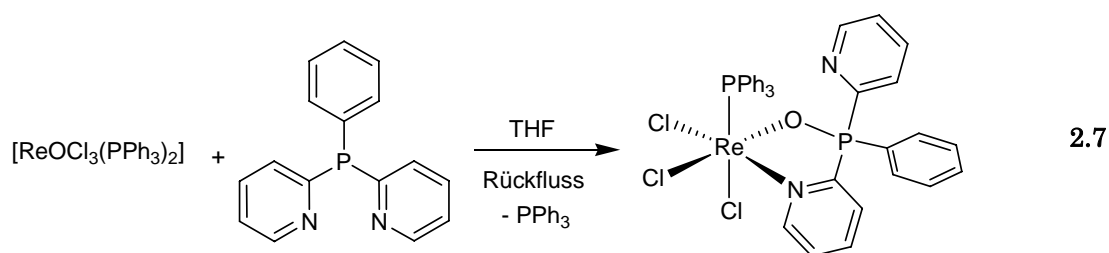
Struktur von  $[\text{Re}_2\text{O}_2\text{Cl}_5(\mu\text{-PPhPy}_2)(\mu\text{-O})]^-$  ein  $\text{Re1-O2-Re2}$ -Winkel von  $163.1(3)^\circ$ . Das vorliegende Molekül gehört damit zu den wenigen Beispielen [61] mit einem nicht linearen  $\{\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}\}^{4+}$  Zentrum.

Die durchschnittliche  $\text{Re-Cl}$ -Bindungslänge beträgt  $2.379 \text{ \AA}$ .  $\text{Re1-O2}$  ist  $\sim 0.11 \text{ \AA}$  kleiner als  $\text{Re2-O2}$ . Damit ist die Oxobrücke leicht asymmetrisch. Die Winkel, die zwischen den äquatorialen Liganden und den terminalen Oxoliganden (mit Ausnahmen der  $\text{O1-Re1-N2}$ - und  $\text{O1-Re1-N12}$ -Winkel) gebildet werden, haben in Durchschnitt ein Wert von  $96.5(2)^\circ$ . Die Abweichung vom Oktaeder kann auf den starken *trans*-Einfluss des Oxoliganden und die  $\text{Re}=\text{O}$ -Doppelbindung zurückgeführt werden.

Die Reaktion von  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit einem Überschuss an  $\text{PPhPy}_2$  in THF führt nach Erhitzen am Rückfluss zu dem Rhenium(III)-Komplex  $[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPhPy}_2\text{-O,N})]$  (s. Gl. 2.7). Dieser Komplex entsteht unabhängig vom  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]/\text{PPhPy}_2$ -Verhältnis. Man erhält jedoch schlechtere Ausbeuten, wenn das Phosphan in äquivalenten Mengen oder mit nur geringem Überschuss verwendet wird.

**Tabelle 2.5:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in (NBu<sub>4</sub>)[Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>(μ-PPhPy<sub>2</sub>)(μ-O)] · ¼ H<sub>2</sub>O · ½ THF.

Molekül 1		Molekül 2	
Re1-O1	1.707(5)	Re1-O1	1.709(5)
Re1-O2	1.873(5)	Re1-O2	1.879(5)
Re1-N2	2.143(5)	Re1-N2	2.136(5)
Re1-N12	2.152(6)	Re1-N12	2.149(6)
Re1-Cl1	2.366(2)	Re1-Cl1	2.360(2)
Re1-Cl2	2.381(2)	Re1-Cl2	2.381(2)
Re2-O3	1.680(5)	Re2-O3	1.678(5)
Re2-O2	1.992(5)	Re2-O2	1.974(5)
Re2-Cl3	2.380(2)	Re2-Cl3	2.389(2)
Re2-Cl4	2.363(2)	Re2-Cl4	2.376(2)
Re2-Cl5	2.392(2)	Re2-Cl5	2.406(2)
Re2-P1	2.407(2)	Re2-P1	2.404(2)
Re1-O2-Re2	162.8(3)	Re3-O5-Re4	163.3(3)
O1-Re1-O2	166.6(2)	O4-Re3-O5	166.8(2)
O3-Re2-O2	164.2(2)	O6-Re3-O5	164.5(2)
O2-Re1-N2	82.9(2)	O5-Re3-N32	83.8(2)
O2-Re1-N12	84.3(2)	O5-Re3-N42	83.2(2)
N2-Re1-N12	89.0(2)	N32-Re3-N42	88.3(2)
O2-Re2-P1	69.8(1)	O5-Re4-P2	69.5(1)
P1-C1-N2	118.4(5)	P2-C31-N32	119.1(5)
P1-C11-N12	118.8(5)	P2-C41-N42	118.6(5)
O1-Re1-N2	87.8(2)	O4-Re3-N32	88.4(2)
O1-Re1-N12	85.9(2)	O4-Re3-N42	86.0(2)
O1-Re1-Cl1	95.8(2)	O4-Re3-Cl6	96.9(2)
O1-Re1-Cl2	97.0(2)	O4-Re3-Cl7	96.6(2)
O3-Re2-Cl3	94.8(2)	O6-Re4-Cl8	92.8(2)
O3-Re2-Cl4	102.9(2)	O6-Re4-Cl9	104.2(2)
O3-Re2-Cl5	93.8(2)	O6-Re4-Cl10	93.1(2)
O3-Re2-P1	94.5(2)	O6-Re4-P1	95.1(2)



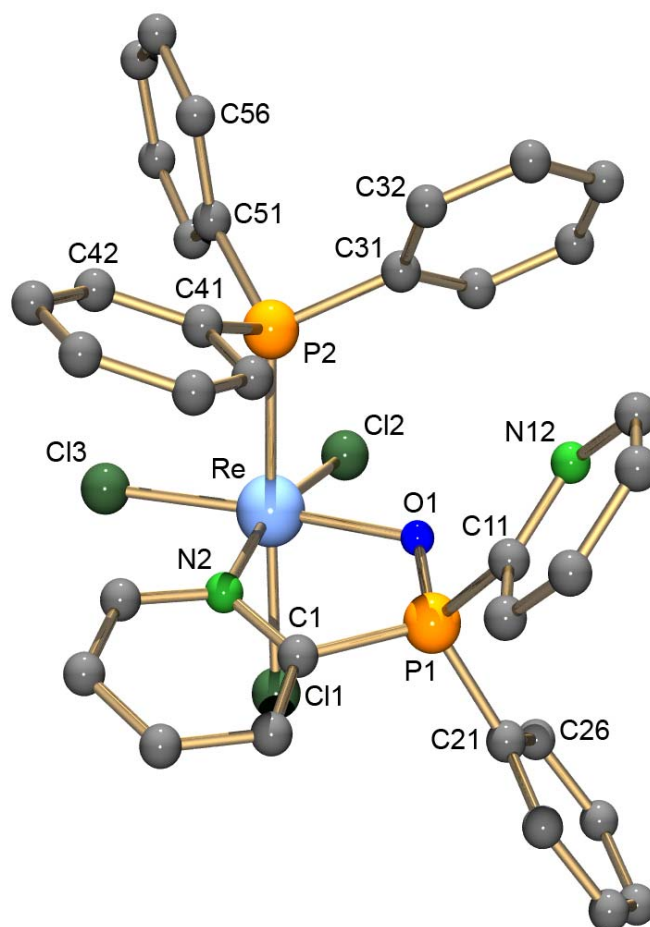
Das ausgefallene braune Pulver ist in Aceton löslich. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zersetzt sich die Verbindung. Das IR-Spektrum zeigt keine Schwingung im Bereich von  $\sim 950\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ , was für eine Abspaltung des Oxo-Liganden spricht. Eine Schwingung bei  $1119\text{ cm}^{-1}$  ist einer  $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung zuzuordnen [62, 63] ( $\sim 1206\text{ cm}^{-1}$  für unkoordiniertes  $\text{PPhPy}_2$  [64]). Es kann also davon ausgegangen werden, dass während der Reaktion eine Reduktion des Metallzentrums stattgefunden hat. Der Molpeak  $[\text{M}^+]$  des Komplexes ist im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum bei  $m/z = 834$  mit geringer Intensität sichtbar. Die Fragmentierung verläuft entweder durch Abspaltung von  $\text{Cl}^-$  ( $m/z = 799$ ,  $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{OPPhPy}_2)]^+$ ) oder  $\text{PPh}_3$  ( $m/z = 572$ ,  $[\text{ReCl}_3(\text{OPPhPy}_2)]^+$ ).

$[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPhPy}_2\text{-O,N})]$  kristallisiert zusammen mit einem THF-Molekül in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ . Die Molekülstruktur des Komplexes ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

Die Koordinationsumgebung von Rhenium ist ein leicht verzerrtes Oktaeder mit drei facialen Chloroliganden. Die verbleibenden Koordinationsstellen werden von einem  $\text{PPh}_3$ - und einem als Chelat koordinierten  $\text{OPPhPy}_2$ -Liganden besetzt. Die Verzerrung von einem idealen Oktaeder ergibt sich aus der Bildung eines fünfgliedrigen Chelat-Ringes und der sterischen Wechselwirkung zwischen den Phenylringen. Der  $\text{O1-Re-N2}$ -Winkel beträgt  $81.4(1)^\circ$ . Das stimmt mit ähnlichen Komplexen überein [14, 38, 63].

Die  $\text{Re-Cl11}$ -Bindungslänge ( $2.441(1)\text{ \AA}$ ) ist größer als die  $\text{Re-Cl12}$ - und  $\text{Re-Cl13}$ -Bindungslängen ( $2.373(1)$  bzw.  $2.342(1)\text{ \AA}$ ). Das kann mit dem *trans*-Einfluss des Triphenylphosphanliganden erklärt werden.

Bei der Umsetzung von Technetium(V)-Oxokomplexen mit Phosphanen ist eine Reduktion zu Tc(III)-Verbindungen zu erwarten. Das belegt auch die Reaktion von



**Abbildung 2.9:** Molekülstruktur von  $[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPhPy}_2\text{-O,N})]$ . [49]

**Tabelle 2.6:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in  $[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPhPy}_2\text{-O,N})] \cdot \text{THF}$ .

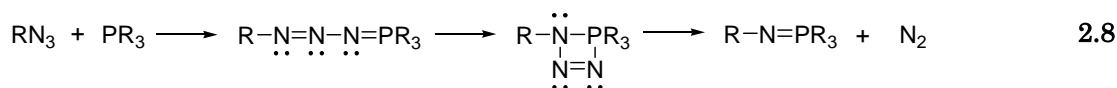
Re-O1	2.086(3)	O1-Re-N2	81.4(1)
Re-N2	2.129(3)	N2-Re-Cl3	93.5(1)
Re-P2	2.399(1)	Cl3-Re-Cl2	95.7(1)
Re-Cl1	2.441(1)	Cl2-Re-O1	89.3(1)
Re-Cl2	2.373(1)	P2-Re-Cl1	175.4(1)
Re-Cl3	2.342(1)		
P1-O1	1.514(3)		

Pertechnetat mit PPh<sub>2</sub>Py [38]. Die Reaktion von PPhPy<sub>2</sub> mit (NBu<sub>4</sub>)[TcOCl<sub>4</sub>] in THF führt sofort zu einer braunen Lösung. Viele Versuche, das Produkt zu kristallisieren, führten nur zu öligen, nicht charakterisierbaren Produkten. Aus Aceton lässt sich ein braunes Pulver isolieren, das spektroskopisch untersucht wurde. Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR und <sup>99</sup>Tc-NMR-Spektren zeigen kein Signal. Das legt nahe, dass es sich bei der entstandenen Verbindung um einen paramagnetischen Komplex handelt. Das IR-Spektrum zeigt ein starkes Signal bei 1130 cm<sup>-1</sup>, das einer P=O-Schwingung zugeordnet werden kann [38]. Aufgrund der Radioaktivität des Technetiums sind die zur Verfügung stehenden analytischen Verfahren eingeschränkt, eine weitere Charakterisierung des Produktes konnte nicht durchgeführt werden.

Generell zeigen Technetium- und Rheniumkomplexe ähnliche Reaktionsmuster mit PPhPy<sub>2</sub>, PPy<sub>3</sub> oder PPh<sub>2</sub>Py [14]. Trotzdem wurde bei Reaktionen mit PPhPy<sub>2</sub> und PPy<sub>3</sub> nie die einzähnige Koordination des Phosphans durch das Phosphoratom beobachtet. Das Phosphoratom koordiniert nur als Brückenligand an das Metall. Es hat sich gezeigt, dass die Koordination durch zwei Stickstoffatome der Pyridinsubstituenten stabiler und somit eher zu beobachten ist als die P,N-Koordination des Phosphans. Aus den Reaktionen von Technetium- und Rheniumnitridokomplexen mit PPhPy<sub>2</sub> und PPy<sub>3</sub> konnten keine isolierbaren Produkte erhalten werden.

## 2.3 Synthese der Phosphaniminate

Erste Phosphaniminate wurden 1919 von Staudinger und Meyer [65] durch Reaktionen verschiedener Azide mit Phosphanen (s. Gl. 2.8) hergestellt. Sie erhielten HN=PR<sub>3</sub> als Hydrolyseprodukt aus der Reaktion von RN<sub>3</sub> mit Phosphortrichlorid und Phenylphosphordichlorid. Die Methode von Staudinger und Meyer ist bis heute der am häufigsten verwendete Syntheseweg zur Darstellung von Phosphaniminaten.





In dieser Arbeit wurde für die Synthese von trimethylsilylierten Phosphaniminen die Standardprozedur von Appel und Ruppert [66] verwendet. Dabei wird das entsprechende Phosphan unter Schutzgasatmosphäre mit einer äquivalenten Menge  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  ohne Zusatz von Lösungsmittel zur Reaktion gebracht. Damit minimieren sich die Hydrolysemöglichkeiten. Die Mischung wird für 3 h bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt. In der Wärme schmilzt das entsprechende Phosphan und es entwickelt sich  $\text{N}_2$ . Die Reaktion wird mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrometrie verfolgt. Bei Bedarf wird mit weiterem  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  versetzt und für 1 h auf  $120^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach vollständiger Umsetzung wird im Vakuum das überschüssige  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch entfernt. Das Produkt lässt sich mit abs. n-Hexan extrahieren. Mit Ausnahme von  $\text{Me}_3\text{SiNPPhPy}_2$  und  $\text{Me}_3\text{SiNPPy}_3$  können die Phosphaniminate aus n-Hexan bei niedrigen Temperaturen umkristallisiert werden. Die Kristallisation von  $\text{Me}_3\text{SiNPPhPy}_2$  und  $\text{Me}_3\text{SiNPPy}_3$  mit dieser Methode ist schwierig und häufig wird das Produkt als Öl isoliert. Versuche, aus Acetonitril oder  $\text{Et}_2\text{O}$  zu kristallisieren, schlugen fehl. Eine längere Lagerung der Phosphaniminate in solchen Lösungsmitteln führte stets zur Hydrolyse der Phosphaniminate. Aus diesen Grund wurden die öligen Produkte, die durch Entfernung des n-Hexans entstanden, nach Charakterisierung durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrometrie, sofort mit den entsprechenden Technetium- oder Rheniumkomplexen umgesetzt. In Tabelle 2.7 sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale aller hier verwendeten Phosphaniminate zusammengefasst.

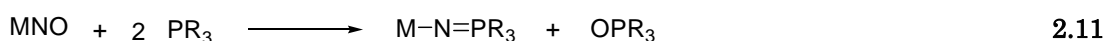
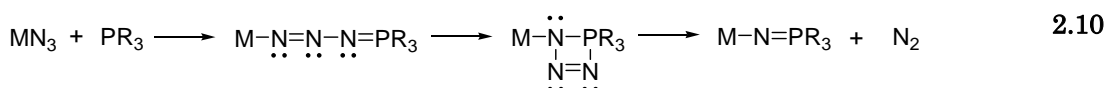
**Tabelle 2.7:**  $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten der trimethylsilylierten Phosphaniminate in  $\text{CDCl}_3$  (Chemische Verschiebung relativ zu TMS bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Trimethylsilyliertes Phosphaniminat	<i>m</i> , andere Aromaten	$^1\text{H}$ $\delta(\text{ppm})$		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $\delta(\text{ppm})$
		<i>m</i> , $\text{H}^6$ , Py	<i>s</i> , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	
$\text{Me}_3\text{SiNP}(\text{Ph}_2)\text{CH}_2\text{PPh}_2$	7.46	-	- 0.06	-26.99 <i>d</i> , -0.53 <i>d</i>
$\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2\text{Py}$	7.81	8.71	- 0.04	-5.09
$\text{Me}_3\text{SiNPPhPy}_2$	7.99	8.71	- 0.04	-4.92
$\text{Me}_3\text{SiNPPy}_3$	7.22	8.72	- 0.05	-6.73

## 2.4 Komplexe mit Phosphanimininen

Da die meisten Phosphaniminkomplexe durch Protonierung des Stickstoffatoms von Phosphaniminaten gebildet werden, soll zunächst kurz auf diese Substanzklasse eingegangen werden. Phosphaniminatokomplexe enthalten die  $[R_3PN]^-$ -Einheit, wobei R ein organischer Substituent, eine NR-Gruppe oder ein Halogenid sein kann.  $[R_3PN]^-$  ist nicht als diskretes Ion bekannt. Phosphaniminatokomplexe sind von zahlreichen Haupt- [67-70] und Nebengruppenelementen [71-78] bekannt. Darin koordiniert das Phosphaniminat gewinkelt, linear oder verbrückend.

Die Synthese von Phosphaniminatokomplexen ist auf verschiedene Weise möglich [67, 71, 72]. Die Reaktionen von Phosphanen mit Nitrido-, Azido- oder Nitrosylkomplexen von Übergangsmetallen bilden Phosphaniminatokomplexe in unterschiedlichen Oxidationsstufen des Metalls. Die Reaktionsgleichungen sind in 2.9, 2.10 bzw. 2.11 gegeben.



Eine der am häufigsten verwendeten Reaktionen bei der Darstellung von Phosphaniminatoverbindungen sowohl von Übergangsmetallen [71, 72] als auch von Hauptgruppenelementen [67] ist die Reaktion mit trimethylsilylierten Phosphaniminaten ( $Me_3SiNPR_3$ ), Gleichung 2.12.



Bei der Synthese von Übergangsmetallphosphaniminatokomplexen werden normalerweise Metallhalogenid-, Oxo- oder Oxohalogenidkomplexe als Ausgangsverbindung verwendet. Die Triebkraft dieser Reaktionen ist die Bildung der sehr stabilen Trimethylhalogensilane  $Me_3SiX$  oder von Hexamethyldisiloxan  $(Me_3Si)_2O$ . Der Reak-

tionsmechanismus solcher Reaktionen ist nicht vollständig bekannt. Es wird angenommen, dass in der ersten Stufe ein Donor-Akzeptor-Komplex  $\{MN(\text{SiMe}_3)\text{PR}_3\}$  gebildet und anschließend Trimethylhalogensilan oder Hexamethyldisiloxan abgespalten wird. Ein solcher Mechanismus wird durch die Isolierung verschiedener Intermediate gestützt [72].

Sowohl die Phosphaniminatokomplexe als auch die trimethylsilylierten Phosphaniminate hydrolysieren in Wasser oder Alkoholen zu  $\text{R}_3\text{PNH}$  [67]. Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{R}_3\text{PNH}_2]^+$  und  $[\text{R}_3\text{PN}(\text{H})\text{SiMe}_3]^+$  wurden als Nebenprodukte der Reaktionen von  $\text{Me}_3\text{SiNPR}_3$  mit Halogeniden der Haupt- und Nebengruppenelemente erhalten [79]. Ein Überschuss an Wasser führt zur vollständigen Hydrolyse und zur Bildung von Phosphanoxid ( $\text{OPR}_3$ ).

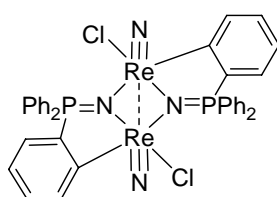
Phosphaniminkomplexe von Haupt- und Nebengruppenelementen wurden aus der Reaktion von Metallhalogeniden mit N-Metallalkali- oder trimethylsilylierten Phosphaniminaten (die am häufigsten verwendete Methode) hergestellt. Das Wasserstoffatom für die Protonierung des Stickstoffatoms kommt entweder aus der Zersetzung organischer Lösungsmittel wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder aus Spuren von Wasser [80-82].

Die ersten Phosphaniminkomplexe wurden von Bock und Dieck [83] hergestellt. Dabei handelt es sich um Carbonylkomplexe von Molybdän und Wolfram. Der einzige Beweis für das Vorliegen eines Phosphanimins war jedoch der Nachweis von NH-Schwingungen in den IR-Spektren der Produkte. 1974 isolierten Miller et al. [84] das Dimer  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-HNPPH}_3)_3]$  und charakterisierten es mittels Kristallstrukturanalyse. Weitere Beispiele wurden in den folgenden Jahren synthetisiert. Phosphaniminkomplexe mit terminalen  $\text{R}_3\text{PNH}$ -Liganden sind für  $\text{Be}^{\text{II}}$  [67],  $\text{Sr}^{\text{II}}$  [85],  $\text{Ta}^{\text{V}}$  [86],  $\text{Os}^{\text{I,IV}}$  [87],  $\text{Co}^{\text{II}}$  [88],  $\text{Ni}^{\text{II}}$  [89],  $\text{Cu}^{\text{II}}$  [80] und  $\text{Zn}^{\text{II}}$  [80], bekannt.

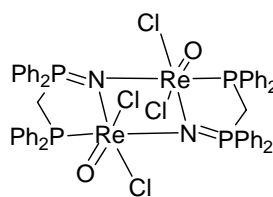
Die ersten Versuche, Phosphaniminatokomplexe von Technetium und Rhenium zu synthetisieren, wurden von Katti et al. [90-92] gemacht. Sie haben aus den Reaktionen von  $[\text{MO}_4]^-$  ( $\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$ ) mit  $\text{Me}_3\text{SiNPPH}_3$  die Ionenpaare  $\text{Ph}_3\text{PNH}_2^+ \text{MO}_4^-$  erhalten. Durch Entwässerung sollen die Komplexe  $[\text{MO}_3(\text{NPPH}_3)]$  gebildet worden sein, diese Ergebnisse konnten jedoch nicht reproduziert werden. In späteren Arbeiten von Roesky et al. [93] und Dehnicke et al. [94] konnten verschiedene Oxorheniumkomplexe mit diesen Liganden hergestellt werden. Komplexe wie  $[(\text{ReO}_3\text{NPPH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4]$ ,

[ReO(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(N(SiMe<sub>3</sub>)PEt<sub>3</sub>)], [ReO<sub>3</sub>(NPPh<sub>3</sub>)] und [ReO<sub>3</sub>(NPt<sub>3</sub>)] wurden kristallographisch charakterisiert.

Es gibt nur zwei Beispiele von Rheniumkomplexen mit verbrückenden Phosphaniminaten. Der Nitridokomplex [ReNCl(NPPh<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (I) wurde aus der Reaktion von [ReNCl<sub>4</sub>] mit Me<sub>3</sub>SiNPPh<sub>3</sub> erhalten [95]. Durch Orthometallierung koordiniert gleichzeitig das Phosphaniminat als Chelat-Ligand. Der Rhenium(V)-Oxokomplex [ReOCl<sub>2</sub>(μ-N-NP(Ph<sub>2</sub>)PCH<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>)P)]<sub>2</sub> (II) wird erhalten, wenn äquimolare Mengen von



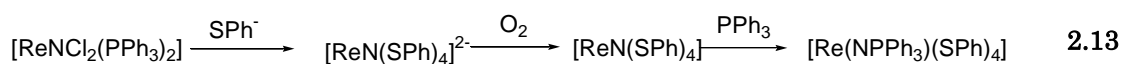
I



II

(NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>] und Me<sub>3</sub>SiNP(Ph<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> umgesetzt werden [96]. Bis heute gibt es keine strukturell charakterisierten Phosphaniminatokomplexe des Technetiums.

Für Technetium- und Rheniumnitridoausgangsverbindungen führt die Reaktion mit Phosphanen nur in Ausnahmefälle zur Bildung von Phosphaniminatokomplexen. Ein Komplex der Zusammensetzung [Re(NPPh<sub>3</sub>)(SPh)<sub>4</sub>] wurde durch die Reaktion von [ReNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit Thiophenol und Luftsauerstoff erhalten [97] (s. Gl. 2.13). Das zweite Beispiel ist der Komplex [Re(NPPh<sub>3</sub>)(1,2-NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>], der aus der Reaktion von [ReNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)] mit Aminothiophenol erhalten wird [98]. In beiden Fällen greift das abgespaltene Phosphan elektrophil am Stickstoffatom des Nitridoliganden an. Das ist vermutlich auf die starke Re-S-Bindung zurückzuführen.



Es existieren wenige Phosphaniminkomplexe von Rhenium und Technetium. Sie enthalten die Übergangsmetalle in den Oxidationsstufen I und V. In der Oxidationsstufe „+5“ überwiegen Nitridokomplexe. Das ist darauf zurückzuführen, dass Phosphaniminat als Stickstoffsquelle für die Bildung eines terminalen Nitridoliganden dienen kann. Wenn Oxoausgangsverbindungen mit einem Überschuss von Phosphaniminat

umgesetzt werden, kommt es zur Bildung der sehr stabilen  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung [5, 96, 99].

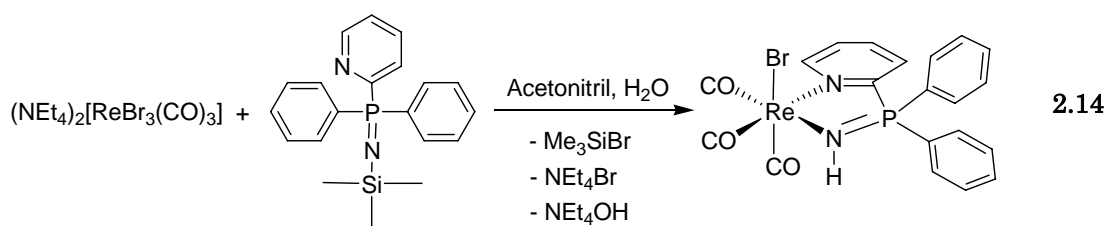
Bei der Reaktion von Carbonylkomplexen mit Phosphaniminaten konnte erwartungsgemäß keine Bildung von Phosphaniminatokomplexen beobachtet werden. Die Reaktionen von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{MX}_3(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit  $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3$  führen in Anwesenheit von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  zu Komplexen der Zusammensetzung  $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{HNPPh}_3)_3]\text{X}$ , während in trockenem Acetonitril keine Reaktion beobachtet werden konnte [82].

Reaktionen von Technetium- und Rheniumkomplexen mit  $\text{Me}_3\text{SiN}-\text{P}(\text{Ph}_2)\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2\text{Py}$  und  $\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$  zeigen in der Regel die Bildung von Phosphaniminkomplexen.

## 2.4.1 Carbonylkomplexe

### 2.4.1.1 Komplexe mit Diphenyl-2-pyridylphosphanimin

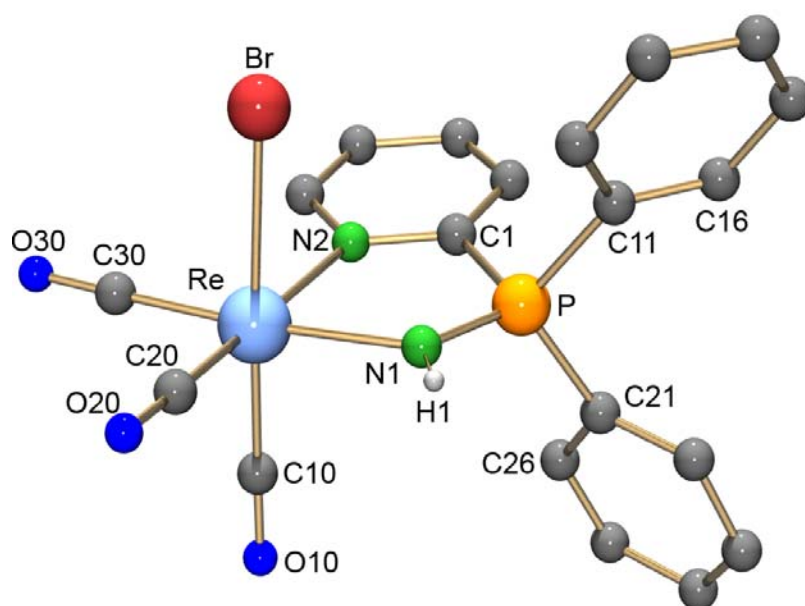
Die Reaktion von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$  mit einem Äquivalent  $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2\text{Py}$  in Acetonitril wurde bei Raumtemperatur und unter Argonatmosphäre durchgeführt. Aus der Reaktionslösung fiel nach Zugabe von trockenem Xylol zunächst  $(\text{NEt}_4)\text{Br}$  aus. Der Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt. Alle Versuche, das Produkt unter wasserfreien Bedingungen aus der Mutterlauge zu kristallisieren, schlugen fehl. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene gelbe Öl aus nicht getrocknetem Methanol an der Luft kristallisiert. Aus dieser Lösung wurden gelbe Nadeln der Zusammensetzung  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH}-\text{N},\text{N}')]$  erhalten (s. Gl. 2.14). Bei der Umsetzung von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2\text{Py}$  erhält man die gleiche Verbindung. Die Bildung des Imins erfordert Spuren von Wasser. Die Kristalle des neutralen Komplexes sind luft- und hydrolysestabil. Sie sind in  $\text{MeOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CHCl}_3$  gut löslich. Das Infrarotspektrum zeigt eine sehr starke Bande bei  $2014\text{ cm}^{-1}$ , eine zweite Absorption ist dagegen in zwei Banden bei  $1909$  und  $1879\text{ cm}^{-1}$



aufgespalten. Sie sind den  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Schwingungen der *fac*-koordinierten Carbonylliganden zuzuordnen. Eine weitere starke Bande bei  $1111\text{ cm}^{-1}$  ist der  $\text{P}=\text{N}$ -Schwingung des Imins zuzuordnen. Die IR-Bande bei  $3310\text{ cm}^{-1}$  gehört zur  $\text{NH}$ -Schwingung. Dieser Wert liegt im Erwartungsbereich für  $\text{NH}$ -Schwingungen von Phosphaniminen [67, 100] und zeigt die Protonierung des Iminates an. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein klares  $^6\text{H}$ -Signal bei 9.26 ppm, was für die Koordination des Pyridylrestes spricht. Ein breites Signal bei 6.97 ppm ist dem Proton der Imingruppe zuzuordnen [5, 82]. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ein einziges Signal bei 48.11 ppm auf. Die berichteten chemischen Verschiebungen der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie für Rhenium- und Technetiumiminkomplexe liegen zwischen 30 und 60 ppm [5, 82]. Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum ist der Molpeak  $[\text{M}^+]$  bei  $m/z = 628$  (für  $^{187}\text{Re}$  und  $^{81}\text{Br}$ ) sichtbar. Die Fragmentierung verläuft durch Abspaltung von  $\text{Br}^-$  ( $m/z = 549$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')^+]$ ).

$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')]^+$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pbcn}$ . Die Strukturanalyse zeigt für die Koordinationsumgebung des Rheniumatoms ein leicht verzerrtes Oktaeder mit den Carbonylliganden in facialer Koordination. Das Phosphanimin koordiniert mit den Stickstoffatomen des Pyridinrings und des gebildeten Imins unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Chelatringes. Das Bromatom besetzt die sechste Position (s. Abbildung 2.10). Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst.

Sowohl der Durchschnittswert der  $\text{Re-C}$ -Bindungslängen, als auch die Bindungslängen  $\text{Re-N}_2$  und  $\text{Re-Br}$  sind denen strukturell verwandter Komplexen ähnlich [14, 50-53]. Die Bindungslänge  $\text{Re-N}_1$  hat einen Wert von  $2.160(6)\text{ \AA}$ , die im Bereich eines Donor-Akzeptor-Komplexes liegt [82, 86, 94, 99, 100]. Die  $\text{N}_1\text{-P}$ -Bindungslänge hat dagegen einen Wert von  $1.572(7)\text{ \AA}$ , der für eine Doppelbindung spricht. Die berichteten  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindungslänge für Phosphanimin- und Phosphaniminatokomplexe von Technetium und Rhenium liegen zwischen  $1.54$  und  $1.63\text{ \AA}$  [5, 72, 82].



**Abbildung 2.10:** Molekülstruktur von  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')]$ . [49]

**Tabelle 2.8:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')]$ .

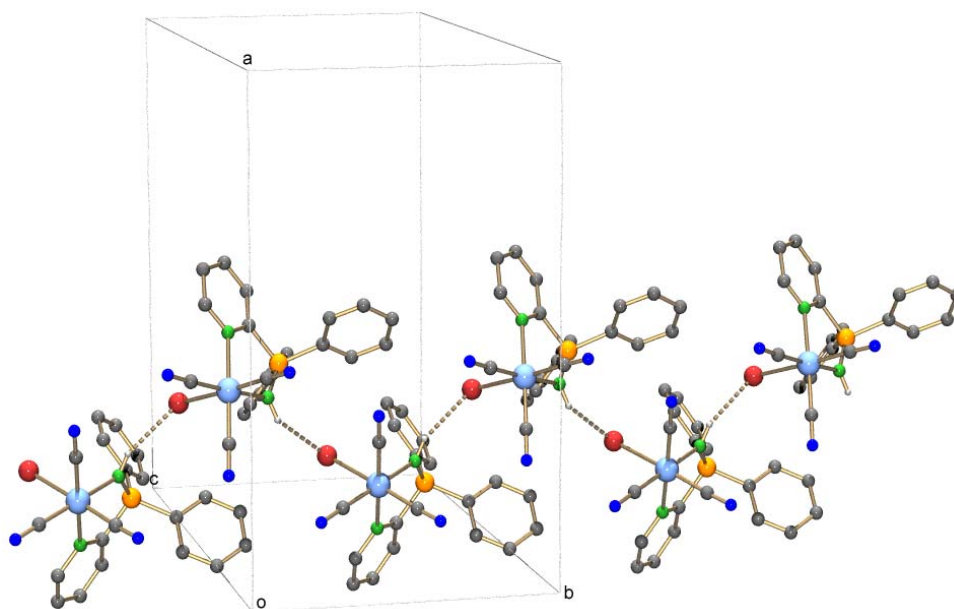
Re-C10	1.93(1)	C30-Re-C20	87.1(4)
Re-C20	1.92(1)	C30-Re-N2	97.9(3)
Re-C30	1.91(1)	C20-Re-N1	96.4(4)
Re-N2	2.218(7)	N2-Re-N1	78.4(2)
Re-N1	2.160(6)	C10-Re-Br	176.7(3)
Re-Br	2.628(1)	Re-N1-P	121.9(4)
N1-P	1.572(7)		

	D-H	H...A	D...A	< DHA
N(1)-H(1)...Br <sup>'</sup>	0.86	2.71	3.431(6)	142.0

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

Wie bei  $[\text{MX}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhP-N,N}')] (M = \text{Tc, Re; X} = \text{Cl, Br})$  (s. Abschnitt 2.2.1.1) und  $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{Py}_3\text{P-N,N}')] (s. Abschnitt 2.2.1.2)$  trägt auch beim  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')] der enge Biss des Chelatliganden zur Verzerrung des Koordinationsoktaeders bei.$

Die Lage des Wasserstoffatoms des Imins wurde für die idealisierte Position berechnet. Dieses azide Wasserstoffatom bildet eine Wasserstoffbrücke mit dem Bromoliganden eines benachbarten Moleküls, was zur Ausbildung einer Kettenstruktur im Festkörper führt (s. Abbildung 2.11.).

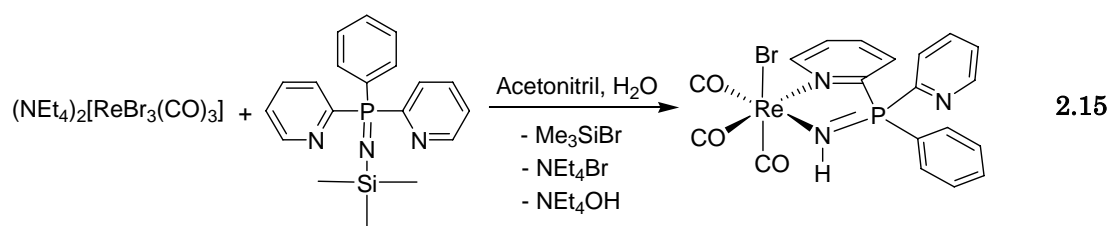


**Abbildung 2.11:** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')] [49]$

#### 2.4.1.2 Komplexe mit Bis-2-pyridyl(phenyl)phosphanimin

Aus der Umsetzung von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$  mit einem Äquivalent  $\text{Me}_3\text{SiN-PPhPy}_2$  in Acetonitril bei Raumtemperatur erhält man nach Aufarbeitung ebenfalls einen Phosphaniminkomplex (s. Gl. 2.15). Die Reaktionslösung wurde ähnlich der Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2\text{Py}$  aufgearbeitet. Hier wurde jedoch  $(\text{NEt}_4)\text{Br}$  durch Zugabe von trockenem THF ausgefällt. Der Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt und die Mutterlösung unter Vakuum zur Trockne eingengt. Das erhaltene gelbe Öl wurde in





$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Dabei wurde ein farbloser Niederschlag erhalten. Ein Komplex der Zusammensetzung  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhPNH-N,N}')] ]$  wurde in Form luft- und hydrolysestabiler farbloser Nadeln nach Kristallisation aus MeOH erhalten. Aus der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung wurde ein Zersetzungsprodukt der Zusammensetzung  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-O,NN}^{\prime}\text{-OPPhPyNH})\}_2]$ , das später diskutiert wird, isoliert. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man den Phosphaniminpeak bei 48.21 ppm (48.03 ppm im Komplex  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')] ]$ ). Das  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum zeigt den Molpeak  $[\text{M}^+]$  bei  $m/z = 630$ , das Fragment  $[\text{M}-\text{Br}]^+$  bei  $m/z = 551$  und das Kation  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  bei  $m/z = 653$ .

$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhPNH-N,N}')] ]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ . Die Molekülstruktur des Komplexes ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst.

Die Struktur von  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhPNH-N,N}')] ]$  ist der des Komplexes  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')] ]$  isotyp. Im Gegensatz zu  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')] ]$  wurde bei  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhPNH-N,N}')] ]$  jedoch keine Wasserstoffbrücke gebildet. Die N1-P-Bindungslänge ist ebenso kürzer (1.489(8) Å) als die N1-P-Bindungslänge des analogen Monopyridinkomplexes (1.572(7) Å).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Phosphaniminate nur in Anwesenheit von Wasserspuren oder anderer Protonenquellen (z. B. Lösungsmittel) mit Carbonylkomplexen des Rheniums zu isolierbaren Produkten reagieren. Diese Beobachtung deckt sich mit Berichten in der Literatur [82]. Bei den durchgeführten Reaktionen wurde eine begrenzte Hydrolysestabilität von 2-Pyridylphosphaniminkomplexen festgestellt. Bereits Spuren von Wasser können zur Zersetzung der Produkte führen. Einige der gebildeten Zersetzungsprodukte konnten in Form ihrer Rheniumkomplexe isoliert und charakterisiert werden. Diese Reaktionen werden im Abschnitt 2.5 diskutiert.

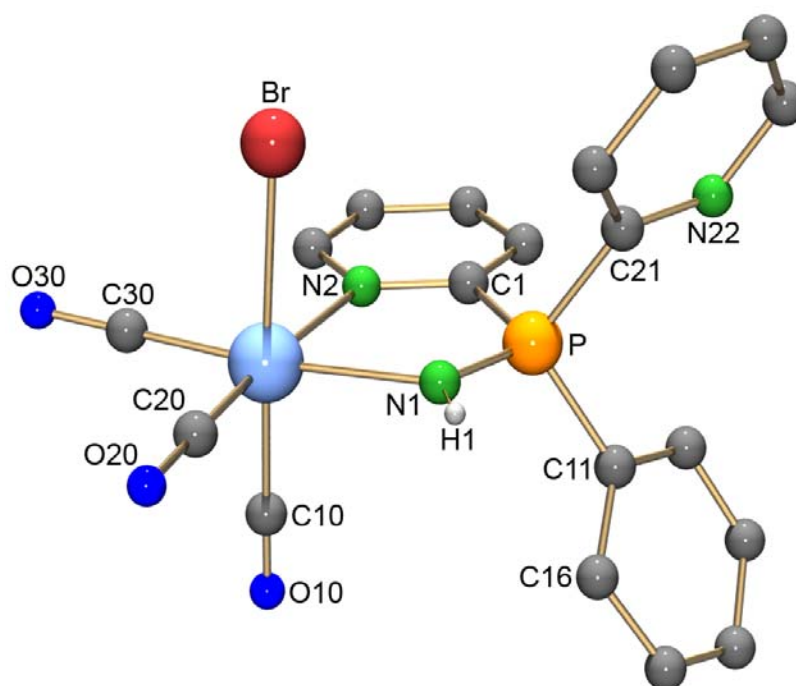


Abbildung 2.12: Moleküldarstellung von  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhPNH-N,N}')] \cdot [\text{49}]$

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in  $\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhPNH-N,N}')$ .

Re-C10	1.94(2)	C30-Re-C20	90.1(5)
Re-C20	1.86(2)	C30-Re-N2	96.7(4)
Re-C30	1.86(1)	C20-Re-N1	93.9(4)
Re-N2	2.240(8)	N2-Re-N1	79.3(3)
Re-N1	2.186(8)	C10-Re-Br	177.1(4)
Re-Br	2.612(1)	Re-N1-P	119.7(5)
N1-P	1.489(8)		

## 2.4.2 Nitridokomplexe

Der Nitridoligand ( $\text{N}^{3-}$ ) ist einer der stärksten bekannten  $\pi$ -Donorliganden. Er ist isoelektronisch mit dem Oxo- ( $\text{O}^{2-}$ ) und dem Imidoliganden ( $\text{RN}^{2-}$ ). Die hohe Ladung erlaubt dem Nitridoliganden, hohe Oxidationsstufen der Metalle (VII-V) zu stabilisieren. Rhenium- und Technetiumkomplexe der Oxidationsstufe(VI) sind mit Halogeniden oder Pseudohalogeniden bekannt. Austauschreaktionen mit anderen Liganden liefern Rhenium- oder Technetiumkomplexe in der Oxidationsstufe „+5“. Dabei sind häufig die Liganden gleichzeitig auch die Reduktionsmittel (z. B. Phosphane). Manchmal spielt auch das Lösungsmittel eine wichtige Rolle bei der Reduktion [1]. Zusammen mit den Oxotechnetium(V)-Komplexen spielen Nitridotechnetium(V)-Komplexe eine wichtige Rolle im Hinblick auf mögliche nuklearmedizinische Anwendungen [1, 4].

Der terminale Nitridoligand kann auf verschiedene Weise gebildet werden. Aus Oxokomplexen entsteht er bei Umsetzung mit Natriumazid, Dithiocarbazaten, Benzamidinen, Diphenylthioimininen, trimethylsilylierten Phosphaniminaten oder Hydrazinen. Außerdem führen die Reaktion von Metallhalogeniden mit Stickstofftrichlorid ( $\text{NCl}_3$ ) oder Aziden, die thermische Zersetzung von Thionitrosylen oder Photolyse von Isocyanatokomplexen zur Bildung des Nitridoliganden [1, 3].

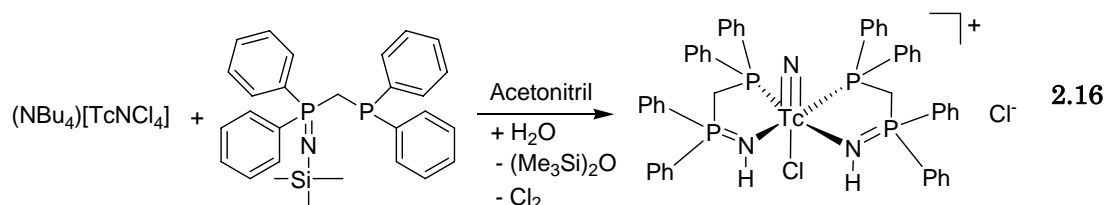
$[\text{MNCI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{MNCI}_2(\text{AsPh}_3)_2]$ ,  $[\text{MNCI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  und  $[\text{MNCI}_4]^-$ -Komplexe ( $\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$ ) sind wegen ihrer guten Ligandenaustauscheigenschaften geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese neuer Rhenium(V)- und Technetium(V)-Nitridokomplexe [1, 3].

Aufgrund des starken *trans*-Einflusses des Nitridoliganden haben viele Komplexe die Koordinationszahl 5. Bei neutralen Liganden wird die sechste Position häufig durch einen Halogenidliganden besetzt, um die Ladung des Metallions zu kompensieren.

### 2.4.2.1 Komplexe mit Diphenylphosphinomethyl(diphenyl)phosphanimin

Die Reduktion des Technetium(VI)-Komplexes  $(\text{NBu}_4)[\text{TcNCl}_4]$  durch Umsetzung mit einem Überschuss von  $\text{Me}_3\text{SiNP}(\text{Ph}_2)\text{CH}_2\text{PPh}_2$  in trockenem Acetonitril bei Raumtemperatur führt zu der Verbindung  $[\text{TcNCl}(\text{P}(\text{Ph}_2)\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph}_2)\text{NH-P,N})_2]\text{Cl}$  (s.

Gl. 2.16). Der Technetium(V)-Komplex wurde in Form gelber Nadeln aus der rot-braunen Mutterlösung isoliert. Die Kristalle sind luft- und hydrolysestabil und lösen sich in Acetonitril,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ . Die Valenzschwingung der NH-Gruppe des Imins erscheint im IR-Spektrum bei  $3135\text{ cm}^{-1}$ , während die P=N-Schwingung einen Wert von  $1115\text{ cm}^{-1}$  hat. Die bathochrome Verschiebung der Nitridobande mit einem Wert von  $1010\text{ cm}^{-1}$  ( $1080\text{ cm}^{-1}$  für das Edukt) wird durch das *trans*-ständige Chloratom bewirkt. Das Signal bei 6.3 ppm in  $^1\text{H}$ -NMR ist dem N-H Proton des Imins zuzuordnen. Die Protonen der Methylengruppen der Liganden ergeben ein Signal bei 3.1 ppm. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt das Phosphaniminsignal als ein Duplett eines Dupletts bei 52.08 ppm ( $dd$ ,  $J_{\text{Pimin-Pcis}} = 27\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{Pimin-Ptrans}} = 14\text{ Hz}$ ) und ein sehr breites Signal bei 37.8 ppm. Das Signal bei 37.8 ppm kann dem koordinierten Phosphan zugeordnet werden. Die Breite des  $^{31}\text{P}$ -Signal des direkt an das Technetium(V)-Atom gebundenen Phosphoratoms ist typisch. Es ist temperaturabhängig und wird durch die skalare Kopplung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns mit dem Quadrupolmoment des Technetiums erzeugt [101].

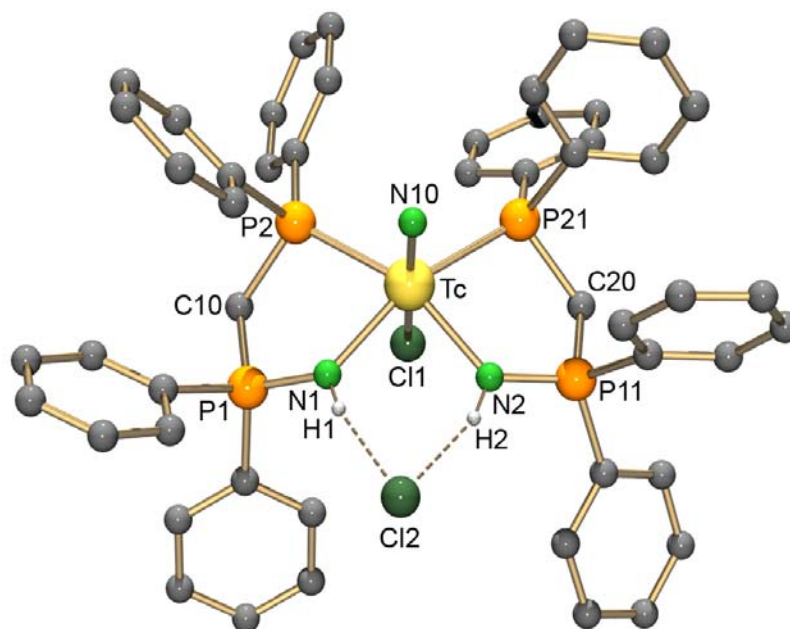


Die isolierten gelben Kristalle waren für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet. Eine Moleküldarstellung des Komplexkations ist in Abbildung 2.13 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.10 zusammengestellt.

$[\text{TcNCl}(\text{P}(\text{Ph}_2)\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph}_2)\text{NH-P,N})_2]\text{Cl}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$  zusammen mit zwei Molekülen Acetonitril in der asymmetrischen Einheit. Die Koordinationsumgebung des Technetiumatoms ist ein verzerrtes Oktaeder mit zwei *cis* koordinierten Phosphaniminliganden. Jedes bildet einen fünfgliedrigen Chelatring. Ein Chloroligand koordiniert *trans* zum Nitridoliganden. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind dem analogen Rheniumkomplex,  $[\text{ReNCl}(\text{P}(\text{Ph}_2)\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph}_2)\text{NH-P,N})_2]\text{Cl}$  [5], ähnlich. Aufgrund des starken *trans*-Einflusses des Nitri-

oliganden ist der Abstand zwischen dem Technetiumatom und dem Chloroliganden verhältnismäßig lang ( $\text{Tc-Cl1} = 2.715(1) \text{ \AA}$ ). Die Bindungswinkel zwischen dem Nitridoliganden und den äquatorialen Donoratomen sind aufgrund der Mehrfachbindung des Nitridoliganden größer als  $90^\circ$ . Außerdem unterscheiden sich die  $\text{N}\equiv\text{Tc-P}$ -Winkel ( $91.9(1)^\circ$  und  $91.7(1)^\circ$ ) und die  $\text{N}\equiv\text{Tc-N}$ -Winkel ( $105.8(1)^\circ$  und  $104.3(1)^\circ$ ) stark. Diese Unterschiede ergeben sich aus den sterischen Anforderungen, aber auch aus den gebildeten Wasserstoffbrücken zwischen den Chlorid-Ionen und den Stickstoffatomen der koordinierten Imine (s. Abbildung 2.13). Die Bindungslängen von  $\text{Tc-N1}$  und  $\text{Tc-N2}$  ( $2.103(3) \text{ \AA}$  bzw.  $2.106(3) \text{ \AA}$ ) liegen im Bereich für Donor-Akzeptor-Komplexe [82, 86, 94, 99, 100]. Eine Delokalisierung der Elektronendichte der  $\text{P=N}$ -Bindungen zu den benachbarten  $\text{P-C}$ -Bindungen bewirkt eine geringfügige Verkürzung der  $\text{P-C}$ -Bindungen in den Chelatringen.

Reaktionen von  $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2\text{Py}$  und  $\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$  mit den Nitridokomplexen  $(\text{NBu}_4)[\text{MnCl}_4]$  (Tc, Re) und  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  ergaben nur braune Lösungen, deren



**Abbildung 2.13:** Molekularstruktur von  $[\text{TcNCl}(\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{NH-P,N})_2]\text{Cl}$  mit Wasserstoffbrücken zwischen den Stickstoffatomen und dem Chloridion. [49]

**Tabelle 2.10:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [TcNCl(P(Ph<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>P(Ph<sub>2</sub>)NH-P,N)<sub>2</sub>]Cl · 2 (CH<sub>3</sub>CN).

Tc-N10	1.620(3)	N10-Tc-Cl1	164.1(1)	
Tc-Cl1	2.715(1)	N10-Tc-N1	105.8(1)	
Tc-N1	2.103(3)	N10-Tc-N2	104.3(1)	
Tc-N2	2.106(3)	N10-Tc-P2	91.9(1)	
Tc-P2	2.417(1)	N10-Tc-P21	91.7(1)	
Tc-P21	2.462(1)	Tc-N1-P1	127.6(2)	
N1-P1	1.586(3)	Tc-N2-P11	125.9(2)	
N2-P11	1.587(3)	N1-P1-C10	106.2(2)	
P1-C10	1.809(3)	P1-C10-P2	107.0(2)	
P2-C10	1.846(3)	C10-P2-Tc	103.9(1)	
P11-C20	1.794(3)	P2-Tc-N1	79.3(1)	
P21-C20	1.838(3)	N2-P11-C20	106.2(2)	
		P11-C20-P21	110.8(2)	
		C20-P21-Tc	101.5(1)	
		P21-Tc-N2	83.3(1)	
		N1-Tc-N2	83.6(1)	
	<b>D-H</b>	<b>H...A</b>	<b>D...A</b>	
			<b>&lt; DHA</b>	
N(2)-H(2)...Cl(2)'	0.86	2.51	3.322(3)	157.7
N(1)-H(1)...Cl(2)'	0.86	2.38	3.225(3)	167.4

Symmetricoperation: (') x+1/2, -y+1/2, z+1/2

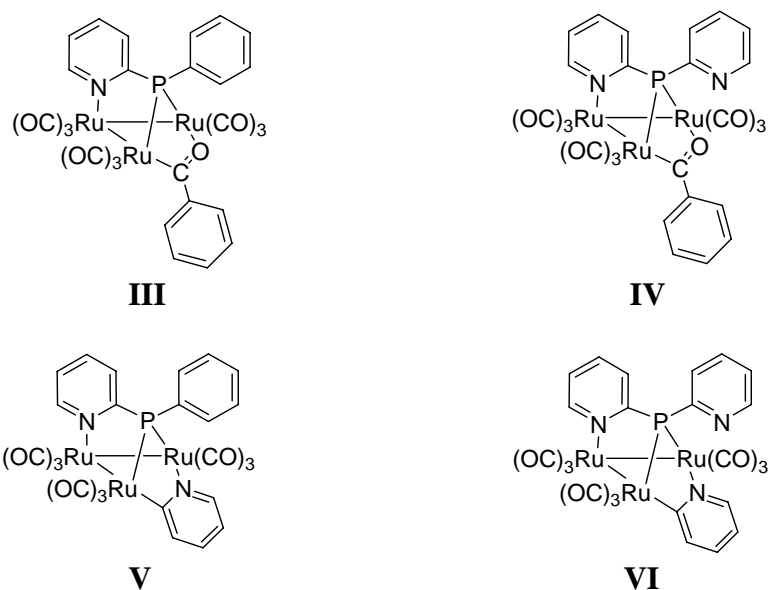
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren auf die Bildung von Phosphanoxiden schließen lässt. Das Fehlen weiterer <sup>31</sup>P-Signale lässt darauf schließen, dass die entstandenen Produkte paramagnetisch sind. IR-Spektren der dunkel gefärbten Niederschläge zeigten Schwingungen bei 1120-1110 cm<sup>-1</sup>, die die Bildung von Iminkomplexen nahe legen. Aus den vorliegenden Reaktionsgemischen konnten jedoch keine definierten Produkte isoliert werden.

## 2.5 Hydrolyse und P-C-Bindungsspaltung bei 2-Pyridylphosphaniminaten

Trimethylsilylierte Phosphaniminate sind hydrolyseempfindlich. Bereits bei Anwesenheit von Wasserspuren kommt es zur Bildung von  $R_3PNH$ . Größere Mengen von Wasser können zur Bildung von Phosphanoxid führen [67, 79]. Organophosphaniminate hydrolysieren in Wasser, im sauren [102] oder im basischen Medium [103] ebenfalls unter Bildung von  $RNH_2$  und  $OPR_3$ . Außerdem kommt es bei 2-Pyridylphosphaniminaten unter hydrolytischen Bedingungen zur P-C-Bindungsspaltung. Zum besseren Verständnis dieser Reaktionen wurden auch die verwandten 2-Pyridylphosphane bzw. tertiäre Phosphane in die Untersuchungen mit einbezogen.

1985 gab Philip E. Garrou [104] einen Überblick über die damals bekannten Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen mit Phosphanen, die zu einer P-C-Bindungsspaltung führen. Die bis dahin als relativ stabil angenommenen Phosphanliganden unterliegen unter bestimmten Bedingungen einer katalytischen Spaltung, die für die Übertragung der Reste am Phosphan auf andere Metalle ausgenutzt werden kann. Die P-C-Bindungsspaltungstendenz kann durch die Einführung von elektronenziehenden Liganden, in *para*-Position der Substituenten, erhöht wird [104, 105].

Für 2-Pyridylphosphane sind einige Beispiele von P-C-Bindungsspaltung bei Ruthenium- und Osmiumcarbonylkomplexen bekannt. Die Reaktion von  $[Ru_3(CO)_{12}]$  mit  $PPh_2Py$  mit einer katalytischen Menge von  $[N(PPh_3)_2]CN$  (Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumcyanid) ergab neben anderen Produkten den Komplex  $[Ru_3(\mu-\eta^2-C(O)Ph)(\mu_3-\eta^2-PPhPy)(CO)_9]$  [106] (**III**). Ähnliche Reaktionen [107] von  $[Ru(CO)_{12}]$  mit  $PPhPy_2$  bzw.  $PPy_3$  und  $[N(PPh_3)_2]Cl$  als Katalysator ergeben die Komplexe  $[Ru_3(\mu-PhCO)(\mu_3-PPy_2)(CO)_9]$  (**IV**) und  $[Ru_3(\mu-2-Py)(\mu_3-PPhPy)(CO)_9]$  (**V**) bzw.  $[Ru_3(\mu-2-Py)(\mu_3-PPy_2)(CO)_9]$  (**VI**). Bei der Reaktion von  $PPy_3$  mit  $[Ru(CO)_{12}]$  kommt es zur Umlagerung eines Pyridylringes unter P-C-Bindungsspaltung und Koordination des Pyridylringes an das Metallatom. In gleicher Weise kommt es bei der Reaktion von  $PPh_2Py$  mit  $[Ru(CO)_{12}]$  zur Abspaltung eines Phenylringes und zur Insertion eines CO-Liganden des benachbarten Metalls. Dagegen wurde bei der Reaktion mit  $PPhPy_2$  sowohl die Abspaltung des Pyridylringes als auch des Phenylringes beobachtet. Beim Osmiumkomplex  $[Os_3(CO)_{10}(\mu-PPh_2Py)]$  wird eine P-C-Bindungsspaltung nur



bei höheren Temperaturen beobachtet [19, 108]. Generell scheinen Osmiumverbindungen stabiler gegen P-C-Bindungsbruch zu sein. Dies kann auch bei der Umsetzung von [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>H<sub>2</sub>] mit PPh<sub>2</sub>Py beobachtet werden [109].

Uchida et al. [110-112] berichteten von einer Reihe von Versuchen mit PPy<sub>3</sub> und OPPy<sub>3</sub>, wobei aus diesen Phosphanen, abhängig von den Reaktionsbedingungen, Pyridin, 2,2'-Bipyridin oder 5-substituierte 2,2'-Bipyridin erhalten wurden. Reaktionen von verschiedenen Organotris(2-pyridyl)phosphoniumbromiden mit Wasser erzeugen Pyridin oder 2,2'-Bipyridin (s. Abbildung 2.14). Die Reaktionen von PPy<sub>3</sub> und OPPy<sub>3</sub> mit Halogeniden in Anwesenheit von Wasser oder Alkoholen führen ebenfalls zu 2,2'-Bipyridin und 5-substituiertem 2,2'-Bipyridin, Abbildung 2.15. Der vorgeschlagene

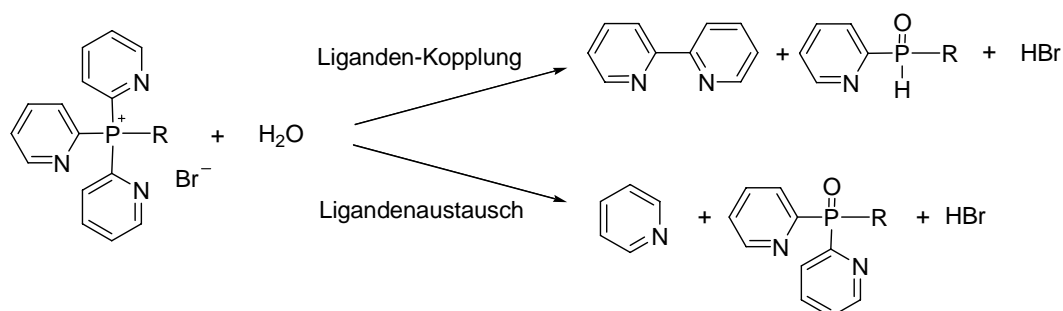
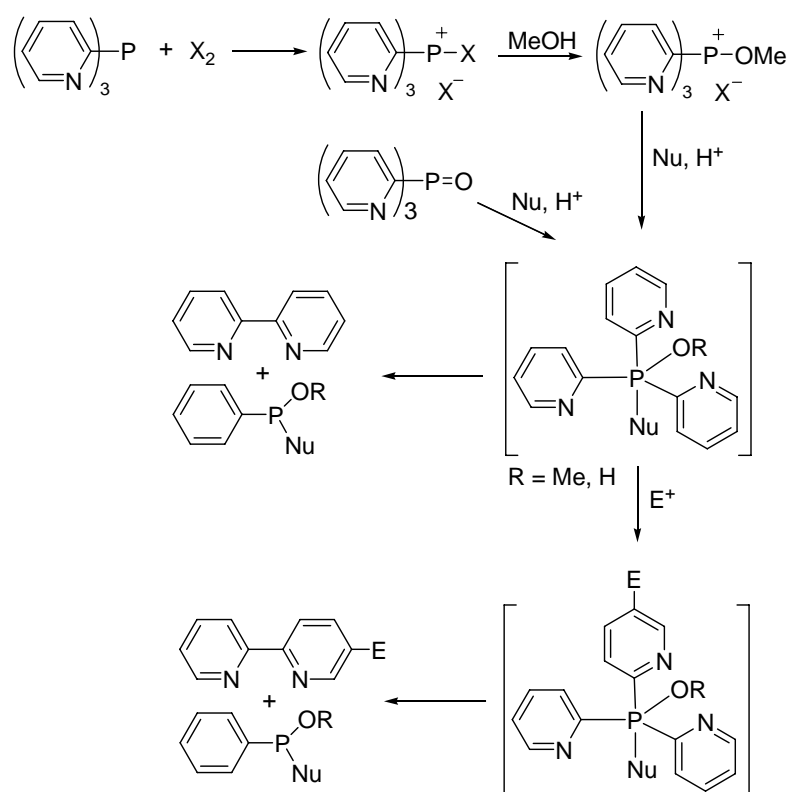


Abbildung 2.14: Reaktion von Organotris(2-pyridyl)phosphoniumbromiden mit Wasser



ne Reaktionsmechanismus basiert auf der Bildung eines fünffach koordinierten Phosphorintermediates (Abbildung 2.15), das durch nukleophilen Angriff an das Phosphoratom gebildet wird. Die nachfolgende Kopplung der axialen und äquatorialen Pyridylsubstituenten führte zur Bildung von 2,2'-Bipyridin. Das Vorliegen eines Elektrophils begünstigt durch den elektronenziehenden Effekt des Pyridinringes die Bildung von 5-substituierten 2,2'-Bipyridinen.



**Abbildung 2.15:** Reaktionsmechanismus der Bildung von 2,2'-Bipyridin und 5-substituiertem 2,2'-Bipyridin.

2-Pyridylphosphaniminate zeigen ähnliche Reaktionen bei nukleophilem Angriff wie 2-Pyridylphosphanoxid, wobei Organoamidophosphansäuren  $(\text{RN}(\text{H})\text{P}(=\text{O})\text{R}_2)$  isoliert wurden [113]. Im sauren Medium wurden Amin und Phosphanoxid gebildet (s. Abbildung 2.16.), während es im basischen Milieu zur P-C-Bindungsspaltung und zur Bildung von  $\text{RN}(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{R}_2$  kommt, Abbildung 2.16.

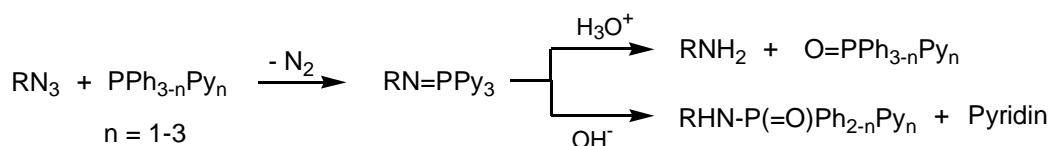
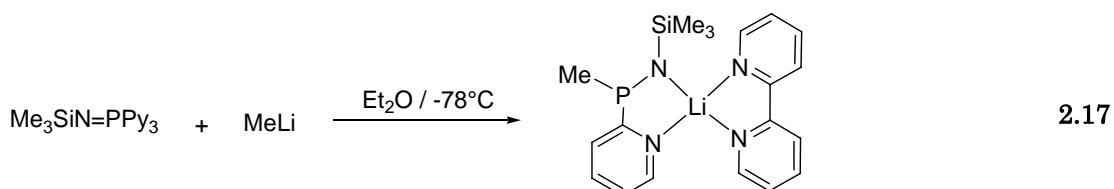


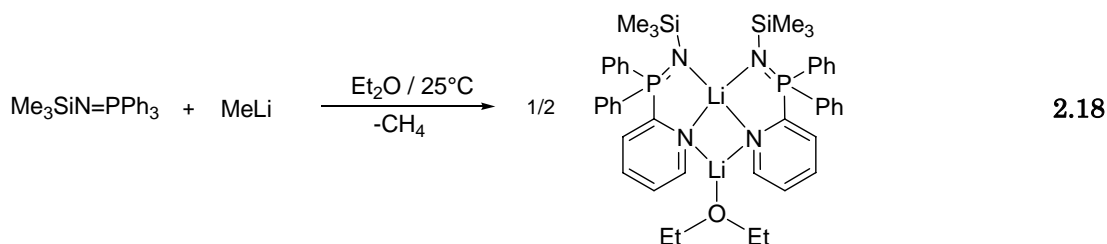
Abbildung 2.16: Hydrolyse von 2-Pyridylphosphaniminaten im sauren und basischen Milieu.

Bei Phenylpyridylphosphanen kommt es im basischen Medium generell zur Abspaltung eines Pyridylringes; die Abspaltung von Phenylringen wurde nicht beobachtet. Das steht im Einklang mit den Untersuchungen zur Hydrolyse von  $\text{RNPPH}_3$ . Bei basischer Hydrolyse kommt es auch hier nicht zum P-C-Bindungsbruch. Es bildet sich  $\text{RNH}_2$  und  $\text{OPPh}_3$ .

Die Unterschiede in der Reaktivität von 2-Pyridylphosphaniminaten und den Triphenylphosphaniminaten wurden anhand von Reaktionen mit  $\text{MeLi}$  untersucht [114]. Die Reaktion von  $\text{Me}_3\text{SiNPPy}_3$  mit  $\text{MeLi}$  ergab den Komplex  $[\text{Li}(\text{Bipy})\text{-(N}(\text{SiMe}_3)\text{PMePy)}]$ , Gleichung 2.17. Das Phosphoratom der Oxidationsstufe (V) wird



dabei zu Phosphor(III) reduziert. Das gebildete 2,2'-Bipyridin koordiniert dann an das Lithiumatom. Die gleiche Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiNPPH}_3$  liefert dagegen die *ortho*-metallierte Spezies  $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Li}_2(\mu\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]$  (s. Gl. 2.18).



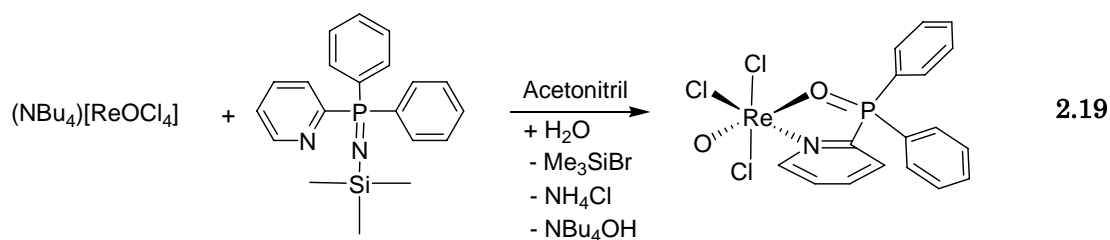
Offensichtlich hat der elektronenziehende Effekt des Pyridylringes den nukleophilen Angriff an das Phosphoratom ermöglicht, in dessen Folge die P-C-Bindungsspaltung erfolgte.

Die folgenden Abschnitte zeigen eine ähnliche Reaktivität der 2-Pyridylphosphanimate bei Reaktionen mit Oxo- und Carbonylrheniumkomplexen. Auch bei diesen Reaktionen kommt es in Folge der Hydrolyse zur P-C-Bindungsspaltung.

## 2.5.1 Oxokomplexe

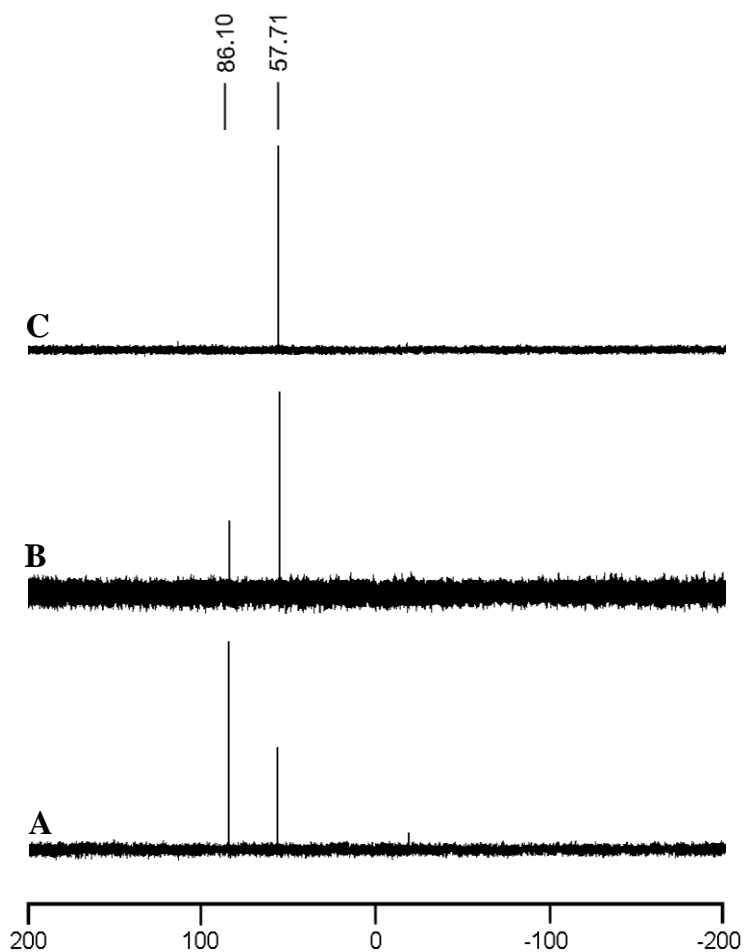
### 2.5.1.1 Reaktionen mit Diphenyl-2-pyridylphosphanimat

Die Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  mit einem Äquivalent  $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2\text{Py}$  in Acetonitril bei Raumtemperatur ergab eine grünbraune Lösung, die in Anwesenheit von Spuren von Feuchtigkeit den Komplex  $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$  bildete (s. Gl. 2.19). Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mutterlösung zeigte unmittelbar nach Mischung der



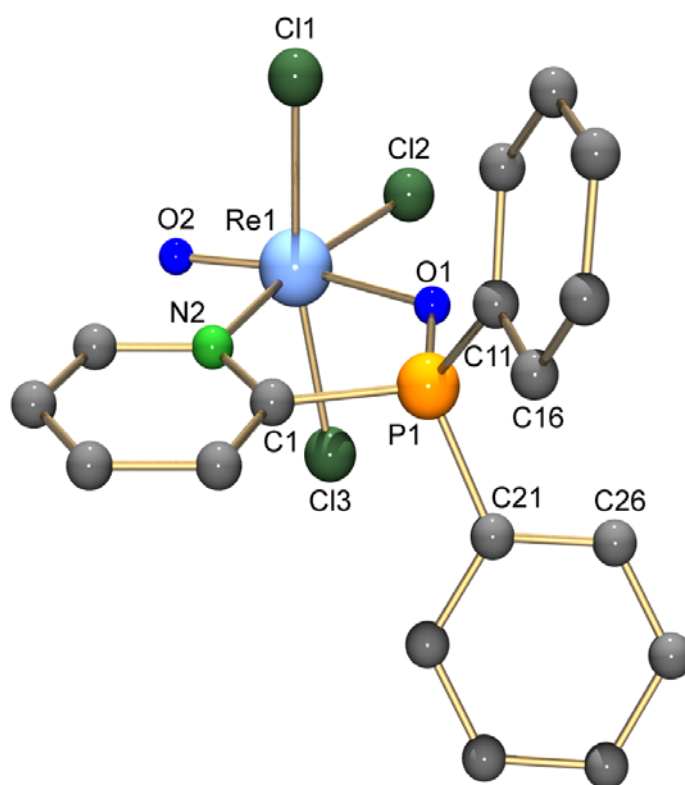
Reaktanten zwei Signale bei 86.10 und 57.71 ppm. Das Signal bei 86.10 ppm verliert allmählich an Intensität, während die des Signals bei 57.71 ppm zunimmt (s. Abbildung 2.17). Nach ungefähr 15 Tagen bei Raumtemperatur ist kein Signal bei 86.10 ppm mehr zu beobachten, es bleibt nur das Signal bei 57.71 ppm. Während dieser Zeit fällt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Das nach Entfernung des Lösungsmittels gebildete Öl wurde aus Aceton/Xylol kristallisiert. Luft- und hydrolysestabile Kristalle von  $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$  wurden aus dieser Lösung isoliert. Die Kristalle sind in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die Verbindung löst sich in DMSO,

zersetzt sich darin jedoch langsam unter Bildung von Phosphanoxid. Eine  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchung der DMSO-Lösung zeigt ein Signal bei 57.71 ppm, das dem Komplex  $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$  zugeordnet werden kann. Das IR-Spektrum zeigt eine deutlich sichtbare  $\text{Re}=\text{O}$ -Schwingung bei  $988\text{ cm}^{-1}$  und die starke  $\text{P}=\text{O}$ -Schwingung bei  $1123\text{ cm}^{-1}$ . Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum erkennt man den Molpeak  $[\text{M}^+]$  bei  $m/z = 587$ . Die Fragmentierung verläuft durch Abspaltung von  $\text{Cl}^-$  ( $m/z = 552$ ,  $[\text{ReOCl}_2(\text{OPPh}_2\text{Py})]^+$ ).



**Abbildung 2.17:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopische Untersuchung der Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  mit einem Äquivalent  $\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\text{Py}$ . Aufgenommen **A**) nach einem Tag, **B**) nach vier Tagen und **C**) nach fünfzehn Tagen.

Die Bildung von Phosphanimin konnte mittels Elementaranalyse ausgeschlossen werden. Die Röntgenstrukturanalyse belegt die Zusammensetzung des Komplexes  $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$ , der in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert. Die gleiche Verbindung entsteht aus  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  und  $\text{PPh}_2\text{Py}$  in Aceton. Die Strukturanalyse der erhaltenen grünen Nadeln zeigt, dass  $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$  mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit kristallisiert. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in Abbildung 2.18 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.11 zusammengefasst und stimmen mit denen in der Literatur überein [14].



**Abbildung 2.18:** Moleküldarstellung von  $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$ . [49]

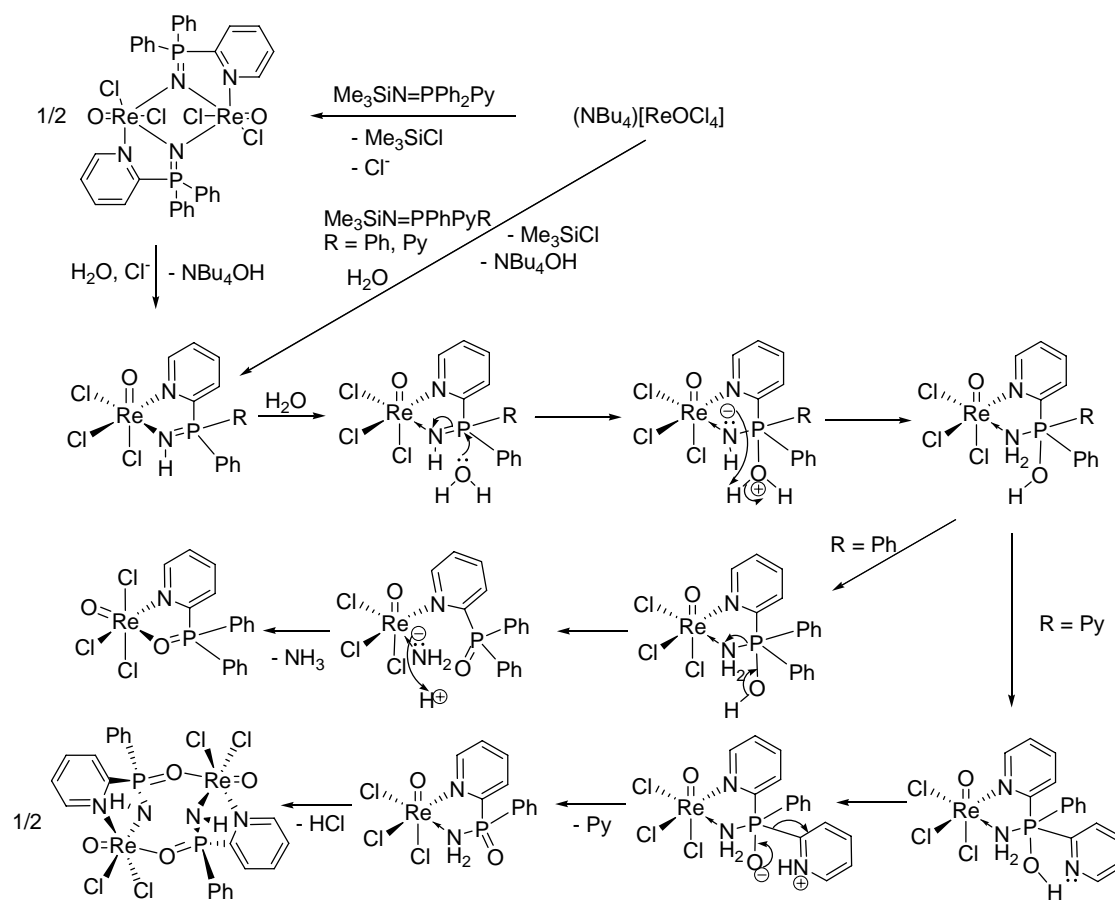
Die Bildung des Phosphanoxidkomplexes ist die Folge der Hydrolyse des Imidats, wie sie bereits früher beobachtet wurde [79]. Die Annahme, dass die Hydrolyse bereits vor der Koordination an das Metall stattgefunden hat, ist unwahrscheinlich, da

**Tabelle 2.11:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [ReOCl<sub>3</sub>(OPPh<sub>2</sub>Py-O,N)]

Molekül 1		Molekül 2	
Re1-O2	1.677(5)	Re2-O4	1.870(6)
Re1-O1	2.098(4)	Re2-O3	2.103(5)
Re1-N2	2.175(6)	Re2-N32	2.174(5)
Re1-Cl1	2.372(2)	Re2-Cl4	2.355(2)
Re1-Cl2	2.315(2)	Re2-Cl5	2.322(2)
Re1-Cl3	2.379(2)	Re2-Cl5	2.359(2)
P1-O1	1.520(5)	P2-O3	1.518(5)
O1-Re1-N2	78.0(2)	O3-Re2-N32	78.6(2)
N2-Re1-O2	89.2(2)	N32-Re2-O4	93.5(2)
O2-Re1-Cl2	103.3(2)	O4-Re2-Cl5	99.1(2)
Cl2-Re1-O1	89.6(1)	Cl5-Re2-O3	88.9(1)
Cl1-Re1-Cl3	167.5(1)	Cl4-Re2-Cl6	169.8(1)
O1-Re1-O2	166.9(2)	O3-Re2-O4	172.1(2)
Re1-O1-P1	123.3(2)	Re2-O3-P2	123.8(2)

es in diesem Fall zum P-C-Bindungsbruch unter Ausbildung von trimethylsilylierter Amidodiphenylphosphansäure (Me<sub>3</sub>SiN(H)P(=O)Ph<sub>2</sub>) [113] kommen sollte. Die Koordination des Pyridylringes an das Rheniumatom vermeidet die P-C-Bindungsspaltung [107]. Aufgrund der spektroskopischen Untersuchungen kann die primäre Bildung eines Phosphaniminats postuliert werden. Das Signal bei 86.1 ppm in den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren kann, in Analogie zu dem Komplex [ReOCl<sub>2</sub>(μ-N-NP(Ph<sub>2</sub>)PCH<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>)P)]<sub>2</sub> (s. **II**, Abschnitt 2.4) [5], einen Phosphaniminat oder Phosphanimin zugeordnet werden. Der intermediär gebildete Komplex sollte damit die Zusammensetzung [ReOCl<sub>2</sub>(μ-N-NPPh<sub>2</sub>Py)]<sub>2</sub> oder [ReOCl<sub>3</sub>(PyPh<sub>2</sub>PNH-N,N')] haben (s. Abbildung 2.19). Darin wird mit Spuren von Wasser das Stickstoffatom des Iminats protoniert. Durch nukleophilen Angriff eines Wassermoleküls auf das Phosphoratom kommt es zur Bildung eines fünf-

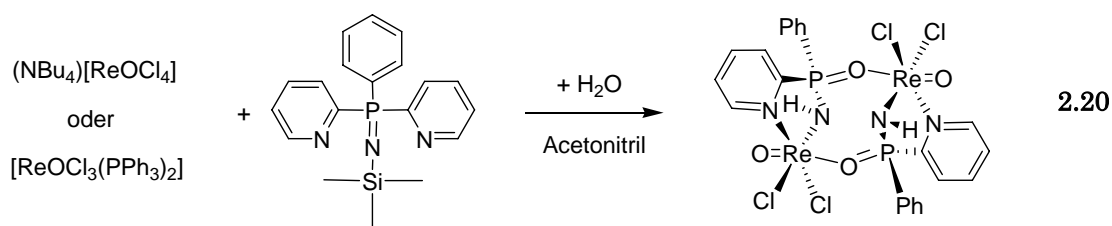
fachkoordinierten Phosphoratoms. Weitere Protonierung des Stickstoffatoms führt zur Abspaltung des Ammoniaks und zur Bildung von Phosphanoxid. Die Isolierung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unterstützt diesen Mechanismus.



**Abbildung 2.19:** Reaktionsmechanismus der Bildung von  $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$  und  $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O,NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$ .

### 2.5.1.2 Reaktionen mit Bis-2-pyridylphenylphosphaniminat

$(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  reagiert mit einem Äquivalent  $\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\text{Py}_2$  in Acetonitril bei Raumtemperatur unter Bildung von  $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O,NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$  (s. Gl. 2.20). Die Reaktionsmischung färbt sich grün und nach kurzem Rühren fällt ein blaues Pulver aus. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mutterlösung zeigt ein Signal bei 43.17 ppm, das im Erwartungsbereich für Phosphanimin- bzw. Phosphaniminato-



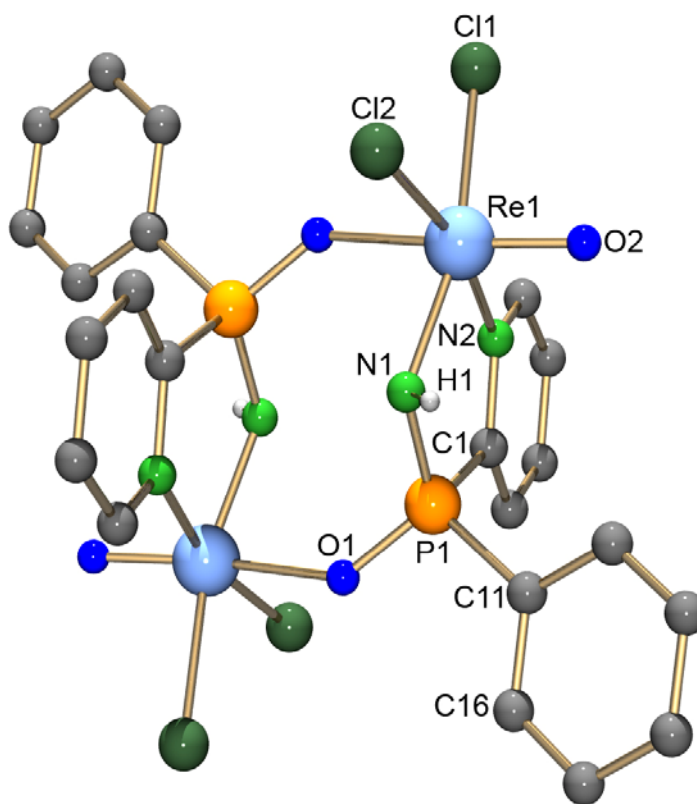
komplexe liegt. Alle Versuche, weitere Verbindungen aus der Mutterlauge zu isolieren, schlugen fehl. Bei Verwendung eines Überschusses an  $\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$  konnte im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Bildung von Phosphanoxid nachgewiesen werden. In den Reaktionen, bei denen das Phosphanoxid gebildet wurde, konnten auch im IR-Spektrum Ammonium-Ionen nachgewiesen werden.

Das IR-Spektrum des blauen Pulvers zeigt eine starke Bande bei  $3267\text{ cm}^{-1}$ , die der N-H-Schwingung zugeordnet werden kann. Die  $\text{Re}=\text{O}$ -Bande erscheint bei  $984\text{ cm}^{-1}$ , während die  $\text{P}=\text{O}$ -Schwingung einen Wert von  $1189\text{ cm}^{-1}$  hat. Eine weitere Bande bei  $1142\text{ cm}^{-1}$  ist der P-N-Schwingung zuzuordnen. Wegen der geringen Löslichkeit des Pulvers war es nicht möglich, NMR- bzw. Massenspektren aufzunehmen. Eine kleine Menge des Pulvers wurde in einer Mischung aus Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Daraus bildeten sich luft- und hydrolysestabile, blaue Platten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

Der Komplex  $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O},\text{NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$  bildet sich auch, wenn  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit äquivalenter Menge von  $\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$  in absolutem Acetonitril unter Rückfluss umgesetzt wird (s. Gl. 2.20). Aus dem roten Reaktionsgemisch fällt das blaue  $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O},\text{NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$  aus. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der verbleibenden Mutterlauge zeigt kein Signal, was auf eine paramagnetische Substanz schließen lässt. Aus dieser Lösung konnte jedoch kein weiteres Produkt isoliert werden.

$[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O},\text{NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$  mit zwei Komplexmolekülen und vier Acetonmolekülen in der Elementarzelle. Eine Darstellung des neutralen Komplexes ist in Abbildung 2.20 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.12 zusammengestellt.





**Abbildung 2.20:** Moleküldarstellung von  $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O}, \text{NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$ . [49]

Die Strukturaufklärung zeigt ein symmetrisches Dimer mit verzerrt oktaedrischen Koordinationszentren. Das Dimer ist durch zwei OPPhPyNH-Einheiten verbrückt. Die äquatorialen Positionen sind jeweils von zwei *cis*-koordinierten Chloroliganden, einem Pyridylring und dem Amid-Stickstoffatom der  $\{\text{OPHPyNH}\}^-$ -Einheiten besetzt. Die *trans*-Position zum Oxoliganden ist durch das Sauerstoffatom des Phosphanoxids der zweiten  $\{\text{OPHPyNH}\}^-$ -Einheit besetzt. Eine Koordination von Sauerstoffatomen *trans* zum Oxoliganden wird häufig beobachtet [3]. Damit bildet sich durch die Amidliganden ein achtgliedriger Metallazyklus. Die Bildung eines Nitridokomplexes anstelle des Oxokomplexes wurde durch Vergleich der Ellipsoide ausgeschlossen. Auf die gleiche Weise und durch die Anordnung der Elektronendichte der Wasserstoffatome konnte der nicht koordinierte Ring als Phenylring zugeordnet werden.

**Tabelle 2.12:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [ $\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O,NN}'\text{-OPPhPyNH})_2\}_2 \cdot 2 \text{ Aceton}$ ].

Re1-Cl1	2.420(3)	Cl1-Re1-Cl2	90.1(1)
Re1-Cl2	2.345(3)	Cl1-Re1-N2	95.9(3)
Re1-O2	1.63(1)	Cl2-Re1-N1	87.9(3)
Re1-N2	2.15(1)	N2-Re1-N1	83.2(4)
Re1-N1	2.01(1)	O1'-Re1-O2	167.9(4)
Re1-O1'	2.119(8)	O1'-Re1-Cl1	79.2(2)
N1-P1	1.61(1)	O1'-Re1-Cl2	89.0(2)
P1-O1	1.520(8)	O1'-Re1-N1	85.4(4)
		O1'-Re1-N2	80.7(4)
		O2-Re1-Cl1	92.9(3)
		O2-Re1-Cl2	100.2(3)
		O2-Re1-N1	102.6(4)
		O2-Re1-N2	91.2(4)
		Re1-N1-P1	121.1(6)
		Re1'-O1-P1	138.2(5)
		O1-P1-N1	117.4(6)
		C1-P1-C11	111.3(6)
		O1-P1-C1	108.6(5)
		O1-P1-C11	107.1(6)

	<b>D-H</b>	<b>H...A</b>	<b>D...A</b>	<b>&lt; DHA</b>
N(1)-H(1A)...O(3)''	0.91	2.33	2.92(1)	122.9

Symmetrieoperationen: (') -x+1, -y+2, -z; (') -x+1, -y+2, -z+1.

Die Verzerrung des idealen Oktaeders ergibt sich aus dem Bisswinkel des Chelatliganden. Die Re1-O2-Doppelbindung verursacht O2-Re-L-Winkel (L = äquatoriale Liganden), die größer als 90° sind. Die Bindungslängen Re-O2 und Re-O1' (1.63(1) Å bzw. 2.119(8) Å) stimmen mit den Mittelwerten der Bindungslängen eines {O-Re=O}-

Fragmentes überein [14, 115-117]. Die Bindungslänge P1-N1 (1.61(1) Å) liegt im Bereich der P=N-Doppelbindungen [5]. Das kann durch eine partielle Delokalisierung der P=O-Doppelbindung und die negative Ladung der P-N-Bindung erklärt werden. Die P1-O1-Bindung (1.520(8) Å) kann einer Doppelbindung zugeordnet werden. Sie unterscheidet sich nur unwesentlich von den entsprechenden Bindungslängen in nicht koordinierten Organoamidophosphansäuren  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{N}(\text{H})\text{P}(=\text{O})(\text{Py})_2$  (P-N = 1.627(3) Å; P-O = 1.482(4) Å) [113]. Auch der Wert des N-P-O-Winkels (117.4(6)°) unterscheidet sich kaum von dem des nicht koordinierten Amids (115.0(2)°). Die Re1-N1-Bindungslänge (2.01(1) Å) ist leicht kürzer als die Re-N-Bindungslängen in den Phosphaniminkomplexen [5, 82], was ebenfalls für eine Delokalisierung der Elektronendichte N1-P-O1 spricht. Die Lage des Wasserstoffatoms des Amids wurde für die idealisierte Position berechnet. Es bildet sich eine Wasserstoffbrücke zum eingebauten Aceton aus.

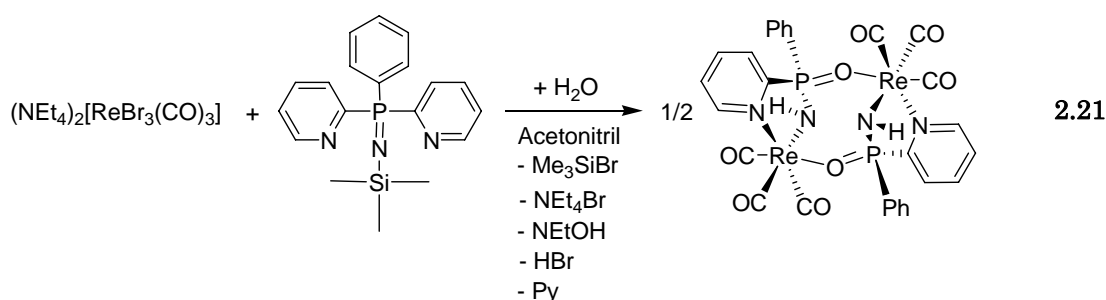
Die Bildung des Komplexes  $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O,NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$  kann durch P-C-Bindungsspaltung erklärt werden. Durch Spuren von Wasser kommt es zur Bildung des fünffachkoordinierten Phosphoratoms. Es kann ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wie er in Abschnitt 2.5.1.1 erläutert wurde, angenommen werden. Durch den elektronenziehenden Effekt des Stickstoffatoms kommt es zur Abspaltung des Pyridylringes (s. Abbildung 2.19), wie es bereits in anderen Arbeiten beobachtet wurde [112-114]. Eine Abspaltung des Phenylringes kann aufgrund der hohen Ausbeute des erhaltenen Komplexes  $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$  (Abschnitt 2.5.1.1), ausgeschlossen werden. Es kommt zur Koordination eines Pyridylringes und der Amidfunktion an das Rheniumatom. Das später gebildete Oxid koordiniert an ein weiteres Rheniumatom.

Die P-C-Bindungsspaltung ist abhängig vom Lösungsmittel. Eine Reaktion in THF führt nicht zur Bildung von  $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O,NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$ . Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum spricht für die Bildung einer paramagnetischen Verbindung. Aus dem angefallenen grünen Öl konnte jedoch lediglich  $\text{NH}_4\text{Cl}$  isoliert werden.

## 2.5.2 Carbonylkomplexe

### 2.5.2.1 Reaktionen mit Bis-2-pyridylphenylphosphaniminat

Auch Reaktionen von Carbonylkomplexen mit  $\text{Me}_3\text{SiNPPhPy}_2$  führen zur P-C-Bindungsspaltung. Wie bereits diskutiert wurde, kommt es durch Spuren von Wasser bei den Reaktionen von Carbonylkomplexen mit Phosphaniminaten zur Bildung von Phosphanimininen [82] (s. Abschnitt 2.4). Auf einem zweiten Reaktionspfad führen diese Wasserspuren bei 2-Pyridylphosphaniminaten zur P-C-Bindungsspaltung. Der Komplex  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-O}_3\text{NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$  wird als Nebenprodukt bei der Reaktion von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$  mit einem Äquivalent  $\text{Me}_3\text{SiNPPhPy}_2$  in Acetonitril gebildet (Abschnitt 2.4.1.2) (s. Gl. 2.21). Obwohl die Reaktion zu Beginn unter inerten Bedingun-

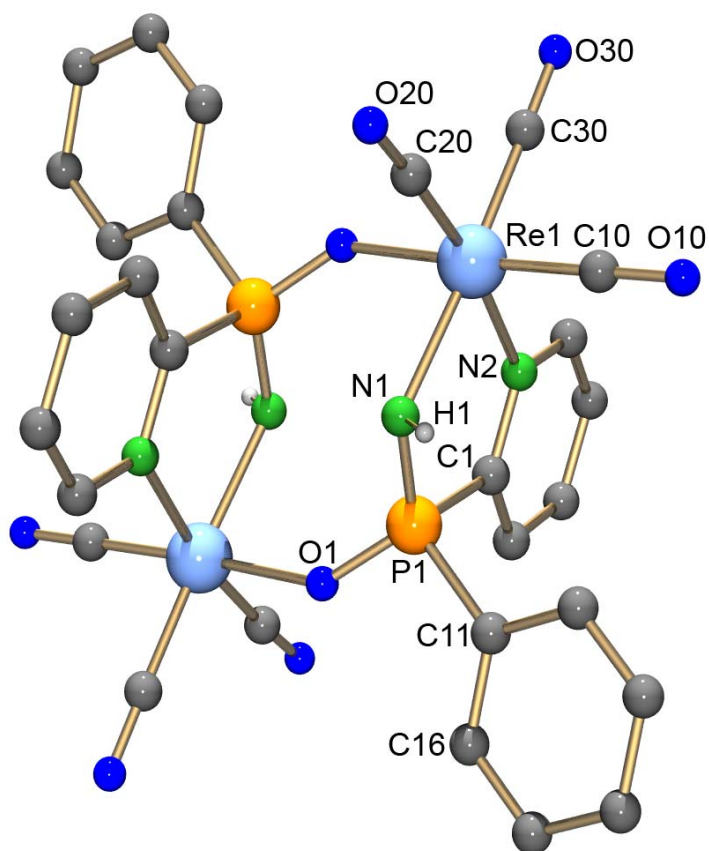


gen durchgeführt wurde, fand die Aufarbeitung der Produkte ohne Ausschluss von Feuchtigkeit statt, da die Bildung von Phosphanimininen nur bei Gegenwart von Wasserspuren erfolgt. Am Ende der Reaktion wurde  $(\text{NEt}_4)\text{Br}$  durch Zugabe von trockenem THF ausgefällt. Der Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt. Die Mutterlösung wurde zur Trockne eingeeengt und das erhaltene gelbe Öl in nicht trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Aus dieser Lösung fiel  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhPNH-N,N}')]_2$  aus, das abfiltriert wurde. Aus der verbliebenden  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung kristallisieren hydrolysestabile, farblose Nadeln, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Wegen der kleinen Menge von Kristallen wurde nur die Kristallstrukturanalyse des Komplexes angefertigt.

$[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-O}_3\text{NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\bar{P}1$  mit zwei zentrosymmetrischen Dimeren in der Elementarzelle als  $\text{H}_2\text{O}$ -Solvat. Der Koordinationsmodus des gebildeten  $\{\text{OPPhPyNH}\}^-$ -Liganden entspricht dem in  $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-$

O,NN'-OPPhPyNH)}<sub>2</sub>]. Eine Darstellung des neutralen Komplexes ist in Abbildung 2.21 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.13 zusammengestellt. Da sich beide Moleküle nur unwesentlich unterscheiden, werden die wichtigsten Daten beider Moleküle im Mittelwert diskutiert.

Die Rheniumatome werden durch zwei {OPPhPyNH}<sup>-</sup>-Einheiten verbrückt. Die Rheniumatome sind jeweils durch drei Carbonylliganden *facial* koordiniert. Der nicht koordinierte Ring wurde durch Vergleich der Ellipsoide und der Anordnung der Elektronendichte der Wasserstoffatome als Phenylring identifiziert. Durch den *trans*-Einfluss der Carbonylliganden sind die Bindungslängen Re1-N1 (2.163(6) Å), Re1-N2 (2.206(7) Å) und Re1-O1' (2.174(6) Å) länger als die entsprechenden Bindungslängen des Oxokomplexes [{ReOCl<sub>2</sub>(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}<sub>2</sub>]. Die Delokalisierung der Elektronendichte in der Einheit {O=P-N} ist auch hier deutlich. Sowohl die Bindungslängen



**Abbildung 2.21:** Molekülstruktur von [{Re(CO)<sub>3</sub>(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}<sub>2</sub>]. [49]

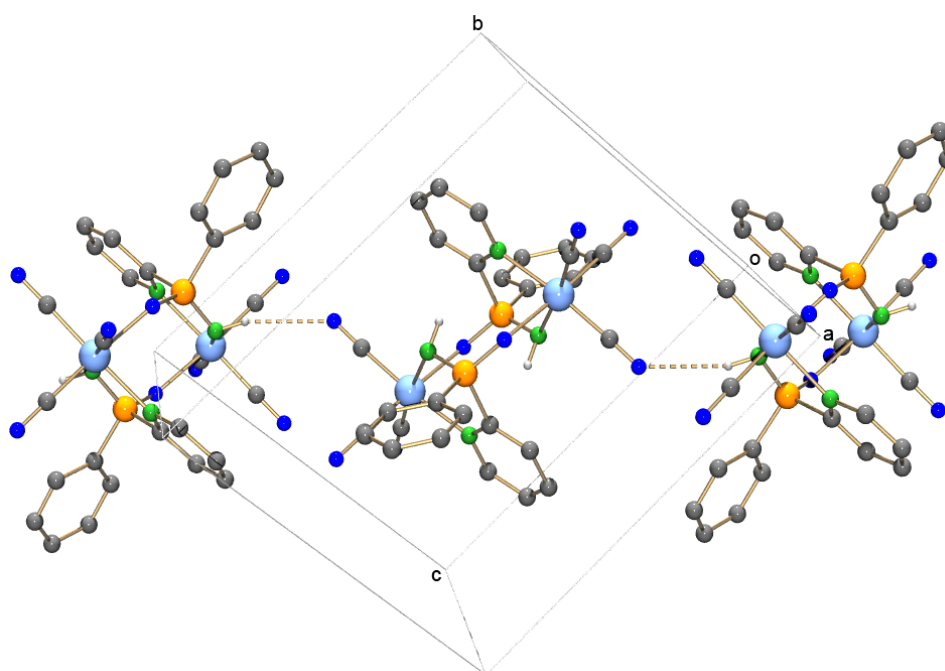
**Tabelle 2.13:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [ $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-O},\text{NN}'\text{-OPhPyNH})_2\}_2\} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ].

Molekül 1		Molekül 2		
Re1-C10	1.876(8)	Re3-C70	1.891(9)	
Re1-C20	1.915(9)	Re3-C80	1.93(1)	
Re1-C30	1.907(8)	Re3-C90	1.928(9)	
Re1-N2	2.207(6)	Re3-N62''	2.205(7)	
Re1-N1	2.160(6)	Re3-N61''	2.165(6)	
Re1-O1'	2.158(5)	Re3-O3	2.189(6)	
N1-P1	1.577(7)	N1-P1	1.581(7)	
P1-O1	1.506(6)	P1-O1	1.519(6)	
C30-Re1-C20	89.8(4)	C90-Re3-C20	89.3(4)	
C30-Re1-N2	98.0(3)	C90-Re3-N62''	95.3(3)	
C20-Re1-N1	92.7(3)	C80-Re3-N61''	96.0(3)	
N2-Re1-N1	79.1(2)	N62''-Re3-N61''	79.2(3)	
O1'-Re1-C10	174.8(3)	O3-Re3-C70	177.2(3)	
O1'-Re1-C20	94.7(3)	O3-Re3-C80	93.7(3)	
O1'-Re1-C30	88.5(3)	O3-Re3-C90	91.7(3)	
O1'-Re1-N1	86.1(2)	O3-Re3-N61''	84.9(2)	
O1'-Re1-N2	81.8(2)	O3-Re3-N62''	83.4(2)	
Re1-N1-P1	122.3(4)	Re3''-N61-P4	121.5(4)	
Re1'-O1-P1	141.1(3)	Re3-O3-P4	133.1(3)	
O1-P1-N1	120.7(4)	O3-P4-N61	120.1(4)	
C1-P1-C11	106.2(3)	C61-P4-C71	105.6(4)	
O1-P1-C1	110.0(3)	O3-P4-C61	110.3(4)	
O1-P1-C11	104.4(3)	O3-P4-C71	106.0(4)	
	<b>D-H</b>	<b>H...A</b>	<b>D...A</b>	<b>&lt; DHA</b>
N(1)-H(1A)...O(80)'''	0.90	2.65	3.49(1)	153.7

Symmetrieoperation: (') -x, -y, -z; (') -x+1, -y+1, -z+1; (''') -x, -y+1, -z+1.

P1-O1 (1.513(6) Å) und P1-N1 (1.579(7) Å) als auch der Bindungswinkel O-P-N mit einem Wert von 120.4° stützen diese Annahme.

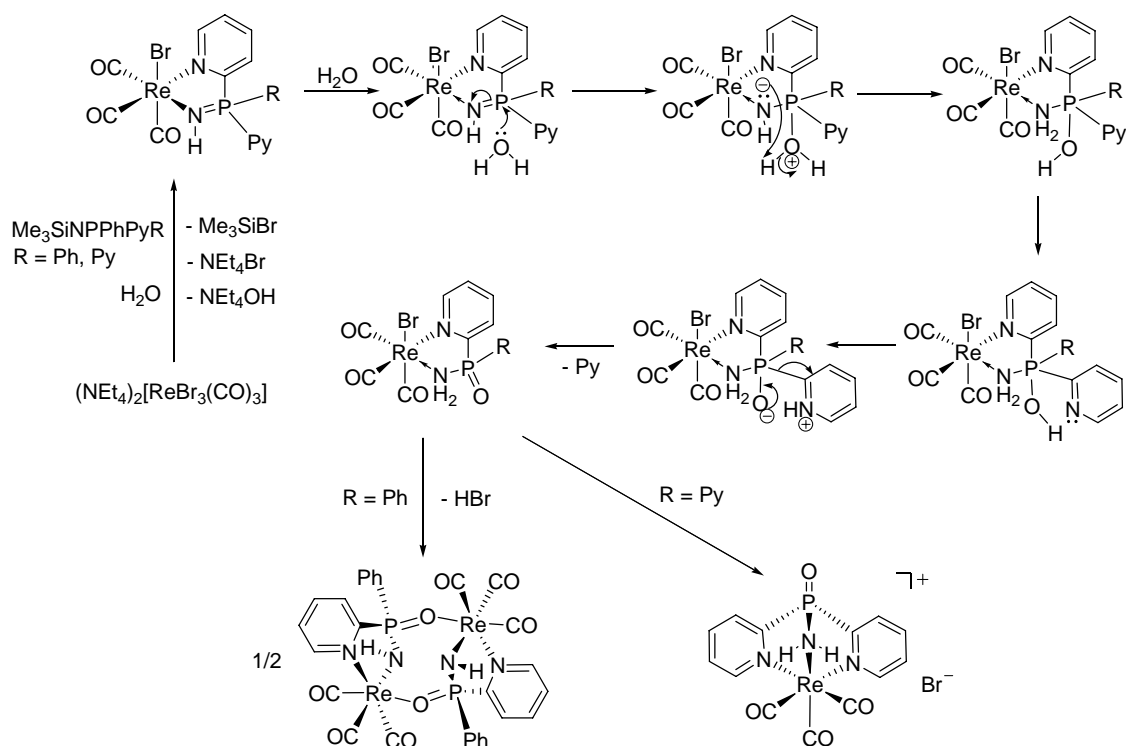
Die Lage des Wasserstoffatoms des Amids wurde für die idealisierte Position berechnet. Dieses azide Wasserstoffatom bildet eine Wasserstoffbrücke zu dem Sauerstoffatom eines Carbonylliganden des benachbarten Komplexmoleküls (s. Tabelle 2.13). Die Ausbildung einer Kettenstruktur im Festkörper ist in Abbildung 2.22 gezeigt.



**Abbildung 2.22:** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-O},\text{NN}^{2-}\text{-OPPhPyNH})\}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . [49]

Weitere Elektronendichte konnte einem fehlgeordneten Wassermolekül zugeordnet werden. Außerdem befindet sich weitere diffuse Elektronendichte in der Kristallstruktur, die von weiterem Kristallwasser herrührt und nicht weiter verfeinert werden konnte.

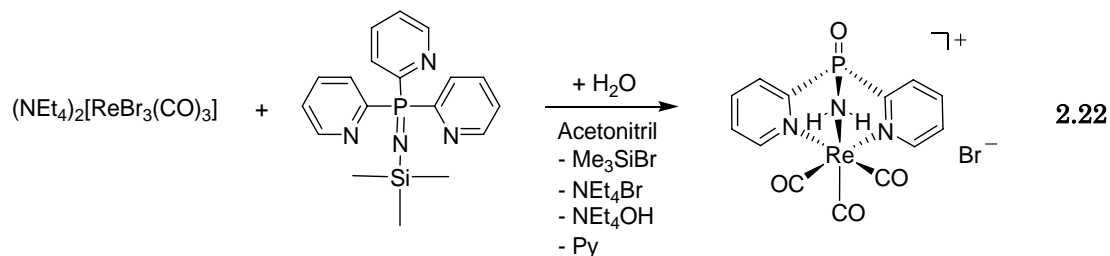
Der Reaktionsmechanismus für die ablaufende P-C-Bindungsspaltungsreaktion ist ähnlich wie für die Reaktion mit dem Oxokomplex (s. Abbildung 2.23). Dieses Ergebnis zeigt, dass die Oxidationsstufe des Metalls dafür keine Rolle spielt und somit elektronische Effekte keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktion haben.



**Abbildung 2.23:** Reaktionsmechanismus der Bildung von  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-O},\text{NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$  und  $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Py}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2\text{-N},\text{N}',\text{N}''\}]\text{Br}$ .

### 2.5.2.2 Reaktionen mit Tris-2-pyridylphosphaniminat

Die Reaktion von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$  mit einem Äquivalent  $\text{Me}_3\text{SiNPPy}_3$  in Acetonitril führt bei Anwesenheit von Wasserspuren zu dem Komplex  $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Py}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2\text{-N},\text{N}',\text{N}''\}]\text{Br}$  (s. Gl. 2.22). Fünf Minuten nach Zugabe von

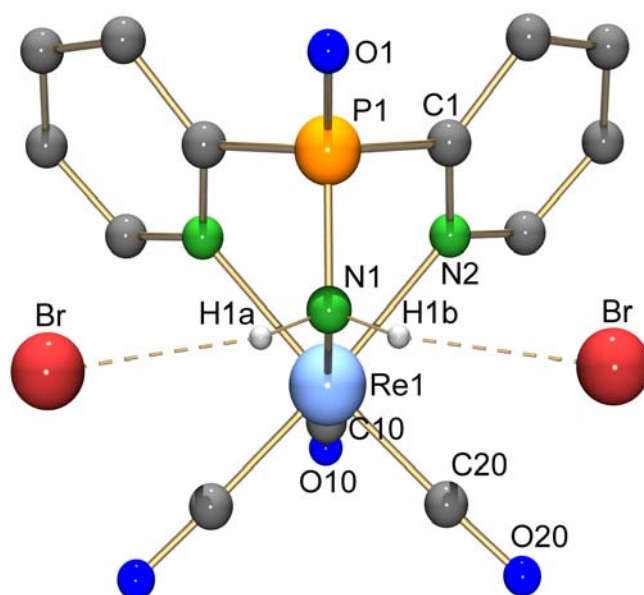


$\text{Me}_3\text{SiNPPy}_3$  zum Rheniumkomplex wurde die Reaktionsmischung ohne Schutzgas am Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbte sich langsam gelb. Nach dem Abkühlen wurde die



Lösung im Vakuum eingengt und im Kühlschrank ruhig gestellt. Zunächst kristallisiert  $(\text{NEt}_4)\text{Br}$ , das abfiltriert wurde.  $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Py}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2\text{-N,N',N''}\}]\text{Br} \cdot \text{NEt}_4\text{Br}$  wurde aus der verbleibenden Mutterlösung als luft- und hydrolysestabile, farblose Kristalle isoliert. Die Kristalle sind in Acetonitril und MeOH löslich. Das Infrarotspektrum zeigt zwei Banden bei  $2037\text{ cm}^{-1}$  und  $1929\text{ cm}^{-1}$ , die den  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Schwingungen der *fac*-koordinierten Carbonylliganden zuzuordnen sind. Die Bande bei  $2812\text{ cm}^{-1}$  kann der NH-Schwingung zugeordnet werden, während die  $\text{P}=\text{O}$ -Schwingung ein Wert von  $1273\text{ cm}^{-1}$  hat. Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum ist der Molekülpeak des Kations  $([\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2)]^+)$  bei  $m/z = 490$  sichtbar.

$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Py}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2\text{-N,N',N''}\}]\text{Br}$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pnma}$ . Die Strukturaufklärung zeigt ein leicht verzerrtes Oktaeder mit *facial* koordinierten Carbonylliganden. Die restlichen drei Koordinationspositionen werden durch zwei Pyridylringe und durch das Stickstoffatom der Amidophosphansäure besetzt. Das Sauerstoffatom des Phosphanamids bleibt unkoordiniert. Die Struktur des Komplexkations ist in Abbildung 2.24 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.14 zusammengefasst.



**Abbildung 2.24:** Molekülstruktur von  $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Py}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2\text{-N,N',N''}\}]\text{Br}$  mit Wasserstoffbrückenbindungen. [49]

**Tabelle 2.14:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in  $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Py}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2\text{-N,N',N''}\}]\text{Br} \cdot \text{NEt}_4\text{Br}$ .

Re1-C10	1.82(2)	C20-Re1-C20'	91.5(10)
Re1-C20	1.90(2)	C20-Re1-N2	92.5(6)
Re1-N2	2.19(1)	N2-Re1-N2'	83.2(7)
Re1-N1	2.25(2)	C10-Re-N1	174.2(10)
N1-P1	1.64(2)	N2-Re1-N1	77.9(5)
P1-O1	1.47(2)	C20-Re1-N1	97.5(7)
		O1-P1-N1	121.1(12)
		C1-P1-C1'	99.9(13)
		O1-P1-C1	117.5(8)
	<b>D-H</b>	<b>H...A</b>	<b>D...A</b>
			<b>&lt; DHA</b>
N(1)-H(1A)...Br''	0.90	2.34	3.22(1)
N(1)-H(1B)...Br'''	0.90	2.34	3.22(1)

Symmetrieoperation: (') x, -y+1/2, z; (') -x+1/2, y-1/2, z+1/2; (''') -x+1/2, -y+1, z+1/2

Der Wert der Bindungslänge Re-N2 (2.19(1) Å) liegt im typischen Bereich einer Koordination des Pyridylsubstituenten *trans* zum Carbonylliganden [50-53]. Die Re-N1-Bindungslänge (2.25(2) Å) ist etwas länger als die Donor-Akzeptor-Bindung in den Iminkomplexen [82]. Auch die Bindungslänge P-N1 (1.64(2) Å) ist länger als die entsprechenden Bindungen in den Komplexen  $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O,NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$  und  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-O,NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$ . Die P=O-Doppelbindung hat einen Wert von 1.47(2) Å, der zusammen mit der P=O-Schwingung ( $1273\text{ cm}^{-1}$ ) in Übereinstimmung für eine nicht koordinierte P=O-Bindung ist [64, 118].

Die ablaufende Reaktion läßt sich mit Hilfe des Reaktionsmechanismus in Abbildung 2.23 beschreiben. Hier wurde über einen fünffachkoordinierten Übergangszustand des Phosphoratoms ein Pyridylring abgespalten. Die tripodale Koordination des Liganden wird durch die Bildung von Phosphanoxid begünstigt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in dieser Reihe von Versuchen die Hydrolyse und/oder P-C-Bindungsspaltung in Reaktionen von Oxo- und Carbonylkomplexen mit 2-Pyridylphosphaniminaten beobachtet wurde. In allen Fällen blieb ein Pyridylsubstituent koordiniert, während  $\text{NH}_3$  bzw. ein unkoordinierter Pyridylsubstituent abgespalten wurden. Sowohl für die Oxidationsstufen +V als auch +I des Metalls wurde dieser P-C-Bindungsbruch beobachtet. Anhand des Komplexes  $[\text{Re}(\text{OCl}_3)(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$  konnte gezeigt werden, dass eine Koordination des Pyridylringes an das Rheniumatom eine Abspaltung desselben verhindert.

