

Übergangsmetallkomplexe mit  
funktionalisierten, mehrzähligen Phosphanen

im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

der Freien Universität Berlin

eingereichte Dissertation

vorgelegt von  
**Jennifer Schroer**

Februar 2011



1. Gutachter: Prof. Dr. U. Abram
  2. Gutachter: Prof. Dr. D. Lentz
- Tag der mündlichen Prüfung: 25.02.2011





Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. U. Abram, für die Möglichkeit diese Doktorarbeit anzufertigen und den Frei- und Spielraum bei der Bearbeitung des Themas, und die Bereitschaft bei Problemen über die Lösung mitzugrübeln.

Prof. Dr. D. Lentz, für die Bereitschaft, das Zweitgutachten auch in so kurzer Zeit anzufertigen.

Prof. Victor M. Deflon und Prof. Alzir A. Batista, dafür, dass ich Teile meiner Doktorarbeit in Brasilien anzufertigen konnte, und Ihren AGs, besonders Pedro, Claudia, Angeliqua und Marilia für die gute und freundschaftliche Betreuung in- und außerhalb des Labors.

Prof. Reinhard Kirmse und Axel Rodenstein, für das Messen von EPR-Spektren und die große Hilfsbereitschaft beim Simulieren und Auswerten dieser.

Dr. Adelheid Hagenbach, für das Messen der Kristallstrukturen und die Beantwortung zahlreicher Fragen.

Jacqueline Grewe, für so vieles, die großen und kleinen Hilfen im Laboralltag, die Freundschaft und die Kekse!

Dr. Ali Barandov und Dr. Nguyen Hung Huy, für die Möglichkeit so vieles von ihnen zu lernen, und dass sie bei Fragen immer ein offenes Ohr und Zeit hatten; und Ali auch für die Aufmunterung und Unterstützung bei gemeinsamen Problemen.

Philip V. Schweighöfer, für das geduldige Korrekturlesen dieser Arbeit und die Auflockerung des Arbeitsalltags.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die Zusammenarbeit und die Arbeitsatmosphäre.

Frau Plewinsky, für das Messen der Elementaranalysen.

Der Massenabteilung, für den ausgezeichneten Service und die große Hilfsbereitschaft bei nicht alltäglichen Problemen und Fragen.

Meinen Forschungspraktikanten Kathera Hazin, Stefan Wagner, Philip V. Schweighöfer, Matthias Buchholz, Lars Kirsten für die Mitarbeit.

Dem DAAD und der Frauenförderung für finanzielle Unterstützung

Meinen Eltern, für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen und ihren Glauben an mich.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>5</b>
2.1	Zweizählige Phosphanamine und ihre Komplexe . . . . .	5
2.1.1	Synthese von 2-(Diphenylphosphinomethyl)anilin $H_2L^1$ . . . . .	5
2.1.2	Rhenium- und Technetiumoxokomplexe mit $H_2L^1$ . . . . .	6
2.1.3	Rhenium- und Technetiumnitridokomplexe mit $H_2L^1$ . . . . .	22
2.1.4	Palladiumkomplex mit $H_2L^1$ . . . . .	27
2.1.5	Rutheniumkomplexe mit $H_2L^1$ . . . . .	30
2.1.6	Zusammenfassung . . . . .	39
2.2	Dreizählige Phosphanamine und ihre Komplexe . . . . .	40
2.2.1	Synthese der potenziell dreizähligen Liganden . . . . .	40
2.2.2	Umsetzung von $(NBu_4)[ReOCl_4]$ mit $H_4L^2$ . . . . .	46
2.2.3	Komplexe mit $HL^{13}$ . . . . .	49
2.2.4	Komplexe mit $HL^{15}$ und $HL^{17}$ . . . . .	57
2.2.5	Komplexe mit $H_2L^{12}$ . . . . .	62
2.2.6	Zusammenfassung . . . . .	68
2.3	Fünzfählige Phosphanamine und Phosphanamide und ihre Komplexe . . .	69
2.3.1	Synthese der potenziell fünzfähligen Liganden . . . . .	69
2.3.2	Umsetzung von $(NBu_4)[ReOCl_4]$ mit $H_4L^{22}$ . . . . .	70
2.3.3	Rhenium- und Technetiumkomplexe mit $H_2L^3$ . . . . .	73

2.3.4	Komplexe von $H_2L^3$ mit den Übergangsmetallen Ni, Pd, Co und Cu	85
2.3.5	Zusammenfassung . . . . .	103
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>105</b>
3.1	Ausgangsverbindungen . . . . .	105
3.2	Untersuchungsmethoden . . . . .	106
3.3	Röntgenstrukturanalyse . . . . .	107
3.4	Ligandensynthese . . . . .	108
3.4.1	$H_2L^1$ . . . . .	108
3.4.2	$H_4L^2$ . . . . .	110
3.4.3	$HL^{13,Diethyl}$ . . . . .	111
3.4.4	$HL^{13,Morph}$ . . . . .	112
3.4.5	$HL^{15}$ . . . . .	113
3.4.6	$HL^{17}$ . . . . .	115
3.4.7	$H_2L^{12}$ . . . . .	116
3.4.8	$H_4L^{22}$ . . . . .	118
3.4.9	$H_2L^3$ . . . . .	119
3.5	Synthese der Komplexe . . . . .	120
3.5.1	$[ReOCl_3(H_2L^1)]$ . . . . .	120
3.5.2	$[ReOCl_3(H_2L^1)(OMe)]$ . . . . .	121
3.5.3	$\{[ReOCl_2(H_2L^1)]_2O\}$ . . . . .	121
3.5.4	$\{[ReOCl(H_2L^1)]_3O\}$ . . . . .	122
3.5.5	$[ReO_2(H_2L^1)_2]Cl$ . . . . .	122
3.5.6	$[ReO_2(H_2L^1)(H_2L^{1b})]Cl$ . . . . .	123
3.5.7	$[TcO_2(H_2L^1)_2]Cl$ . . . . .	124
3.5.8	$[ReNCl_2(PPh_3)(H_2L^1)]$ . . . . .	124
3.5.9	$[ReNCl(H_2L^1)_2]Cl$ . . . . .	125
3.5.10	$[TcNCl(HL^1)_2]Cl$ . . . . .	126
3.5.11	$[Pd(H_2L^1)_2]Cl_2$ . . . . .	126

3.5.12	$[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{PPh}_3)]$	127
3.5.13	$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^1)]_2$	128
3.5.14	$[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]$	129
3.5.15	$[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HL}^1)]$	130
3.5.16	$[\text{ReCl}_3(\text{H}_2\text{L}^2)]$	130
3.5.17	$[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,Diethyl})]$	131
3.5.18	$[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,Morph})]$	132
3.5.19	$[\text{ReN}(\text{L}^{13,Diethyl})(\text{PPh}_3)(\text{OReO}_3)]$	133
3.5.20	$[\text{PdCl}(\text{L}^{13,Morph})]$	133
3.5.21	$[\text{PdCl}(\text{L}^{15})]$	134
3.5.22	$[\text{PdCl}(\text{L}^{17})]$	135
3.5.23	$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{15})]$	136
3.5.24	$[\text{ReOCl}_2(\text{HL}^{12})]$	137
3.5.25	$[\text{ReO}(\text{L}^{12})(\text{malt})]$	137
3.5.26	$[\text{ReOCl}\{\mu_2\text{-(OL}^3)\}\text{ReOCl}_3]$	138
3.5.27	$[\text{ReOCl}\{\mu_2\text{-(OL}^3)\}\text{ReOCl}_3,$ $[\text{ReO}\{\text{OL}^3(\text{P-O,N,N,N,P})\}][\text{ReO}_4]$ und $[\text{ReCl}\{\mu_2\text{-(O}_2\text{L}^3)\}(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-O})\text{ReCl}_3]$	139
3.5.28	$[\text{ReO}\{\text{O}_2\text{L}^3(\text{P-O,N,N,N})\}\text{Cl}]$	139
3.5.29	$[\text{ReNCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P,P})\}]$	140
3.5.30	$[\text{TcNCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P,P})\}]$	141
3.5.31	$[\text{Ni}\{\text{L}^3(\text{P,N,N,N})\}]$	141
3.5.32	$[\text{PdCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P,P})\}]$	142
3.5.33	$[\text{Pd}\{\text{L}^3(\text{P,N,N,N})\}]$	143
3.5.34	$[\text{CoCl}\{\text{L}^3(\text{P,N,N,N,P})\}]$	143
3.5.35	$[\text{CuCl}\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P,P})\}] \cdot \text{O}_2\text{H}_2\text{L}^3$	144
3.5.36	$[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{L}^3(\text{P-O,N,N,N,P-O})\}]$	145
3.5.37	$[\text{Cu}\{\text{OL}^3(\text{P,N,N,N,P-O})\}]$	146

4	Zusammenfassung	147
5	Summary	157

# Verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
d	Dublett
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EPR	Elektroparamagnetische Resonanz
ESI	Elektronenspray-Ionisierung (Electron Spray Ionisation)
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardment
gef.	gefunden
hfs	Hyperfeinstruktur
Hmalt	Maltol
IR	Infrarot
m (NMR)	Multipllett
m (IR)	mittel (medium)
Me	Methyl
MeOH	Methanol
Mor	Morpholin
NBu <sub>4</sub>	Tetrabutylammonium

NMR	Kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
Ph	Phenyl
s	Singulett
st	stark (strong)
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Flugzeit (Time of Flight)
q	Quartett
vst	sehr stark
w	schwach (weak)



# 1 Einleitung

Das Ligandendesign nimmt einen immer größeren Stellenwert in der heutigen Koordinations- und Komplexchemie ein, da durch die Liganden Einfluss auf das Metallzentrum, an das sie koordinieren, ausgeübt werden kann. Dadurch lassen sich auch die Eigenschaften der entstehenden Komplexe beeinflussen. Mehrzählige, phosphanhaltige Verbindungen spielen hierbei eine zunehmende Rolle [1]. Heterofunktionalisierte Phosphane, die neben dem „weichen“ Phosphoratom auch „harte“ Donorfunktionen besitzen, sind dabei aufgrund der breit gefächerten Anwendungsgebiete ihrer Übergangsmetallkomplexe von großem Interesse [2].

Eine sehr große Rolle spielt das Ligandendesign unter Anderem bei in der Medizin angewendeten Komplexen, wie sich am Beispiel von dem zur Herzsintigraphie verwendeten Myoview (Abb. 1.1) zeigen lässt. Bei durchgeführten Untersuchungen zeigten kationische Technetium-Komplexe mit dmpe (dmpe: 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan) unterschiedliche Biodistributionen [3]. Verwendet wurden dabei die Komplexkationen  $[\text{Tc(V)O}_2(\text{dmpe})_2]^+$ ,  $[\text{Tc(III)Cl}_2(\text{dmpe})_2]^+$  und  $[\text{Tc(I)}(\text{dmpe})_3]^+$ . Während für den Komplex  $[\text{Tc(V)O}_2(\text{dmpe})_2]^+$  gar keine Anreicherung im Herzen beobachtet werden konnte, zeigte der Komplex  $[\text{Tc(III)Cl}_2(\text{dmpe})_2]^+$  zwar eine Anreicherung in der Herzspitze, jedoch auch eine sehr hohe Anreicherung in der Leber. Der letzte der drei getesteten Komplexe  $[\text{Tc(I)}(\text{dmpe})_3]^+$  zeigte ebenfalls keine hinreichende Anreicherung im Myokard. Diese Unterschiede wurden auf die verschiedenen Coliganden und Oxidationsstufen zurückgeführt und für lange Zeit galten kationische Nitrido- und Oxotechnetium(V)-Komplexe als ungeeignet für die Myokardsintigraphie. Jedoch wurden weitere Diphosphan-Verbindungen

mit anderen Substituenten zur Komplexierung verwendet und deren selektive Anreicherung im Gewebe untersucht. Erfolg hatte man erst durch die Vermeidung von reinen Alkyl- oder Aryl-Substituenten an den Phosphoratomen. Stattdessen wurden Heteroatom-haltige Funktionen eingeführt [4]. Als sehr geeignet zeigte sich schließlich der kationische Tc(V)-Dioxokomplex mit zwei Molekülen 1,2-Bis[bis(2-ethoxyethyl)phosphino)ethan (Tetrofosmin) als Liganden. Dieser Komplex  $[\text{Tc}(\text{V})\text{O}_2(\text{Tetrofosmin})_2]^+$  ist heutzutage unter dem Namen Myoview kommerziell erhältlich und wird in der Herzszintigraphie verwendet (Abb. 1.1) [5].

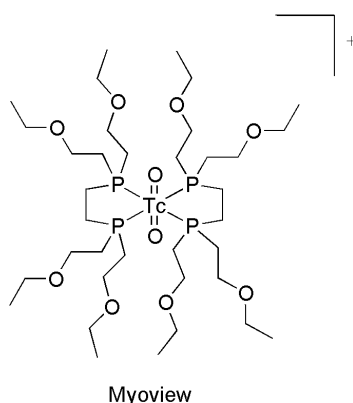


Abbildung 1.1: Phosphankomplex für die Radiodiagnostik.

Auch für die Katalyse haben sich Phosphan-Liganden aufgrund ihrer strukturellen Vielseitigkeit bewährt, da sie für die koordinationschemische Modifikation von Übergangsmetallkomplexen [6] sehr geeignet sind. Dabei werden für unterschiedliche Zwecke diverse Übergangsmetalle mit unterschiedlichsten Phosphanen verwendet [2d, 2f]. Unter anderem wird z.B. Cobalt als Metall oder als Salz zur Hydroformylierung verwendet [7]. Bei der Hydroformylierung werden CO und H<sub>2</sub> katalytisch an Olefine addiert, woraus eine Kettenverlängerung um ein C-Atom durch Ausbildung eines Aldehyds resultiert. Phosphanliganden werden hierbei zur Reaktionssteuerung eingesetzt, da man über den sterischen Anspruch der Phosphanliganden das *n/iso*-Verhältnis der Produkte steuern kann. Ein Katalyseverfahren, bei dem ein Nickelkatalysator eingesetzt wird, ist das SHOP-Verfahren (SHOP = Shell Higher Olefin Process) [7], bei dem durch Oligomerisierung

aus Ethen  $\alpha$ -Olefine synthetisiert werden. Dabei werden seit 30 Jahren erfolgreich Nickel-Phosphanylenolatokomplexe als Präkatalysatoren eingesetzt (Abb. 1.2).

Eine große Rolle spielt die Katalyse auch bei der Olefinmetathese. Für ihre Leistungen auf diesem Gebiet wurden 2005 R. H. Grubbs, R. R. Schrock und Y. Chauvin mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. R. H. Grubbs hatte den nach ihm benannten „Grubbs-Katalysator“ synthetisiert [8, 9]. Dies ist ein phosphanhaltiger Ruthenium-Carbenkomplex (Abb. 1.2), der heutzutage in unterschiedlichen Ausführungen verwendet wird. Denn auch in diesem Fall kann man durch Variation der Liganden sowohl die Aktivität des Katalysators als auch die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen im Substrat steuern [10].



Abbildung 1.2: Phosphankomplexe in der Katalyse.

Bei der Synthese „maßgeschneiderter“ Liganden ist zu beachten, welche Oxidationsstufe des Metalls stabilisiert werden soll. Das spielt im Besonderen bei Rhenium eine große Rolle, da Rhenium viele stabile Oxidationsstufen aufweist, die durch verschiedene Liganden unterschiedlich gut stabilisiert werden können. Während Diphosphane mit einem weichen P,P-Donorset noch in der Lage sind, Rhenium-Komplexe in der Oxidationsstufe +1 bis +5 zu stabilisieren [11], gibt es für Triphosphane mit drei Phosphordonoratomen nahezu ausschließlich Rhenium-Komplexe in den niedrigeren Oxidationsstufen +1 bis +3 [12]. Im Gegensatz dazu scheinen Verbindungen, die ausschließlich über P- und S- Donoratome verfügen, wie z. B. Thiophenylphosphine, sehr gut für die Oxidationsstufen +3 und +5 geeignet zu sein [13]. Mit Verbindungen, die sowohl harte als auch weiche Donorfunktionen wie P-O, P-N enthalten, wie *o*-Phosphinophenole oder *o*-Phosphinoaniline, werden hauptsächlich Komplexe in der Oxidationsstufe +5 beschrieben, während es jedoch nur wenige Beispiele in der Oxidationsstufe +3 gibt [14].

Während für die Medizin neue Komplexe, die *in vivo* stabil sind, benötigt werden, was

durch eine hohe Zähigkeit der Liganden erreicht werden kann [15], sind für die Katalyse vorwiegend Verbindungen mit hemilabilen Liganden interessant [2f]. Aufgrund dessen, ist es ein wichtiges Forschungsziel Verbindungen darzustellen, die über unterschiedliche Zähigkeit und unterschiedliche funktionelle Gruppen verfügen. Da das Koordinationsverhalten von 2-(Diphenylphosphino)anilin gegenüber späten Übergangsmetallen schon sehr ausführlich erforscht wurde [16] und einige dieser Komplexe auch für die Anwendung in Katalyseprozessen oder in der Medizin zur Diskussion stehen [2f, 11p, 11s], ist eine Weiterentwicklung dieser Verbindung von Bedeutung. Auch das flexible Koordinationsverhalten dieser Verbindung bei einer Vielzahl von Übergangsmetallen weckt Interesse.

Daher war das Ziel dieser Doktorarbeit, zunächst das Triarylphosphan 2-(Diphenylphosphino)anilin durch Einführung einer Methylengruppe zu einem Alkylarylphosphan zu modifizieren. Ausgehend von sowohl 2-(Diphenylphosphino)anilin und dem neu synthetisierten 2-(Diphenylphosphinomethyl)anilin sollten im Anschluss neue Verbindungen synthetisiert werden, die über zusätzlich Donorfunktionen und in Folge dessen über eine höhere Zähigkeit verfügen. Das Koordinationsverhalten dieser Verbindungen sollte mit ausgewählten Übergangsmetallen erforscht werden, um die Auswirkungen dieser kleineren (Einführung einer Methylengruppe) oder größeren (Synthese von bis zu fünfzähligen Phosphanaminen bzw. Phosphanamiden) Modifikationen zu untersuchen.

## 2 Diskussion der Ergebnisse

### 2.1 Zweizählige Phosphanamine und ihre Komplexe

#### 2.1.1 Synthese von 2-(Diphenylphosphinomethyl)anilin $H_2L^1$

Die Synthese von  $H_2L^1$  wurde anders als von Tzschach et al. [17] beschrieben, ausgehend von *o*-Toluidin durchgeführt. Durch Zugabe von stöchiometrischen Mengen Di-*tert*-butyldicarbonat zu einer Suspension von *o*-Toluidin in Wasser wurde das Boc-geschützte Amin als farbloser Feststoff erhalten (Abb. 2.1) [18]. Dieser wurde in einer Eintopfsynthese weiter umgesetzt, wobei mittels *tert*-Butyllithium zunächst eine zweifache Lithiierung an der Methylgruppe sowie an der Carbonylgruppe der Boc-Schutzgruppe des geschützten *o*-Toluidins bei  $-60^\circ C$  in Tetrahydrofuran stattfand [19, 20]. Anschließend erfolgte durch die Zugabe von Diphenylphosphanchlorid die Einführung einer Diphenylphosphangruppe selektiv an der Methylgruppe des *o*-Toluidins. Die Boc-Schutzgruppe war hierbei unter Anderem für die Aktivierung der Methylgruppe notwendig. Nach erfolgter Aufarbeitung konnte das Produkt  $HL^1Boc$  als farbloser Feststoff erhalten werden, der an Luft langsam oxidiert, unter Schutzgasatmosphäre jedoch stabil war. Das  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR-Spektrums

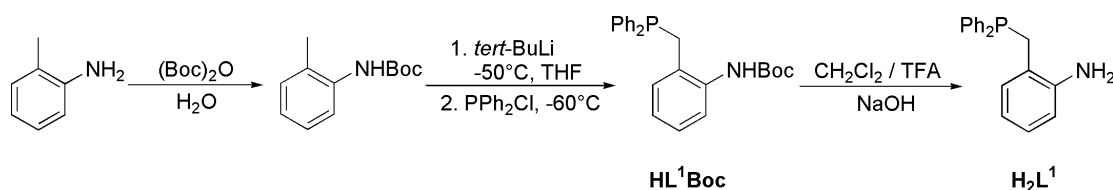


Abbildung 2.1: Synthese von  $H_2L^1$ .

zeigt einen Peak bei -18.36 ppm. Die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe erzeugen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 1.42 ppm und die Methylengruppe zeigt ein Singulett bei 3.61 ppm. Im IR-Spektrum ist die Carbonylbande bei einer Wellenzahl von  $1735\text{ cm}^{-1}$  gut sichtbar.

Die Entschützung des Phosphanamins  $\text{HL}^1\text{Boc}$  erfolgte in einer 1:1 Mischung von Dichlormethan und Trifluoressigsäure. Dabei wurde zunächst das Trifluoracetatsalz von  $(\text{H}_3\text{L}^1)^+$  erhalten, welches in situ mit NaOH neutralisiert wurde. Nach der Aufarbeitung wurde die Verbindung  $\text{H}_2\text{L}^1$  als farbloser Feststoff erhalten. Die erfolgreiche Entschützung war am Fehlen des Signals für die Methylgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und die Abwesenheit der Bande für die Carbonylschwingung im IR-Spektrum im Vergleich zu  $\text{HL}^1\text{Boc}$  erkennbar. Das Signal im  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum hat sich um ungefähr 4 ppm zu -22.49 ppm verschoben; das Singulett der Methylengruppe erscheint in  $\text{H}_2\text{L}^1$  bei 2.74 ppm.

### 2.1.2 Rhenium- und Technetiumoxokomplexe mit $\text{H}_2\text{L}^1$

Wird  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  mit einem Äquivalent  $\text{H}_2\text{L}^1$  in Dichlormethan oder Acetonitril umgesetzt, bildet sich ein blassgrüner Feststoff der Zusammensetzung  $[\text{ReOCl}_3(\text{H}_2\text{L}^1)]$ . Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt für die NH-Valenzschwingungen Banden bei  $3224\text{ cm}^{-1}$  und  $3190\text{ cm}^{-1}$ , was darauf hindeutet, dass  $\text{H}_2\text{L}^1$  als Neutralligand koordiniert. Eine starke Bande bei  $987\text{ cm}^{-1}$  lässt sich der  $\text{Re}=\text{O}$ -Doppelbindung zuordnen. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung wurden durch Überschichten einer Acetonitrillösung mit Toluol erhalten. Die Koordination von  $\text{H}_2\text{L}^1$  als Neutralligand wird durch die Strukturanalyse bestätigt. Die Molekülstruktur wird in Abbildung 2.2 gezeigt. Tabelle 2.1 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Die Koordinationssphäre des Rheniumatoms lässt sich als verzerrtes Oktaeder beschreiben. Die Bindungslänge für die  $\text{Re1-O10}$ -Bindung liegt mit  $1.672(7)\text{ \AA}$  im normalen Bereich einer Rhenium-Sauerstoff-Doppelbindung [21].  $\text{H}_2\text{L}^1$  koordiniert als zweizähliger Neutralligand in äquatorialer Position. Die Koordinationssphäre wird durch drei facial koordinierende Chloroliganden vervollständigt. Mit einer Bindungslänge von  $2.451(2)\text{ \AA}$  ist die

Re1-Cl3-Bindung aufgrund des starken trans-Einflusses des Oxo-Liganden leicht verlängert. Der Phosphanligand übt einen etwas schwächeren Einfluss auf den trans-ständigen Chloroliganden aus, was an der Re1-Cl1-Bindungslänge von 2.394(2) Å ersichtlich wird. Mit 2.317(3) Å ist die Re1-Cl2-Bindung die kürzeste der Re-Cl-Bindungen. Dass die Re1-Cl3-Bindung schwächer ist als die übrigen, hat auch Auswirkungen auf die Reaktivität des Komplexes. So ist der Komplex in Lösung nicht stabil, was  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Abhängig vom Lösungsmittel erhält man eine Vielzahl von Signalen. Diese erscheinen alle im Bereich zwischen 10 bis 35 ppm und können weder unkoordiniertem  $\text{H}_2\text{L}^1$  noch seinem Oxid zugeordnet werden. Das bedeutet, dass die Signale von weiteren Komplexen mit koordiniertem Phosphan stammen. Ein weiterer Hinweis auf die Reaktivität in Lösung ist das +ESI-MS-Spektrum von  $[\text{ReOCl}_3(\text{H}_2\text{L}^1)]$ , das in Methanol gemessen wurde. Man kann einen intensiven Peak von 560.06 m/z eindeutig der Masse von

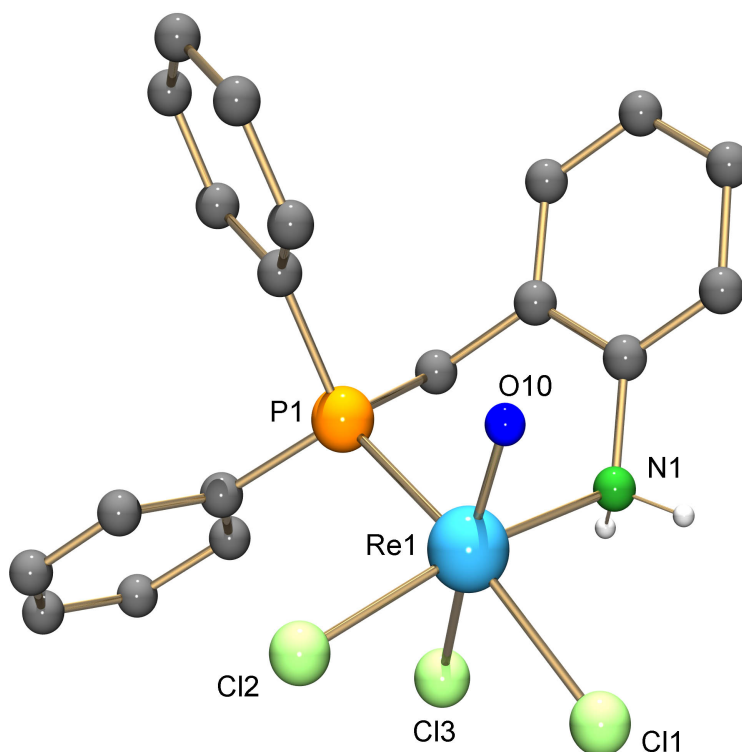


Abbildung 2.2: Molekülstruktur von  $[\text{ReOCl}_3(\text{H}_2\text{L}^1)]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReOCl}_3(\text{H}_2\text{L}^1)]$  (**1**) und  $[\text{ReOCl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{OMe})]$  (**2**) in  $\text{Å}$  bzw.  $^\circ$ .

	(1)	(2)		(1)	(2)
Re1-O10	1.672(7)	1.69(2)	Re1-P1	2.440(2)	2.441(3)
Re1-Cl1	2.394(2)	2.468(3)	Re1-N1	2.173(8)	2.21(2)
Re1-Cl2	2.317(3)	2.363(4)	P1-Re1-N1	88.0(2)	87.3(3)
Re1-Cl3/O2	2.451(2)	1.84(2)	O10-Re1-Cl3/O2	164.3	172.2(5)

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N1 - H1A Cl3#	0.90	2.57	3.354(9)	145.6
N1 - H1B Cl1#	0.90	2.50	3.281(9)	146.1

Symmetrieoperation, um äquivalente Atome zu erzeugen: #  $-x+1, -y+1, -z+1$

$[\text{ReOCl}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{OMe})]^+$  zuordnen, was für eine Substitution wenigstens eines Chloroliganden durch einen Methoxoliganden spricht.

Die Labilität des Chloroliganden in trans-Stellung zum Oxo-Liganden ist nicht überraschend und führt häufig zu einem leichten Ligandenaustausch. Bei der Umsetzung von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  mit einem Äquivalent  $\text{H}_2\text{L}^1$  in Methanol wurde ein blassvioletter Feststoff der Zusammensetzung  $[\text{ReOCl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{OMe})]$  (Abb. 2.3) isoliert. Im IR-Spektrum der Verbindung zeigen sich bei  $3286\text{ cm}^{-1}$  und  $3217\text{ cm}^{-1}$  Banden, die NH-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Auch in diesem Fall scheint der Ligand neutral zu koordinieren. Die Bande der Re=O-Schwingung im IR-Spektrum ist im Vergleich zu dem Komplex  $[\text{ReOCl}_3(\text{H}_2\text{L}^1)]$  bathochrom um ungefähr  $60\text{ cm}^{-1}$  zu  $929\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Diese starke Verschiebung geht mit einer Koordination eines Methoxoliganden in trans-Position zum Oxo-Liganden einher. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung. Das Rheniumatom in  $[\text{ReOCl}_2(\text{OMe})(\text{H}_2\text{L}^1)]$  ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Während der Ligand  $\text{H}_2\text{L}^1$  zweizählig und neutral in der äquatorialen Koordinations-





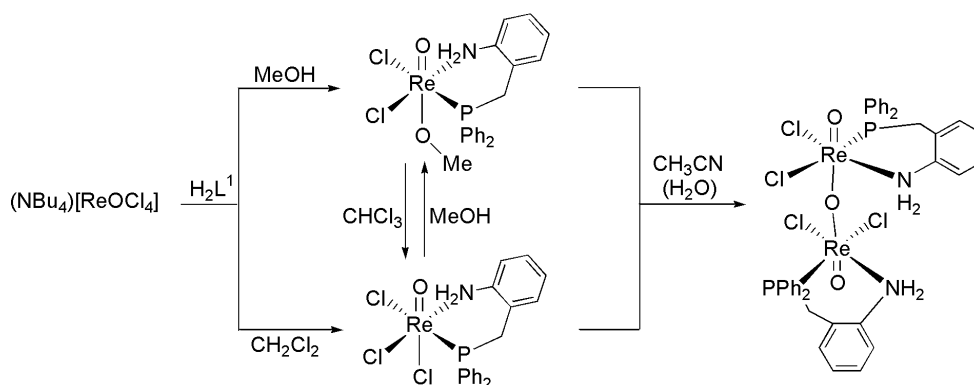


Abbildung 2.4: Synthese der Komplexe  $[\text{ReOCl}_3(\text{H}_2\text{L}^1)]$ ,  $[\text{ReOCl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{OMe})]$  und  $[(\text{ReOCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^1\})_2\text{O}]$ .

von  $\text{H}_2\text{L}^1$  zuordnen, so dass von der Bildung eines Komplexes der Zusammensetzung  $[(\text{ReOCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^1\})_2\text{O}]$  ausgegangen werden kann. Das +ESI-MS-Spektrum bestätigt diese Annahme, da Peaks den Fragmenten  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  und  $[\text{M}-2\text{Cl}+\text{H}]^+$  zugewiesen werden können. Das  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt einen einzelnen Peak bei -0.35 ppm, der auf koordiniertes Phosphan schließen lässt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können zwei Multipletts bei 4.75 und 4.96 ppm den Methylengruppen zugeordnet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Protonen einer Methylengruppe magnetisch nicht äquivalent sind. Durch geminale Kopplung werden so zwei Multipletts im NMR-Spektrum ersichtlich. Dasselbe trifft für die Aminogruppen zu, so dass zwei Multipletts bei 8.90 ppm und 9.24 ppm den Aminogruppen zugeordnet werden können. Die Einkristallröntgenstruktur bestätigt die Zusammensetzung als oxoverbrücktes Dimer. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.5 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.2 zu finden. Die Bindungslängen von 1.684(3) Å und 1.699(3) Å für  $\text{Re1}-\text{O10}$  und  $\text{Re2}-\text{O20}$  sind im erwarteten Bereich für Rhenium-Sauerstoff-Doppelbindungen. Die monomeren Bausteine des Komplexes können am besten als verzerrte Oktaeder mit einer Sauerstoffbrücke in trans-Stellung zum jeweiligen Oxo-Liganden beschrieben werden. Die äquatorialen Koordinationsstellen sind jeweils durch einen neutral koordinierenden Phosphanamin-Liganden und zwei Chloroliganden besetzt. Dabei werden Wasserstoffbrücken von der Aminogruppe

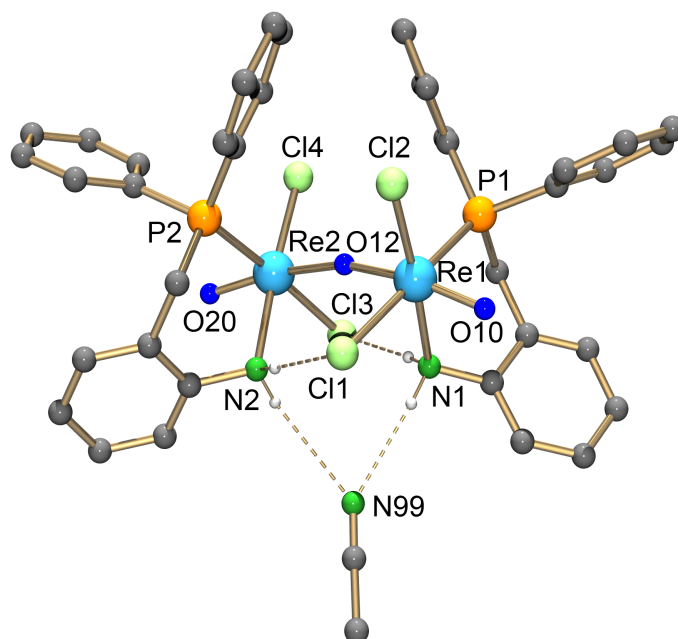


Abbildung 2.5: Molekülstruktur von  $[(\text{ReOCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^1\})_2\text{O}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

eines der monomeren Bausteine zum gegenüberliegenden Chloroliganden des anderen monomeren Bausteins ausgebildet. Das erklärt auch den Re1-O12-Re2-Bindungswinkel, der mit  $166.3(2)^\circ$  von der üblichen, linearen Anordnung abweicht [22, 23]. Jedoch ist eine solche leicht gewinkelte Anordnung auch schon für das  $[\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}]^{4+}$ -Core beschrieben worden [24, 25].  $[\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}]^{4+}$ -Zentren bilden sich im Allgemeinen durch Substitution des Liganden in trans-Position zum Oxo-Liganden durch ein Wassermolekül und anschließende Deprotonierung aus.

Auffällig für das Koordinationsverhalten von  $\text{H}_2\text{L}^1$  ist, dass dieses Phosphanamin im Gegensatz zu dem schon beschriebenen 2-(Diphenylphosphino)anilin ( $\text{H}_2\text{L}^{1b}$ ) nicht deprotoniert.  $\text{H}_2\text{L}^{1b}$  kann zwar als Neutralligand fungieren, deprotoniert aber bevorzugt einfach oder zweifach, so dass Amido- oder Imidokomplexe gebildet werden [26, 29, 28, 27]. Selbst die Zugabe einer Base wie Triethylamin zu einer Reaktionsmischung aus  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  und  $\text{H}_2\text{L}^1$  führte nicht zu einer Deprotonierung des Liganden, sondern zu einer weiteren Abstraktion von Chloroliganden.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[(\text{ReOCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^1\})_2\text{O}]$  (**3**) in [Å] bzw. [°].

Re1-O10	1.684(3)	Re2-O20	1.699(3)	O10-Re1-O12	167.3(2)
Re1-P1	2.424(2)	Re2-P2	2.423(2)	O20-Re2-O12	165.8(2)
Re1-N1	2.212(4)	Re2-N2	2.214(4)	Re1-O12-Re2	166.3(2)
Re1-Cl1	2.471(2)	Re2-Cl3	2.459(2)	P1-Re1-N1	87.3(1)
Re1-Cl2	2.349(2)	Re2-Cl4	2.341(2)	P2-Re2-N2	87.8(1)
Re1-O12	1.936(3)	Re2-O12	1.914(3)		

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N1-H1A N99	0.90	2.70	3.384(4)	132.8
N1-H1B Cl3	0.90	2.35	3.232(4)	168.6
N2-H2A N99	0.90	2.32	3.141(7)	152.3
N2-H2B Cl1	0.90	2.33	3.223(4)	171.5

So wird aus der Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  mit einem Äquivalent  $\text{H}_2\text{L}^1$  in Dichlormethan nach der Zugabe von drei Tropfen Triethylamin eine tiefrote Lösung erhalten (Abb. 2.6). Nach Überschichten mit *n*-Pentan entstanden dunkelrote Kristalle, die nur mit hinreichend Lösungsmittel stabil sind. Die Strukturanalyse ergab, dass sich ein bisher unbekanntes, dreikerniges Oxorhenium(V)-Core gebildet hat. Die Molekülstruktur des Produktes dieser Reaktion,  $[\{\text{ReOCl}(\text{H}_2\text{L}^1)\}\text{O}]_3$ , ist in Abbildung 2.7 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Die monomeren Bausteine des Komplexes enthalten oktaedrisch koordinierte Rheniumatome, mit je einem zweizählig gebundenen  $\text{H}_2\text{L}^1$  und einem Chloroliganden in cis-Stellung zu einem terminalen Oxoliganden. Die verbleibenden zwei Koordinationsstellen werden von

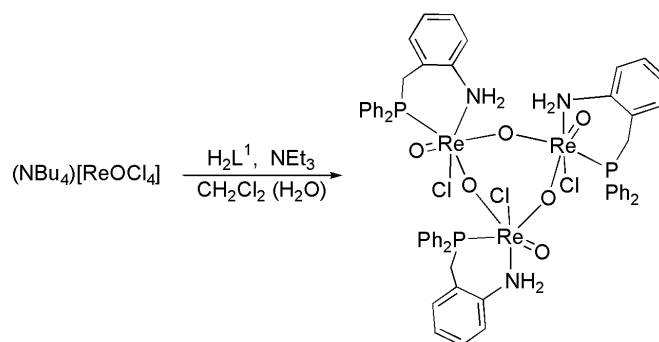


Abbildung 2.6: Synthese von  $[\{\text{ReOCl}(\text{H}_2\text{L}^1)\}\text{O}]_3$ .

zwei verbrückenden Oxoliganden in der Weise besetzt, dass der verbrückende Oxoligand trans zu dem terminalen Oxoliganden und in trans-Position zu einem Phosphoratom der benachbarten Einheit koordiniert. Die Sauerstoffbrücken sind mit Winkeln von  $138.7(4)^\circ$ ,  $150.7(5)^\circ$  und  $160.1(4)^\circ$  verhältnismäßig gespannt, werden aber durch Wasserstoffbrücken

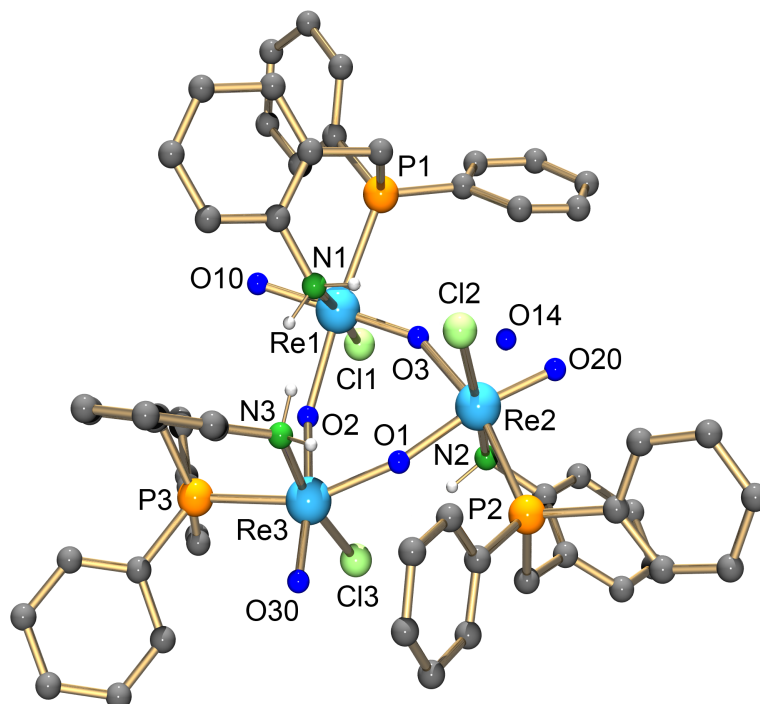


Abbildung 2.7: Molekülstruktur von  $[(\text{ReOCl}\{\text{H}_2\text{L}^1\})\text{O}]_3$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

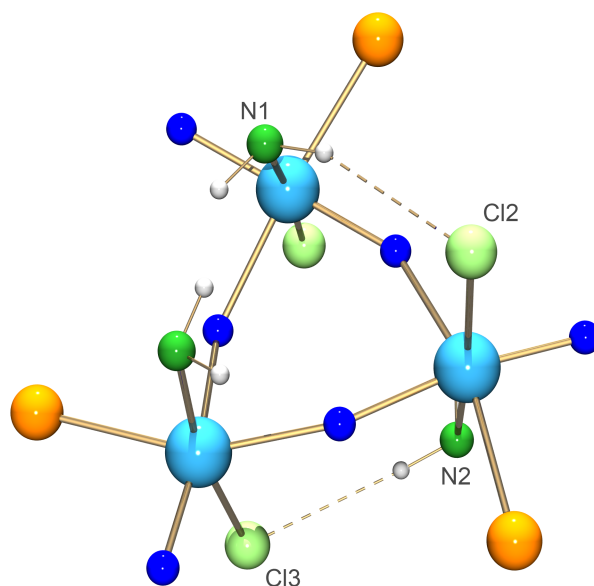


Abbildung 2.8: Abbildung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in einer vereinfachten Darstellung von  $[(\text{ReOCl}\{\text{H}_2\text{L}^1\})\text{O}]_3$ .

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[(\text{ReOCl}\{\text{H}_2\text{L}^1\})\text{O}]_3$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$ .

Re1-O10	1.740(9)	Re1-O3	1.817(8)	Re3-O2	2.107(7)
Re2-O20	1.700(9)	Re2-O1	1.884(8)	Re1-O3-Re2	150.7(5)
Re3-O30	1.659(8)	Re2-O3	2.050(8)	Re2-O1-Re3	160.1(4)
Re1-O2	2.133(8)	Re3-O1	1.952(8)	Re3-O2-Re1	138.7(4)

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N1-H1D Cl2	0.90	2.47	3.33(1)	158.7
N2-H2C Cl3	0.90	2.42	3.32(2)	174.7
N2-H2D O14	0.90	2.28	3.14(2)	159.8

der Aminogruppen zu Chloroliganden von benachbarten Bausteinen stabilisiert (Abb. 2.8). Die terminalen Oxoliganden O10, O20 und O30 bilden mit Bindungslängen von 1.740(9) Å, 1.700(9) Å und 1.659(8) Å zu Re1, Re2 bzw. Re3 eindeutig Doppelbindungen zu den Metallzentren aus [23, 30]. Allerdings sind die verbrückenden Sauerstoffatome O1, O2 und O3 asymmetrisch an die Rheniumatome gebunden. Während die Bindungen von O2 mit Bindungslängen von 2.133(8) Å zu Re1 bzw. 2.107(7) Å zu Re3 schon über dem Wert für ideale Re-O-Einfachbindungen von 2.04 Å nach Cotton und Lippard liegen [31], zeigen die Re2-O1- bzw. Re3-O1-Bindungen mit Bindungslängen von 1.884(8) Å bzw. 1.952(8) Å partiellen Doppelbindungscharakter. Die Re1-O3-Bindung ist mit 1.817(8) Å die kürzeste Re-O-Bindung innerhalb des  $[\text{Re}_3\text{O}_6]^{3+}$ -Cores, während die damit verbundene Re2-O3-Bindung mit 2.050(8) Å eindeutig als eine Einfachbindung zu betrachten ist. Diese zum Teil vorliegenden Einfachbindungen tragen zur Instabilität des Komplexes bei.

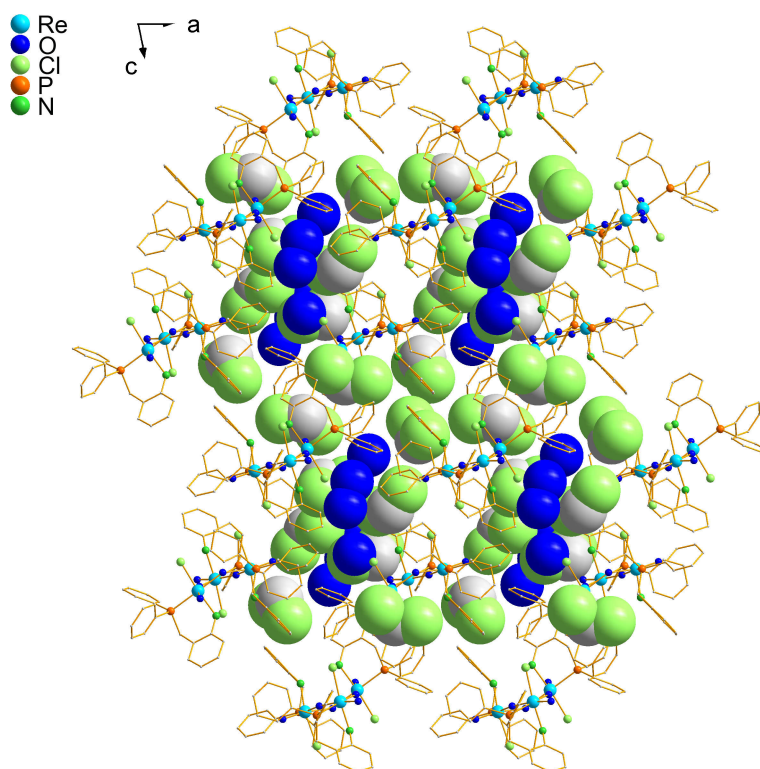


Abbildung 2.9: Kanalstruktur von  $[(\text{ReOCl}\{\text{H}_2\text{L}^1\})\text{O}]_3 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  entlang der kristallographischen b-Achse.

In der Festkörperstruktur ergeben sich große Kanäle entlang der b-Achse, in der Dichlormethan- und Wassermoleküle cokrystallisieren (Abb. 2.9). Die Einkristalle von  $[(\text{ReOCl}\{\text{H}_2\text{L}^1\})\text{O}]_3 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 4/2 \text{H}_2\text{O}$  sind nur stabil, wenn sie mit genügend Lösungsmittel der Mutterlösung bedeckt sind. Die Röntgenstrukturanalyse wurde deswegen in einer Kapillare mit Lösungsmittel durchgeführt. Ein Abdampfen des Lösungsmittels führte zu einer Zersetzung der Kristalle zu einem unlöslichen, bräunlichen Pulver. Lösungen von  $[(\text{ReOCl}\{\text{H}_2\text{L}^1\})\text{O}]_3$  bzw. die Kristalle in der Mutterlösung waren für wenige Tage stabil, über Wochen hinweg änderte sich jedoch die Farbe der Lösung von rot zu gelb-orange. Dabei lösten sich die roten Kristalle auf und es bildeten sich gelbe. Die Daten der IR- und NMR-Spektren dieser Verbindung deuten auf einen Komplex der Zusammensetzung  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  hin. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt. Neben  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  konnte Perrhenat IR-spektroskopisch im eingengteten Rückstand der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Damit ist auch der Verbleib der durch die Bildung eines  $\text{H}_2\text{L}^1$ -Biskomplexes freigesetzten Metallione erklärt. Die hydrolytische Oxidation von Re(V)-Komplexen zu Perrhenat ist nicht ungewöhnlich und wurde bereits bei einer Reihe anderer Reaktionen beschrieben [32, 33].

Eine direkte Synthese von  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  war durch die Umsetzung von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$

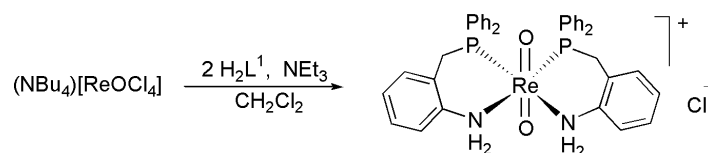


Abbildung 2.10: Synthese von  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$ .

mit zwei Äquivalenten  $\text{H}_2\text{L}^1$  in Dichlormethan möglich (Abb. 2.10). Nach der Zugabe von Triethylamin verfärbte sich die Lösung ins Rotbraune. Nach Einengen der Reaktionsmischung und Überschichten mit Methanol kristallisierten gelbe Blöcke aus. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine starke Bande bei  $806 \text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$ -Schwingung zugeordnet werden kann [34]. Bei  $3232 \text{ cm}^{-1}$  erscheint eine Bande für die NH-Valenzschwingungen. Das  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 19.91 ppm, was



für die Koordination von zwei äquivalenten Phosphoratomen spricht. Dahingegen sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Multipletts bei 4.12 ppm und 4.27 ppm für die Methylengruppen zu sehen, was für eine magnetische Inäquivalenz der entsprechenden Protonen spricht. Bei 3.15 ppm sind zwei Dubletts für die beiden Aminogruppen zu finden. Dies wurde durch Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$  bestätigt. Auch das +ESI-MS-Spektrum bestätigt mit einem Molekülpeak bei  $m/z = 801.18$  die Existenz der Dioxorhenium-Spezies.  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit jeweils zwei Komplexkationen und Chloridionen in der asymmetrischen Einheit. Zusätzlich kristallisieren 3 Moleküle Methanol pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur eines der Komplexmoleküle mit den dazugehörigen Wasserstoffbrücken ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.4 aufgelistet.

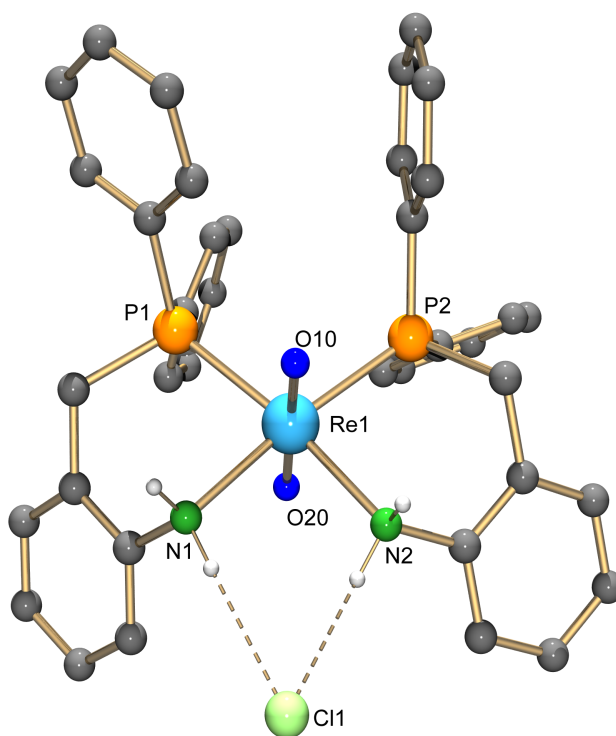


Abbildung 2.11: Molekülstruktur von  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  in  $[\text{Å}]$  bzw. in  $[\text{°}]$  von drei kristallographisch unabhängigen Molekülen (zwei Moleküle mit Methanol **1** kokristallisiert, eines mit Dichlormethan **2**).

	MeOH-Solvat <b>1</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Solvat <b>2</b>
Re1-O10	1.743(5) / 1.780(5)	1.746(6)
Re1-O20	1.776(5) / 1.745(5)	1.773(6)
Re1-N1	2.253(6) / 2.258(6)	2.239(6)
Re1-N2	2.239(5) / 2.246(5)	2.246(7)
Re1-P1	2.424(2) / 2.414(2)	2.413(2)
Re1-P2	2.409(2) / 2.404(2)	2.422(2)
O10-Re1-O20	175.3(2) / 175.2(2)	174.9(3)
P1-Re1-P2	101.52(6) / 100.39(6)	100.96(7)
N1-Re1-N2	85.5(2) / 86.0(2)	87.3(3)
P1-Re1-N1	85.9(2) / 85.9(2)	85.7(2)
P2-Re1-N2	87.0(2) / 87.6(2)	86.3(2)

Wasserstoffbrücken

		d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
<b>1</b>	N1-H1A Cl11	0.90	2.46/2.46	3.356(6)/3.358(6)	176.3/177.5
	N1-H1B Cl12	0.90	2.34/2.36	3.227(6)/3.241(6)	166.7/165.7
	N2-H2A O10	0.90	1.95/1.94	2.826(7)/2.818(7)	163.9/166.4
	N2-H2B Cl11	0.90	2.39/2.42	3.246(6)/3.256(6)	159.4/154.0
<b>2</b>	N1-H1A Cl11	0.90	2.32	3.201(7)	164.9
	N1-H1B Cl12	0.90	2.48	3.375(7)	174.5
	N2-H2A O102	0.90	1.91#	2.791(9)#	166.4#
	N2-H2B Cl11	0.90	2.50	3.345(7)	157.1

Symmetrieoperation, um äquivalente Atome zu erzeugen: #  $x+1,y,z$

Das Rheniumatom ist oktaedrisch mit zwei Oxoliganden in den axialen Positionen koordiniert. Zwei Moleküle  $H_2L^1$  koordinieren jeweils zweizählig und cis-ständig in der Ebene. Die  $Re=O$ -Doppelbindungen mit Bindungslängen von 1.743(5) Å oder 1.777(5) Å sind im Vergleich zu den Monooxo-Verbindungen  $[ReOCl_3(H_2L^1)]$  und  $[ReOCl_2(H_2L^1)(OMe)]$  leicht verlängert. Dies ist jedoch nicht ungewöhnlich und wurde auch schon für ähnliche Komplexe mit  $H_2L^{1b}$  beschrieben [21, 34]. Bindungslängen von 2.252(6) Å und 2.241(5) Å für die Rhenium-Stickstoff-Bindungen sprechen für Einfachbindungen. Wasserstoffbrücken sind zwischen den Protonen der Aminofunktion und den Chloridionen ausgebildet.

Die Instabilität des dreikernigen Komplexes  $[(ReOCl\{H_2L^1\})O]_3$  kann benutzt werden, um Gemischtligandensysteme zu synthetisieren, wie durch die Reaktion von  $[(ReOCl\{H_2L^1\})O]_3$  mit 2-(Diphenylphosphino)anilin,  $H_2L^{1b}$ , belegt wird. Dabei wurde ein Produktgemisch aus  $[ReO_2(H_2L^1)_2]Cl$ ,  $[ReO_2(H_2L^1)(H_2L^{1b})]Cl$ ,  $[ReOCl(H_2L^{1b})_2]$  [26] und Perrhenat erhalten (Abb. 2.12). Die Gegenwart von  $[ReO_2(H_2L^1)_2]Cl$  konnte über  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie und +ESI-MS-Spektroskopie bewiesen werden.

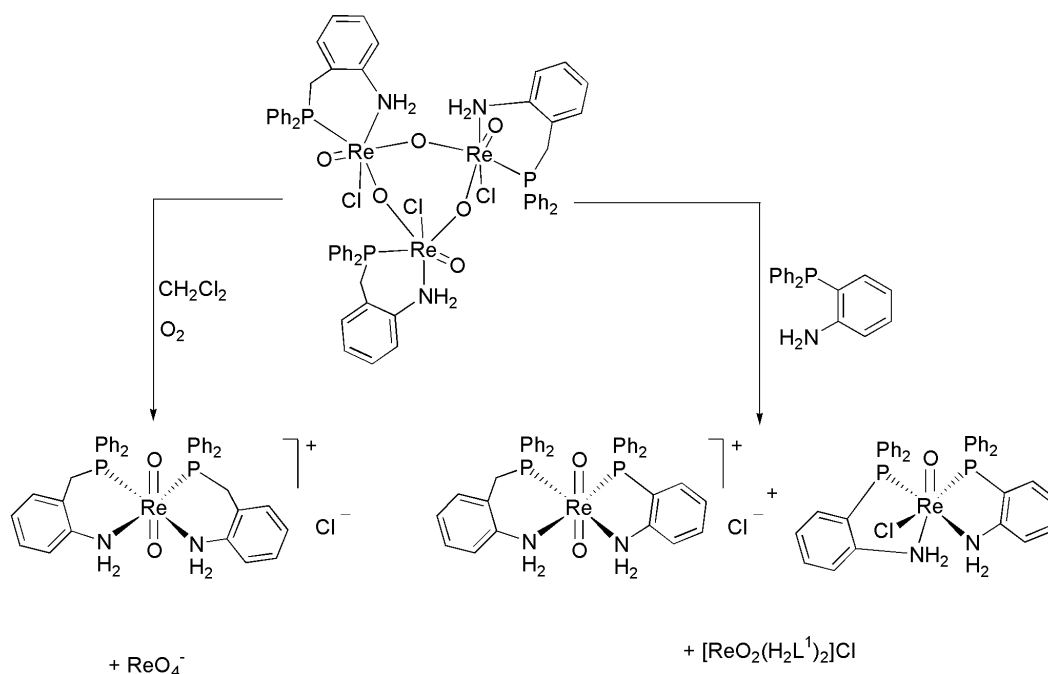


Abbildung 2.12: Gezielte Zersetzung von  $[(ReOCl\{H_2L^1\})O]_3$ .

$[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  und  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{L}^{1b})]\text{Cl}$  wurden aus dem Produktgemisch isoliert und durch die Kristallstrukturanalyse charakterisiert.  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  kristallisiert als Dichlormethansolvat in Form blassgelber Kristalle mit zwei Komplexmolekülen in der asymmetrischen Einheit.  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{L}^{1b})]\text{Cl}$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem zusätzlichen Molekül  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  in der asymmetrischen Einheit als Dichlormethan-Solvat. Abbildung 2.13 zeigt eine Moleküldarstellung von  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{L}^{1b})]\text{Cl}$  und Tabelle 2.5 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder. Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  sind in Tabelle 2.4 denen des Methanol-Solvats gegenübergestellt.

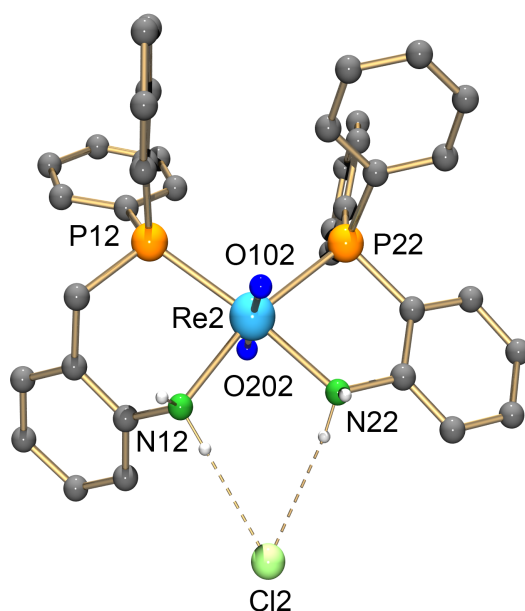


Abbildung 2.13: Molekülstruktur von  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{L}^{1b})]\text{Cl}$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Auffällig ist, dass im Gemischtligandenkomplex weder  $\text{H}_2\text{L}^1$  noch  $\text{H}_2\text{L}^{1b}$  deprotoniert vorliegen. Zur besseren Ladungskompensation bildet sich wiederum das Dioxorhenium(V)-Core aus, wobei erneut Re-O-Bindungslängen mit  $1.775(6) \text{ \AA}$  und  $1.762(6) \text{ \AA}$  beobachtet werden [34]. Die beiden Aminophosphane  $\text{H}_2\text{L}^{1b}$  und  $\text{H}_2\text{L}^1$  koordinieren jeweils zweizählig und in cis-Anordnung in der äquatorialen Ebene. Die Rhenium-Stickstoffbindung des

Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{L}^{1b})]\text{Cl}$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$ .

Re2-O102	1.775(6)	Re2-P12	2.420(2)	O102-Re2-O202	176.3(3)
Re2-O202	1.762(6)	Re2-P22	2.454(2)	P12-Re2-P22	107.71(8)
Re2-N12	2.204(6)	N12-Re2-N22	87.3(2)	N22-Re2-P22	85.0(2)
Re2-N22	2.245(6)	N12-Re2-P12	80.3(2)		

Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N12-H12A O201#	0.90	1.87	2.763(9)	172.7
N12-H12B O201#	0.90	2.63	3.376(7)	141.0
N22-H22C Cl2#	0.90	2.37	3.268(7)	175.0
N22-H22D Cl1#	0.90	2.41	3.282(7)	162.0

Symmetrieoperation, um äquivalente Atome zu erzeugen: # x-1,y,z

koordinierten  $\text{H}_2\text{L}^{1b}$  ist mit  $2.245(6) \text{ \AA}$  etwas länger als die analoge Bindung zu  $\text{H}_2\text{L}^1$  mit  $2.204(6) \text{ \AA}$ , beide Bindungen liegen jedoch im Rahmen einer Rhenium-Stickstoff-Einfachbindung. Das einfach positiv geladene Komplekxkation kristallisiert als Chlorid. Zu dem Chlorid-Ion werden Wasserstoffbrückenbindungen von den Protonen der Aminogruppen ausgebildet.

Die Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  mit  $\text{H}_2\text{L}^1$  in Dichlormethan führte zur Bildung eines gelben Pulvers (Abb. 2.14). Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine Bande bei  $802 \text{ cm}^{-1}$ ,

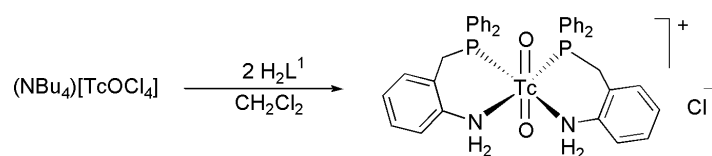


Abbildung 2.14: Synthese von  $[\text{TcO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$ .

was für die Bildung eines Tc-Dioxocore spricht. Des weiteren ist bei  $3232 \text{ cm}^{-1}$  eine Bande für die NH-Valenzschwingungen von  $\text{H}_2\text{L}^1$  zu sehen. Bei  $3051 \text{ cm}^{-1}$  findet sich eine Bande für die aromatischen CH-Valenzschwingungen und bei  $2952 \text{ cm}^{-1}$  und  $2916 \text{ cm}^{-1}$  zeigen sich Banden für die aliphatischen CH-Schwingungen von  $\text{H}_2\text{L}^1$ . Im  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt sich ein Singulett bei  $44.88 \text{ ppm}$ . Für die Methylengruppen findet sich ein Multiplett bei  $4.27 \text{ ppm}$ . Aufgrund der spektroskopischen Daten und des ermittelten Tc-Wertes in der Elementaranalyse ist von der Bildung von  $[\text{TcO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  auszugehen.

### 2.1.3 Rhenium- und Technetiumnitridokomplexe mit $\text{H}_2\text{L}^1$

Wird  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit 2 Äquivalenten  $\text{H}_2\text{L}^1$  in Dichlormethan umgesetzt, bildet sich zunächst eine klare, gelbe Lösung (Abb. 2.15). Engt man diese langsam ein, werden gelbe Kristalle erhalten.

Das  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt zwei Signale bei  $21.02 \text{ ppm}$  und  $29.28 \text{ ppm}$ , was für die Koordination von zwei magnetisch nicht-äquivalenten Phosphoratomen spricht. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind zwei Multipletts bei  $3.56 \text{ ppm}$  und  $4.41 \text{ ppm}$  für die Protonen der Methylengruppe erkennbar. Das FAB-MS-Spektrum zeigt ein Signal

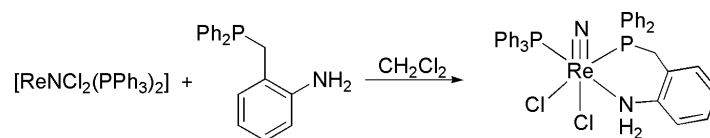


Abbildung 2.15: Synthese von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^1)]$ .

bei  $m/z$  789.3, was die Koordination eines  $\text{H}_2\text{L}^1$ -Liganden und eines Triphenylphosphans nahe legt. Das IR-Spektrum zeigt bei  $1096\text{ cm}^{-1}$  eine Bande für die Re-N-Dreifachbindung und bei  $3109\text{ cm}^{-1}$  eine Bande für die NH-Valenzschwingungen, was darauf schließen lässt, dass  $\text{H}_2\text{L}^1$  auch in diesem Fall nicht deprotoniert. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt diese Annahmen und zeigt, dass ein Komplex der Zusammensetzung  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^1)]$  entstanden ist.  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^1)]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C}2/c$  mit kokristallisiertem Dichlormethan. Die Molekülstruktur der Verbindung wird in Abbildung 2.16 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.6 zusammengestellt.

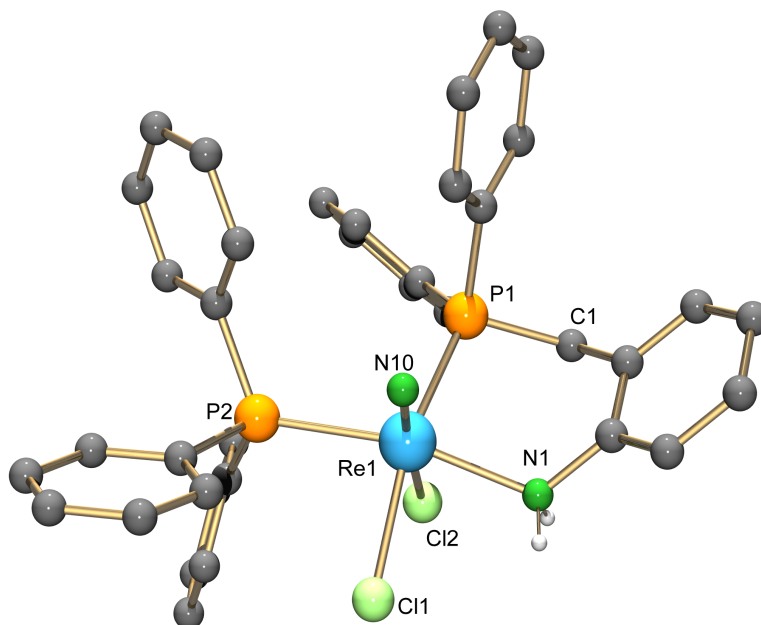


Abbildung 2.16: Molekülstruktur von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^1)]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^1)]$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$ .

Re1-N10	1.65(2)	Re1-P2	2.424(3)	N10-Re1-P1	95.7(3)
Re1-Cl1	2.639(3)	Re1-N1	2.182(9)	N10-Re1-P2	92.0(4)
Re1-Cl2	2.411(2)	N10-Re1-Cl1	173.9(2)	N1-Re1-P2	166.2(2)
Re1-P1	2.417(3)	N10-Re1-Cl2	101.5(3)	Cl2-Re1-P1	78.31(9)

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N(1)-H(1C) Cl(2)#	0.90	2.67	3.418(8)	140.8
N(1)-H(1D) Cl(1)#	0.90	2.47	3.28(2)	148.7

Symmetrieoperation, um äquivalente Atome zu erzeugen: # -x+1/2,-y+1/2,-z

Das Rheniumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Während die axialen Positionen von einem Nitrido- und einem Chloroliganden besetzt sind, koordiniert in der äquatorialen Ebene ein Molekül  $\text{H}_2\text{L}^1$  zusammen mit einem weiteren Chloroliganden und einem Triphenylphosphan.  $\text{PPh}_3$  koordiniert in cis-Stellung zu dem Phosphoratom von  $\text{H}_2\text{L}^1$ . Mit einer Bindungslänge von 1.65(2) Å liegt die Re1-N10 Bindung im typischen Bereich für Rhenium-Stickstoff-Dreifachbindungen. Der Chloroligand, der in trans-Position dazu koordiniert, weist mit 2.639(3) Å eine relativ große Bindungslänge zum Re-Atom auf, was auf den starken trans-Einfluss des Nitridoliganden zurückzuführen ist.

Das Bis-Chelat  $[\text{ReNCl}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  wurde erhalten, indem zu der Reaktionslösung aus  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  und drei Äquivalenten  $\text{H}_2\text{L}^1$  in Dichlormethan drei Tropfen Triethylamin gegeben wurden und am Rückfluss erhitzt wurde (Abb. 2.17). Dabei fiel  $[\text{ReNCl}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  als zitronengelbes Pulver aus. Das  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktes zeigt nur ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 33.41 ppm. Bei 3.86 ppm findet sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Multiplett für die Protonen der zwei Methylengruppen und bei



8.14 ppm und 11.53 ppm lassen sich Signale den Protonen der Aminofunktionen zuordnen. Bei  $3244\text{ cm}^{-1}$  und  $3165\text{ cm}^{-1}$  lassen sich im IR-Spektrum ebenfalls Banden für die Aminofunktionen finden, was dafür spricht, dass  $\text{H}_2\text{L}^1$  auch im Bis-Chelat nicht deprotoniert. Einkristalle von  $[\text{ReNCl}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  konnten durch Umkristallisation aus Methanol erhalten

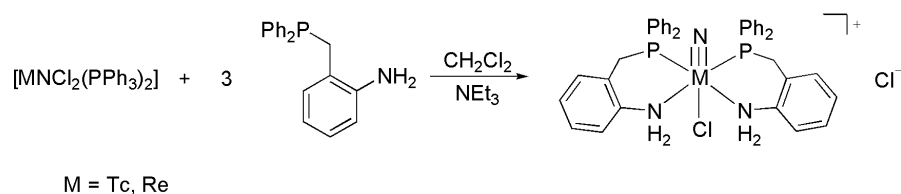


Abbildung 2.17: Synthese von  $[\text{ReNCl}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  und  $[\text{TcNCl}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$ .

werden.  $[\text{ReNCl}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$ . Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.7 zu finden und die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.18 gezeigt.

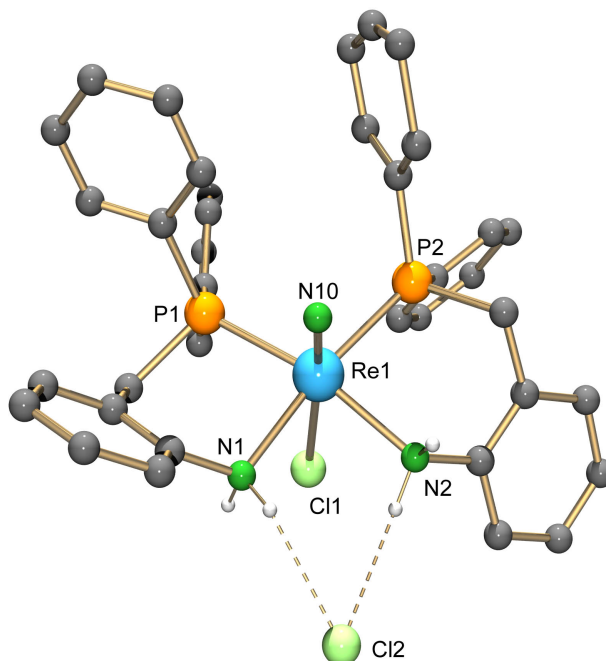


Abbildung 2.18: Molekülstruktur von  $[\text{ReNCl}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$ . H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReNCl}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$ .

Re1-N10	1.750(9)	Re1-N2	2.200(7)	N1-Re1-N2	85.0(3)
Re1-Cl1	2.590(3)	Re1-P1	2.423(2)	P1-Re1-P2	100.99(9)
Re1-N1	2.221(7)	Re1-P2	2.413(3)	N10-Re1-Cl1	170.8(3)

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N(1)-H(1A) Cl(1)	0.90	2.56	3.006(7)	111.4
N(1)-H(1B) Cl(2)#1	0.90	2.44	3.199(7)	142.2
N(2)-H(2B) Cl(2)#1	0.90	2.42	3.300(9)	164.7
N(2)-H(2A) Cl(2)#2	0.90	2.23	3.128(8)	175.0

Symmetrieoperation, um äquivalente Atome zu erzeugen: #1  $x, y, z-1$  #2  $-x, -y+2, -z+1$

In der Kristallstruktur sind Wasserstoffbrücken zwischen den Protonen der Aminofunktion und dem Chlorid-Ion sowie einem Chloroliganden einer benachbarten asymmetrischen Einheit ausgebildet.

Die Reaktion von  $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit einem Überschuss  $\text{H}_2\text{L}^1$  verläuft vergleichbar zu der Reaktion von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  zu  $[\text{TcNCl}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$ . Das  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei einer Temperatur von  $-40\text{ °C}$  ein breites Signal bei 54.44 ppm, was für ein oder zwei äquivalent koordinierte Phosphoratome spricht. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt bei 3.59 ppm und 3.69 ppm Multipletts für die Methylengruppen mit einem Integral von jeweils zwei Protonen. Bei 8.32 ppm und 11.01 ppm finden sich zwei Multipletts mit Integralen von je zwei Protonen, die den Protonen der Aminogruppen zugeordnet werden können. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei  $1095\text{ cm}^{-1}$  für die Tc-N-Dreifachbindung, während eine Bande bei  $3244\text{ cm}^{-1}$  den NH-Valenzschwingungen entspricht. Die spektroskopischen Ergebnisse und der Tc-Wert der Elementaranalyse von 12.9 % (theoretisch 12.9 %) sprechen

eindeutig für die Bildung des Bis-Chelats  $[\text{TcNCl}(\text{H}_1\text{L}^1)_2]$ . Die einfach substituierte Zwischenstufe konnte nicht isoliert werden. Dieses Reaktionsverhalten stimmt mit den Beobachtungen bei der Reaktion von  $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit 2-(Diphenylphosphino)anilin  $\text{H}_2\text{L}^{1b}$  überein. Auch hierbei konnte das einfach substituierte Produkt nicht isoliert werden, sondern es entstand stets der Komplex  $[\text{TcNCl}(\text{H}_2\text{L}^{1b})_2]\text{Cl}$  [27].

### 2.1.4 Palladiumkomplex mit $\text{H}_2\text{L}^1$

Aus der Reaktion von  $\text{H}_2\text{L}^1$  mit  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  wurde ein blassgelber Feststoff erhalten (Abb. 2.19). Ein IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt bei  $3406\text{ cm}^{-1}$  eine Bande mittlerer Intensität, die den NH-Valenzschwingungen von  $\text{H}_2\text{L}^1$  zugeordnet werden kann. Bei  $3047\text{ cm}^{-1}$  zeigt sich eine starke Bande der aromatischen CH-Schwingungen. Es liegt der Schluss nahe, dass eine Koordination von  $\text{H}_2\text{L}^1$  stattgefunden hat. Erneut scheint  $\text{H}_2\text{L}^1$  als Neutralligand zu fungieren. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt diese Annahme. Es koordinieren zwei Äquivalente  $\text{H}_2\text{L}^1$  an ein  $\text{Pd}^{2+}$ -Ion. Da der Ligand nicht deprotoniert, liegt ein zweifach geladenes Komplexkation vor. Zum Ladungsausgleich kristallisieren zwei Chlorid-Ionen. Der Komplex  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}_2$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit 2 Molekülen pro asymmetrischer Einheit. Zusätzlich kristallisieren die Lösungsmittel Methanol, Dichlormethan und Wasser. Die Molekülstruktur von  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}_2$  wird in Abbildung 2.20 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.8 aufgelistet.

Die Palladium-Stickstoff- und die Palladium-Phosphor-Bindungen liegen im erwarteten Bereich [35]. Die Bindungswinkel zwischen den Donoratomen liegen zwischen  $87.9(2)^\circ$  und  $90.1(2)^\circ$ . Nur der Bindungswinkel zwischen den beiden Phosphoratomen ist mit  $95.53(6)^\circ$

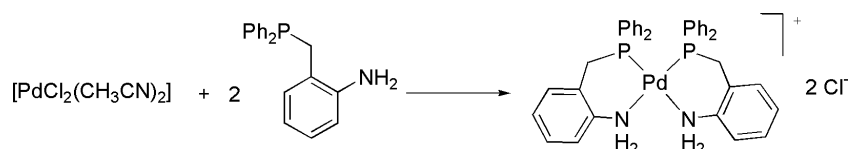


Abbildung 2.19: Synthese von  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}_2$ .

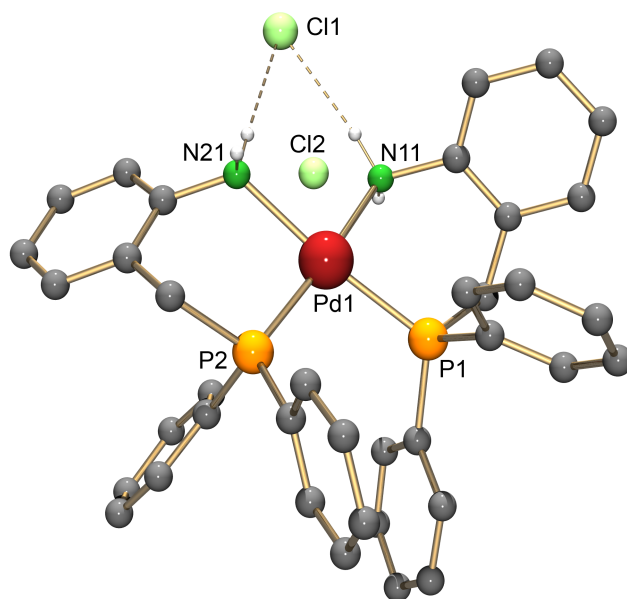


Abbildung 2.20: Molekülstruktur von  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}_2$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

bzw.  $95.60(6)^\circ$  etwas größer, was auf den sterischen Anspruch der beiden Phenylgruppen zurückgeführt werden kann. Die Kristalle werden durch mehrere Wasserstoffbrückenbindungen der Aminoprotonen zu den Chlorid-Ionen stabilisiert. Der Versuch, ein Mono-Chelat zu isolieren, war nicht erfolgreich. Bei der Umsetzung mit nur einem Äquivalent  $\text{H}_2\text{L}^1$  wurde ebenfalls  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}_2$  erhalten, jedoch mit deutlich niedrigeren Ausbeuten. Mit  $\text{H}_2\text{L}^{1b}$  ist ein analoger Komplex bereits in der Literatur [36] beschrieben. Auch in diesem Fall koordinieren zwei Moleküle  $\text{H}_2\text{L}^{1b}$  als zweizählige Neutralliganden an das Metallzentrum, und ergeben das Komplexkation  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L}^{1b})_2]^{2+}$ .

Tabelle 2.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}_2$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$ .

Pd-N1	2.133(5)	2.144(5)	P1-Pd-P1	95.53(6)	95.60(6)
Pd-N2	2.150(5)	2.148(4)	P1-Pd-N1	88.2(2)	87.9(2)
Pd-P1	2.212(2)	2.266(2)	P2-Pd-N2	88.5(2)	87.9(2)
Pd-P2	2.267(2)	2.262(2)	N1-Pd-N2	88.3(2)	90.1(2)

Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N11-H11C Cl3#1	0.90	2.41	3.242(5)	154.3
N11-H11D Cl3	0.90	2.33	3.216(5)	166.3
N21-H21C Cl4#2	0.90	2.35	3.167(5)	150.5
N21-H21D Cl3	0.90	2.40	3.302(5)	176.7
N12-H12C Cl1	0.90	2.36	3.209(5)	156.7
N12-H12D Cl1#3	0.90	2.32	3.203(5)	166.8
N22-H22C Cl2	0.90	2.34	3.174(5)	154.9
N22-H22D Cl1#3	0.90	2.39	3.289(5)	177.1

Symmetrieoperationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: #1  $-x,-y,-z+1$ ;

#2  $-x+1,-y+1,-z+1$ ; #3  $-x+1,-y+1,-z$

## 2.1.5 Rutheniumkomplexe mit $H_2L^1$

Wurde  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  mit einem Äquivalent  $H_2L^1$  in Acetonitril unter Schutzgas umgesetzt (Abb. 2.21), so wurde eine klare, gelbe Lösung erhalten, aus der im Kühlschrank ein gelber Feststoff ausfiel. Das gleiche Produkt wurde erhalten, wenn ein Überschuss an  $H_2L^1$  eingesetzt wurde. Unter Argon ist dieser Feststoff stabil; an Luft jedoch verfärbt sich das gelbe Pulver nach grün. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum des gelben Pulvers zeigt bei 1.94 ppm ein Singulett, was auf koordiniertes Acetonitril hindeutet. Bei 3.19 ppm und 3.61 ppm finden sich zwei Signale für die zwei Protonen der Methylengruppe. Das  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei 47.39 ppm und bei 60.55 ppm, was sowohl für koordinierten  $H_2L^1$  als auch ein verbleibendes Triphenylphosphan spricht, die im Hinblick auf die Phosphor- atome in cis-Stellung zueinander koordinieren. Das kann aus der verhältnismäßig kleinen Kopplungskonstante von 26.4 Hz erkannt werden [37, 38]. Das IR-Spektrum zeigt zwei Banden für NH-Valenzschwingungen bei  $3350\text{ cm}^{-1}$  und  $3102\text{ cm}^{-1}$ . Eine sehr schwache Bande bei  $2268\text{ cm}^{-1}$ , die einer CN-Dreifachbindung zugeordnet werden kann, legt ebenfalls die Vermutung nahe, dass Acetonitril koordiniert ist. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt diese Schlussfolgerungen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.22 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 2.9.

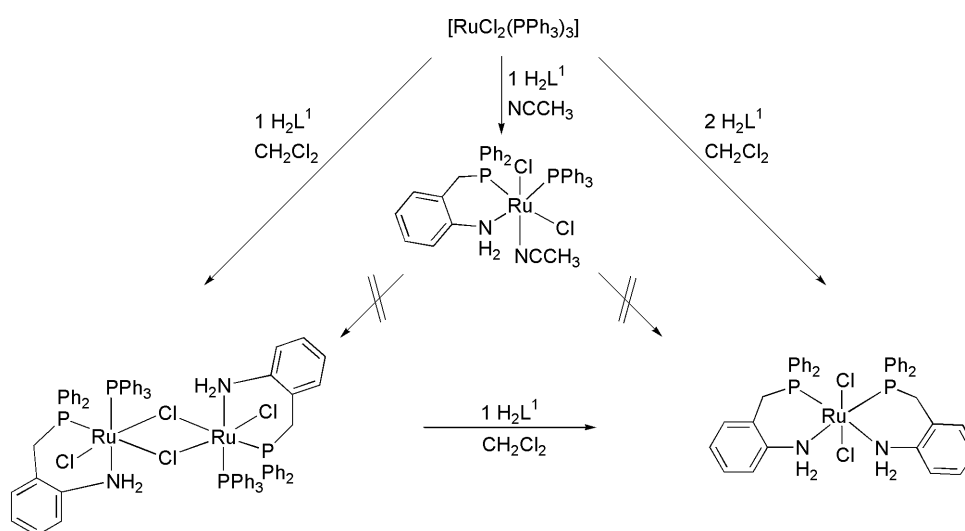


Abbildung 2.21: Reaktionen von  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  mit  $H_2L^1$ .

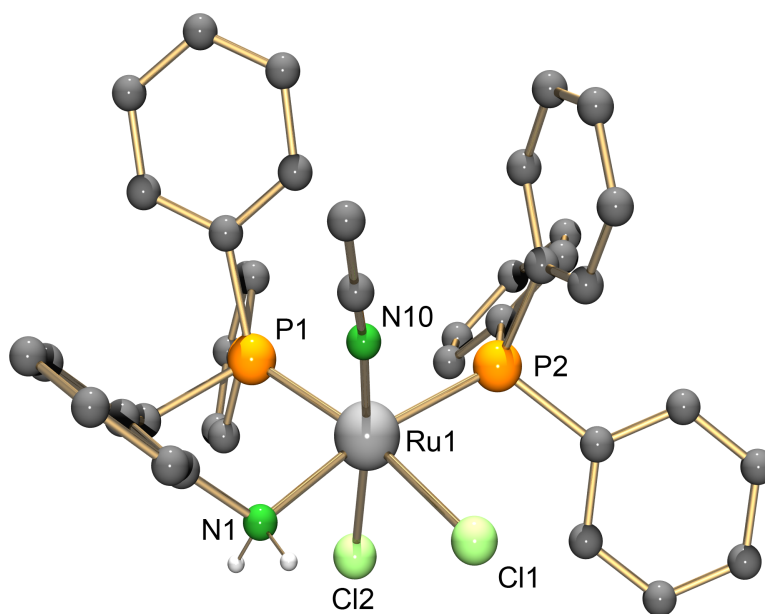


Abbildung 2.22: Molekülstruktur von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{L}^1)]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{L}^1)]$  in [Å] bzw. [°].

Ru1-Cl1	2.476(2)	Ru1-P2	2.330(2)	N10-Ru1-Cl2	170.8(2)
Ru1-Cl2	2.411(2)	Ru1-N10	2.001(6)	Cl1-Ru1-P1	168.57(7)
Ru1-P1	2.285(2)	N2-Ru-P1	87.5(2)	P2-Ru1-N1	167.7(2)
Ru1-N1	2.157(5)				

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N(1)-H(1C) Cl(1)#	0.90	2.52	3.312(7)	147.6
N(1)-H(1D) Cl(2)#	0.90	2.56	3.358(6)	147.9

Symmetrieoperation, um äquivalente Atome zu erzeugen: #  $-x+2,-y+1,-z+2$

Die gelbe Verbindung besitzt die Zusammensetzung  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{L}^1)]$ . Dabei ist das Rutheniumatom verzerrt oktaedrisch von zwei Chloroliganden und einem Molekül Acetonitril in trans-Stellung zu einem der Chloroliganden koordiniert. In trans-Position zu dem anderen Chloroliganden koordiniert das Phosphoratom von  $\text{H}_2\text{L}^1$ .  $\text{H}_2\text{L}^1$  koordiniert auch in diesem Beispiel wiederum als zweizähniger Neutralligand. Mit einer Bindungslänge von  $2.157(5) \text{ \AA}$  für die Ru1-N1-Bindung kann sie als typische Ruthenium-Stickstoff-Einfachbindung angesehen werden. Im Vergleich mit der Ru1-Cl2-Bindung mit  $2.411(2) \text{ \AA}$  ist die Ru1-Cl1-Bindung mit  $2.476(2) \text{ \AA}$  ein wenig verlängert, was auf den etwas stärkeren trans-Einfluss des Phosphordonoratoms im Vergleich zum schwach gebundenen Acetonitrilliganden zurückzuführen ist [39]. Eine cis-Anordnung der Phosphordonoratome scheint mit Hinblick auf weitere Rutheniumkomplexe mit Aminophosphinen und einem weiteren Phosphordonoratom die favorisierte Anordnung zu sein [40, 41]. Die Struktur steht auch im Einklang mit Komplexen ausgehend von  $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_3]$  mit *o*-Diphenylphosphino-*N,N*dimethylanilin [42]. Bei dieser Reaktion werden zwei Phosphanliganden gegen ein Phosphanamin ausgetauscht, wodurch ein fünffach koordinierter Komplex entsteht. In Lösung sind diese fünffach koordinierten Komplexe häufig nicht stabil, so dass sie sich durch eine Dimerisierung stabilisieren [43]. In dem vorliegenden Komplex  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{L}^1)]$  wurde eine Erhöhung der Koordinationszahl durch die zusätzliche Koordination von Acetonitril erreicht.

Wurde die analoge Reaktion in Dichlormethan durchgeführt, so fiel während der Reaktion ein magentaroter Feststoff (Abb. 2.21), der in allen gängigen, organischen Lösungsmitteln unlöslich war, aus. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt Banden bei  $3317 \text{ cm}^{-1}$  und  $3224 \text{ cm}^{-1}$  für die NH-Valenzschwingungen des Liganden  $\text{H}_2\text{L}^1$ . Eine starke Bande bei  $3051 \text{ cm}^{-1}$  kann sowohl von aromatischen CH-Schwingungen von  $\text{H}_2\text{L}^1$  als auch von Triphenylphosphan stammen. Des Weiteren stammen Banden bei  $2958 \text{ cm}^{-1}$  und  $2916 \text{ cm}^{-1}$  von aliphatischen CH-Schwingungen. Es liegt die Schlussfolgerung nahe, dass ein Rutheniumkomplex mit einem oder mehreren, neutralen  $\text{H}_2\text{L}^1$ -Liganden entstanden ist. Einkristalle der Verbindung wurden durch langsame Diffusion einer Diethyletherlösung von  $\text{H}_2\text{L}^1$  in eine Dichlormethanolösung von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  unter Inertbedingungen erhalten. Dabei bildeten



sich an der Diffusionsgrenze rote Kristalle. Die Röntgenstrukturanalyse des Produkts belegt die Bildung eines dimeren Rutheniumkomplexes, in dem die Rutheniumatome über zwei Chloroliganden verbrückt sind. Die Molekülstruktur der Verbindung wird in Abbildung 2.23 gezeigt, Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 2.10.

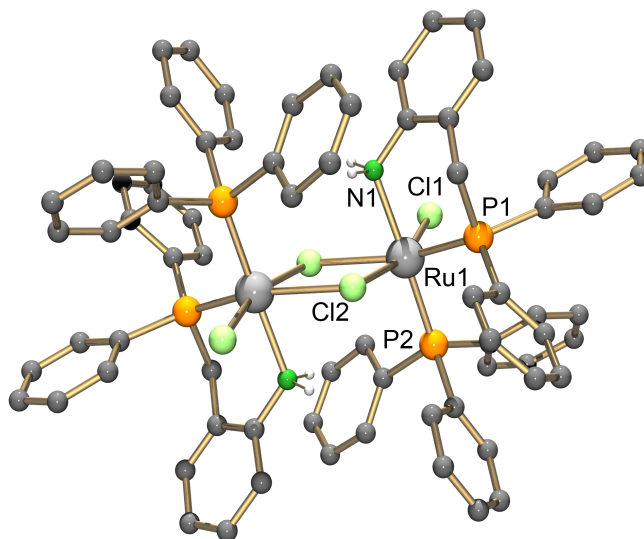


Abbildung 2.23: Molekülstruktur von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^1)]_2$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^1)]_2$  in  $\text{\AA}$  bzw.  $[\circ]$ .

Ru1-Cl1	2.390(3)	2.389(3)	Ru1-Cl2-Ru1#	101.56(9)#1	101.42(9)#2
Ru1-Cl2	2.441(3)	2.445(2)	Cl1-Ru2-Cl2	162.76(9)	164.45(9)
Ru1-P2	2.331(3)	2.315(3)	P1-Ru-Cl2#	88.56(9)#1	87.77(9)#2
Ru1-P1	2.257(3)	2.265(3)	P2-Ru1-N1	170.8(2)	88.5(2)
Ru1-N1	2.195(8)	2.185(8)	Cl2-Ru1-Cl2#	78.44(9)#1	78.58(9)#2
Ru1-Cl2#	2.563(3)#1	2.573(3)#2			

Symmetrieoperationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: #1  $-x+2,-y+1,-z$ ,

#2  $-x+1,-y+2,-z+1$

Der dimere Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei zentrosymmetrischen Komplexmolekülen und einem Molekül Dichlormethan in der Elementarzelle. Die Rutheniumatome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die endständigen und verbrückenden Chloroliganden koordinieren mit einem Winkel von  $162.76(9)^\circ$  bzw.  $164.45(9)^\circ$  trans-ständig zueinander. Die zweifache Chloroverbrückung hat Cl-Ru-Cl-Winkel von ca.  $78^\circ$ , die mit Literaturwerten gut übereinstimmen [44]. Die Phosphoratome von  $H_2L^1$  koordinieren jeweils in trans-Stellung zu den verbrückenden Chloroliganden, während sich die Stickstoffatome des Chelatliganden trans zu  $PPh_3$  befinden. Auch in diesem Fall reagiert  $H_2L^1$  als zweizähniger Neutralligand. Das Entstehen von chloroverbrückten Dimeren ist nicht ungewöhnlich in der Rutheniumchemie [44, 45]. Bringt man den Eduktkomplex  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  in Lösung, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  und „ $[RuCl_2(PPh_3)_2]$ “ ein [46]. Das unterkoordinierte Metallzentrum stabilisiert sich durch die Ausbildung von zwei Chlorobrücken zu einem weiteren Fragment [44], so dass  $[RuCl_2(PPh_3)_2]_2$  entsteht. In diesem Komplex sind die Metallzentren jeweils quadratisch pyramidal koordiniert. Wird nun ein weiterer Triphenylphosphanligand durch ein Molekül  $H_2L^1$  substituiert, so bildet sich der Komplex  $[RuCl_2(PPh_3)(H_2L^1)]_2$ , der als schwerlöslicher Niederschlag ausfällt.

Wurde die Reaktion mit zwei Äquivalenten  $H_2L^1$  durchgeführt, so bildete sich zunächst das rote, schwerlösliche  $[RuCl_2(PPh_3)(H_2L^1)]_2$ , das sich jedoch allmählich in den gelben Bis-Komplex  $[RuCl_2(H_2L^1)_2]$  umwandelte, das das thermodynamisch stabilere Produkt darzustellen scheint. Nach ca. 8 Wochen war die Reaktion bei Raumtemperatur beendet und es hatte sich ausschließlich die gelbe Verbindung  $[RuCl_2(H_2L^1)_2]$  gebildet. Führt man die Reaktion in siedendem  $CH_2Cl_2$  durch, so konnte auf direktem Weg der Bis-Komplex erhalten werden. Das  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von  $[RuCl_2(H_2L^1)_2]$  zeigt ein einziges Singulett bei 64.17 ppm. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt bei 3.78 ppm ein Multiplett für die Methylengruppen von  $H_2L^1$ . Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Zusammensetzung  $[RuCl_2(H_2L^1)_2]$ . Eine Moleküldarstellung wird in Abbildung 2.24 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.11 aufgeführt.

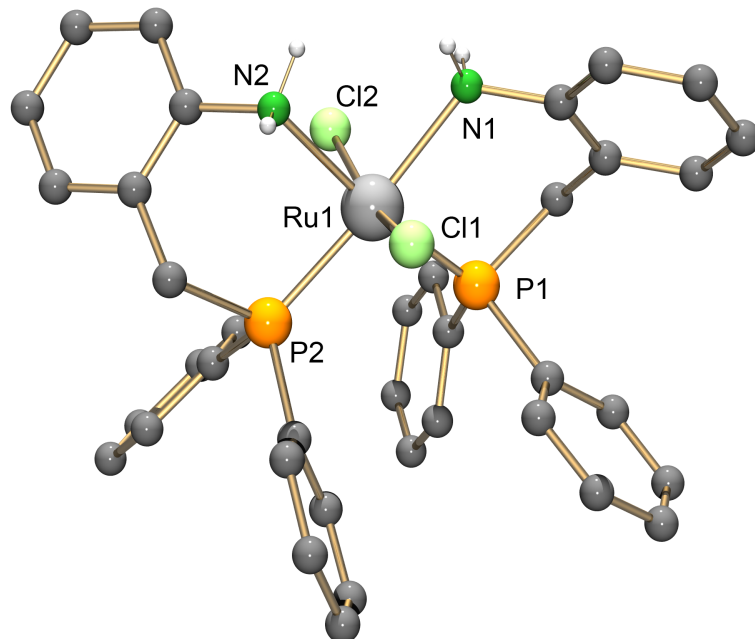


Abbildung 2.24: Molekülstruktur von  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$ .

Ru1-Cl1	2.423(2)	Ru1-P1	2.266(2)	N1-Ru1-N2	84.7(2)
Ru1-Cl2	2.396(2)	Ru1-P2	2.277(2)	P1-Ru1-N1	88.5(2)
Ru1-N1	2.238(5)	Cl1-Ru1-Cl2	162.69(6)	P2-Ru1-N2	88.4(2)
Ru1-N2	2.231(5)	P1-Ru1-P2	98.63(6)		

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N(1)-H(1B) Cl(1)#1	0.90	2.73	3.445(6)	136.9
N(2)-H(2B) Cl(1)#1	0.90	2.49	3.392(6)	176.8

Symmetrieoperationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: #1  $x, -y-1/2, z-1/2$

Das Metallatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die beiden  $H_2L^1$ -Liganden koordinieren in einer Ebene cis-ständig. Trotz des sterisch höheren Anspruchs der Phenylringe wird die cis-Anordnung bevorzugt, da so die Phosphoratome, die einen stärkeren trans-Einfluss ausüben, in trans-Position zu den Stickstoffatomen gebunden sind [47]. Dem sterischen Anspruch der cis-koordinierten Phosphoratome geschuldet, weichen die Chloroliganden von der erwarteten linearen trans-Anordnung mit einem Winkel von  $162.69(6)^\circ$  ab [39]. Diese *trans,cis*-Anordnung in  $[RuCl_2(H_2L^1)_2]$  deckt sich mit der Erwartungshaltung für Ruthenium(II)-Komplexe mit zwei koordinierten Phosphanaminen und zwei Chloroliganden. Entsprechende Beispiele gibt es ebenfalls mit 2-(Benzylamino)ethyl-diphenylphosphan ( $H(Bz)NCH_2CH_2PPh_2-N,P$ ), 2-(Dimethylamino)ethylphenylphosphan ( $((Me)_2NCH_2CH_2PPh_2-N,P)$ ) oder aber auch 2-Aminoethyl-diphenylphosphan ( $H_2NCH_2CH_2PPh_2-N,P$ ), die ebenfalls an ein Ru(II)-Metallzentrum zweizählig und neutral über ihre P- und N-Donorfunktionen koordinieren. In den zugehörigen Komplexen  $[RuCl_2(H(Bz)NCH_2CH_2PPh_2-N,P)_2]$ ,  $[RuCl_2((Me)_2NCH_2CH_2PPh_2-N,P)_2]$  und  $[RuCl_2(H_2NCH_2CH_2PPh_2-N,P)_2]$  liegt immer eine *trans,cis*-Anordnung vor [41, 48].

Ausgehend von dem Ruthenium(II)-Edukt  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  konnten mit  $H_2L^1$  unterschiedliche Produkte in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen erhalten werden. Zum Einen konnten zwei Mono-Chelatkomplexe erhalten werden. In dem Fall von  $[RuCl_2(PPh_3)(CH_3CN)(H_2L^1)]$  stabilisierte sich das zunächst fünffach koordinierte Zwischenprodukt durch Koordination eines Lösungsmittelmoleküls Acetonitril. Wurde die Reaktion jedoch in Dichlormethan durchgeführt, bestand diese Möglichkeit nicht und der Komplex stabilisierte sich durch die Bildung eines Dimers über Chlorbrücken zu  $[RuCl_2(PPh_3)(H_2L^1)]_2$ . Dieser Komplex kann eine Zwischenstufe auf dem Weg zu dem Bis-Chelat darstellen.

Wurde  $[RuCl_2(DMSO)_4]$  mit einem Äquivalent  $H_2L^1$  unter Inertbedingungen in Dichlormethan umgesetzt, so fiel ein blassgelber Feststoff aus, der in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich war (Abb. 2.25). Die Elementaranalyse legte jedoch den Schluss nahe, dass ein Komplex der Zusammensetzung  $[RuCl_2(DMSO)_2(H_2L^1)]$  entstanden war. Das IR-

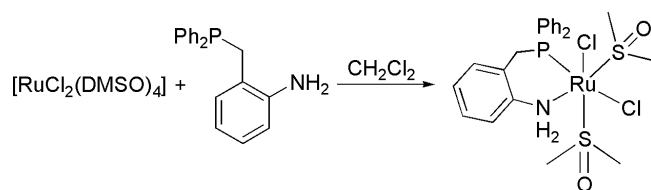


Abbildung 2.25: Synthese von  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{L}^1)]$

Spektrum unterstützte diese Annahme, da bei  $3240\text{ cm}^{-1}$  und  $3190\text{ cm}^{-1}$  Banden sichtbar sind, die den NH-Valenzschwingungen zugeordnet werden können und bei  $3058\text{ cm}^{-1}$  und  $3004\text{ cm}^{-1}$  Banden für aromatische CH-Schwingungen erscheinen. Eine starke Bande für die SO-Doppelbindung kann bei  $1087\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden [49]. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt die Bildung eines Komplexes der Zusammensetzung  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{L}^1)]$ . Seine Molekülstruktur ist in Abbildung 2.26 gezeigt, während ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2.12 aufgeführt sind.

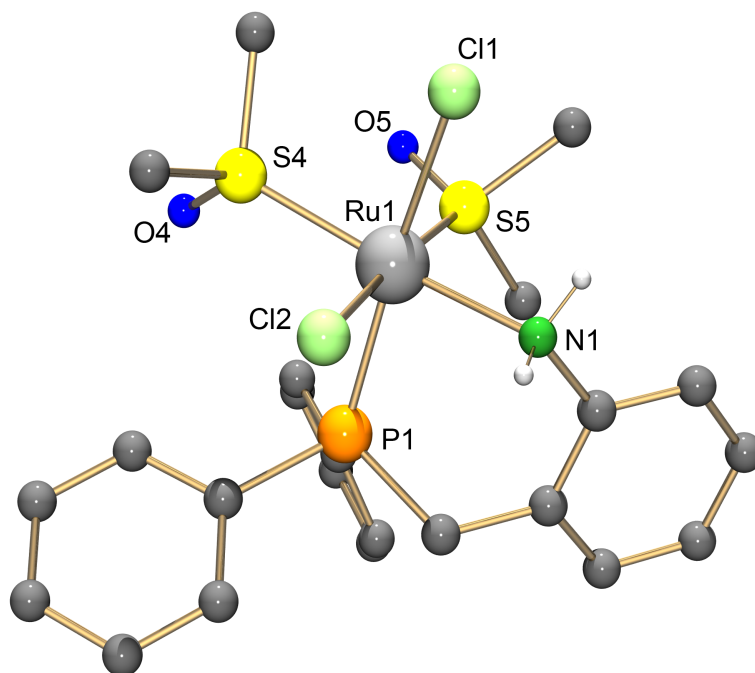


Abbildung 2.26: Molekülstruktur von  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{L}^1)]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{L}^1)]$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$ .

Ru1-N1	2.166(4)	Ru1-S4	2.310(2)	N1-Ru1-S4	170.3(1)
Ru1-P1	2.303(2)	Ru1-S5	2.270(2)	P1-Ru1-Cl1	168.99(4)
Ru1-Cl1	2.464(2)	N1-Ru1-P1	89.0(2)	S5-Ru1-Cl2	174.62(4)
Ru1-Cl2	2.438(8)				

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N1-H1B Cl1#	0.90	2.48	3.262(4)	145.2
N1-H1A Cl2#	0.90	2.60	3.371(4)	144.6

Symmetrieoperationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: # -x,-y,-z+1

Das Rutheniumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Ein Molekül  $\text{H}_2\text{L}^1$  ist zweizählig neutral koordiniert. Während in trans-Stellung zu dem Phosphoratom ein Chloroligand gebunden ist, befindet sich trans-ständig zum Stickstoffatom ein über den Schwefel koordiniertes Dimethylsulfoxid-Molekül. Die verbliebenen zwei Koordinationsstellen sind von einem Chloroliganden und einem weiteren DMSO-Molekül besetzt. Auch bei der Umsetzung mit mehreren Äquivalenten  $\text{H}_2\text{L}^1$ , fiel das Mono-Chelat als Produkt aus. Weder verlängerte Reaktionszeiten, noch Erhitzen der Reaktion führten zu einem anderen Produkt. Vergleichbare Komplexe ausgehend von  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  wurden mit dreizähligen Phosphanen erhalten, die über P-, N- und O-Donorfunktionen verfügen. Ausgehend von der Schiffischen Base von Diphenylphosphinoanilin mit Salicylaldehyd koordiniert eine Schiffische Base dreizählig an das Metallzentrum, während zwei Moleküle DMSO cis-ständig und ein Chloroligand die verbleibenden Koordinationsstellen besetzen [49].

### 2.1.6 Zusammenfassung

$\text{H}_2\text{L}^1$  ist in der Lage, Oxorhenium(V)-Komplexe mit unterschiedlichen Cores zu bilden. Dabei ist auffällig, dass  $\text{H}_2\text{L}^1$  in keinem der Komplexe deprotoniert vorliegt. Diese Tatsache ist mit Blick auf die Komplexe von  $\text{H}_2\text{L}^{1b}$ , in denen der Ligand zwar auch neutral, aber auch einfach und zweifach deprotoniert koordiniert [34], unerwartet. Unterschiede in der Reaktivität sind auf die zusätzliche Methylengruppe zurückzuführen. Sie führt im Chelatring zu einer Unterbrechung der Delokalisation der Elektronen. Die Zugabe einer Hilfsbase führt nicht zu einer Deprotonierung des Liganden, sondern zu der Ausbildung eines bisher unbekanntem trimeren Oxorhenium(V)-Cores.

Auch mit Rhenium- und Technetiumnitridocores, sowie mit Ruthenium lassen sich eine Vielzahl unterschiedlicher Komplexe in guten Ausbeuten isolieren. Jedoch mit all den getesteten Metallen wie Rhenium, Technetium, Ruthenium und Palladium wird keine Deprotonierung der Aminofunktion beobachtet.  $\text{H}_2\text{L}^1$  ist somit ein zweizähniger Neutralligand im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{L}^{1b}$ .

## 2.2 Dreizählige Phosphanamine und ihre Komplexe

### 2.2.1 Synthese der potenziell dreizähligen Liganden

Um Komplexe mit hinreichender Stabilität zu erhalten, werden Verbindungen benötigt, die als mehrzählige Liganden fungieren können. Besonders geeignet hierfür sind in der Re-Chemie Verbindungen mit sowohl harten als auch weichen Donorfunktionen, die das Metall in unterschiedlichen Oxidationsstufen stabilisieren können. Ein Zugang zu einem potenziell dreizähligen Phosphanaminliganden besteht durch die Reaktion von Boc-geschütztem Toluidin mit Dichlorphenylphosphan.

Die Reaktion zum zweiarmigen Phosphanamin  $H_4L^2$  (Abb. 2.27) verlief ähnlich zu der Synthese von  $H_2L^1$ . Es wurde zunächst wieder von Boc-geschütztem *o*-Toluidin ausgegangen. Dieses wurde bei  $-60^\circ C$  in Tetrahydrofuran mit *tert*-Butyllithium zweifach lithiiert. Anstatt Diphenylphosphanchlorid wurde Dichlorphenylphosphan zu dem lithiierten, geschützten *o*-Toluidin gegeben. Nach erfolgter Aufarbeitung wurde  $H_2L^2(Boc)_2$  als blassgelbes Öl erhalten.  $H_2L^2(Boc)_2$  zeigt im  $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $-22.39$  ppm. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum sind zwei Singulets für die beiden *tert*-Butylgruppen bei  $1.40$  ppm und  $1.45$  ppm erkennbar. Die Methylengruppen erzeugen Singulets bei  $2.17$  ppm und  $2.49$  ppm.  $H_2L^2(Boc)_2$  wurde ohne weitere Aufreinigung entschützt. Allerdings konnte die Entschützung nicht wie bei  $HL^1Boc$  mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan erfolgen, da in chlorierten Lösungsmitteln innerhalb weniger Minuten eine vollständige Oxidation des Phosphans beobachtet wurde. Deshalb wurde *para*-Toluolsulfonsäure in Tetrahydrofuran verwendet. Nach Neutralisation mit methanolischer NaOH-Lösung wurde  $H_4L^2$  als farb-

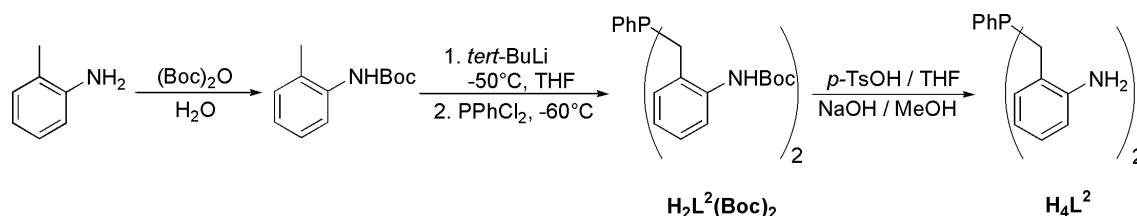


Abbildung 2.27: Synthese von  $H_4L^2$ .



loser Feststoff erhalten. Die erfolgreiche Entschützung ist an den fehlenden Signalen für die Methylgruppen der Boc-Schutzgruppe im NMR-Spektrum erkennbar. Zwei Dubletts werden für die Methylengruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 3.03 ppm und 3.10 ppm beobachtet. Zwei Singulets bei 4.01 ppm können den Aminogruppen sicher zugewiesen werden. Im  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Verbindung ein Signal bei -26.28 ppm. Banden für die Aminofunktionen werden im IR-Spektrum bei  $3337\text{ cm}^{-1}$  und  $3220\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

Eine weitere Verbindungsklasse mit sowohl harten, als auch weichen Donoratomen sind die Benzoylthioharnstoffe. Benzoylthioharnstoffe sind seit langem bekannte Ligandensysteme, deren Reaktionsverhalten gegenüber Rhenium und Technetium seit kurzer Zeit gut erforscht ist [23]. Daraus lassen sich mehrzählige Thiocarbamoylbenzamidinderivate mit S,N,X (X=N,S,O)- oder S,N,N,S-Donorsatz herstellen, deren Komplexchemie mit Rhenium und Technetium in unserer Arbeitsgruppe ausführlich studiert wird [50, 51, 52] (Abb. 2.28). Beide Verbindungsklassen zeichnen sich durch eine große Flexibilität bei ihren Substituenten aus und sind bekannt dafür, stabile Komplexe mit Metallionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen bilden zu können.

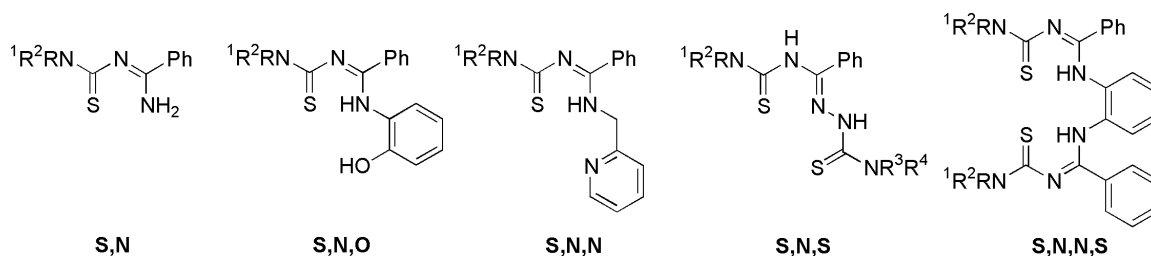


Abbildung 2.28: Bekannte Thiocarbamoylbenzamidinderivate mit unterschiedlichen Donorfunktionen.

Um ähnliche, mehrzählige Ligandensysteme zu erhalten, wurde  $\text{H}_2\text{L}^1$  sowohl mit morpholin- als auch mit diethylsubstituiertem Thiocarbamoylbenzimidoylchlorid in Tetrahydrofuran umgesetzt (Abb. 2.29). Als Hilfsbase wurden stöchiometrische Mengen Triethylamin bei  $0^\circ\text{C}$  zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt. Das entstehende Triethylammoniumchlorid fällt aus THF nahezu

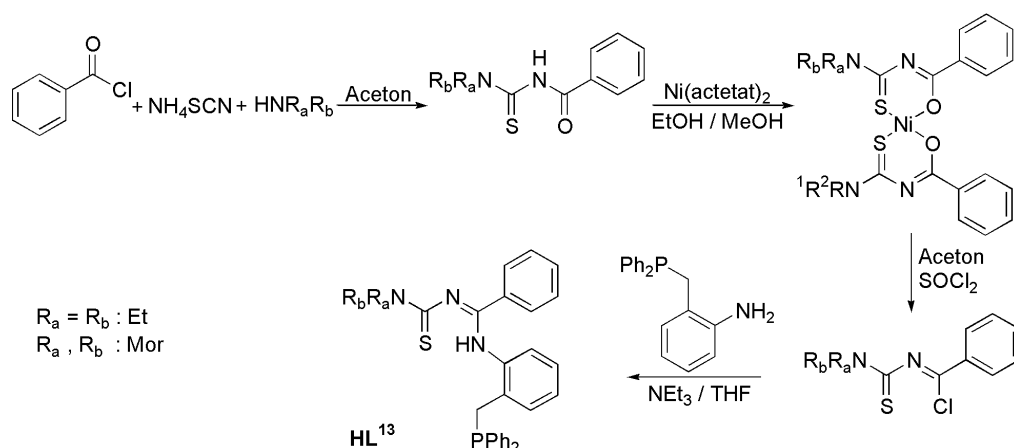


Abbildung 2.29: Synthese der Thiocarbamoylbenzamidinderivate.

quantitativ aus. Die Ausbeute verringerte sich durch die Bildung von Zersetzungsprodukten, wenn die Zugabe der Base nicht unter Kühlung erfolgte.

Die Verbindungen  $\text{HL}^{13, \text{Morph}}$  und  $\text{HL}^{13, \text{Diethyl}}$  wurden in guten Ausbeuten erhalten.  $\text{HL}^{13, \text{Morph}}$  zeigt im  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei -16.85 ppm, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die Protonen der Methylengruppen gut erkennbar. Diese spalten aufgrund gehinderter Rotation um die C-N-Bindung zu vier Triplets bei 3.52, 3.57, 3.76 und 3.94 ppm auf [51], die zum Phosphoratom benachbarte Methylengruppe erzeugt ein Singulett bei 3.70 ppm. Die NH-Gruppe zeigt ein Singulett bei 9.99 ppm. Im IR-Spektrum lässt sich die Bande für die C=N-Doppelbindungen bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  finden, die Valenzschwingung der NH-Bande findet sich bei  $3337\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{HL}^{13, \text{Diethyl}}$  erzeugt im  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -17.26 ppm. Die Signale der Ethylsubstituenten spalten ebenfalls aufgrund gehinderter Rotation um die C=N-Bindungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf. Die Methylgruppen erzeugen zwei deutlich voneinander getrennte Triplets bei 1.13 und 1.18 ppm. Die Methylengruppen zeigen zwei Quartetts bei 3.69 und 3.85 ppm, während die Protonen der dem Phosphoratom benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe ein Singulett bei 3.77 ppm zeigt. Die Protonen der Aminofunktion haben eine chemische Verschiebung von 10.17 ppm. Das IR-Spektrum zeigt ein Bande bei  $3325\text{ cm}^{-1}$ , die der NH-Valenzschwingung zugeordnet

werden kann. Aromatische CH-Schwingungen erzeugen eine Bande bei  $3043\text{ cm}^{-1}$ , die aliphatischen CH-Bindungen ergeben Signale bei  $2977$  und  $2927\text{ cm}^{-1}$ . Eine starke Bande wird für die C=N-Doppelbindungen bei  $1612\text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Sowohl HL<sup>13,Diethyl</sup> als auch HL<sup>13,Morph</sup> oxidieren an der Luft unter Bildung der entsprechenden Phosphanoxide, wie in den Massenspektren und in den <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen nachgewiesen werden konnte. Die Bildung dieser Nebenprodukte ließ sich bei der Synthese nur durch einen erheblich höheren Aufwand vermindern. Da die Spuren an Phosphanoxid jedoch nicht bei den Weiterreaktionen störten, wurde auf weitere Maßnahmen verzichtet, und die Verbindungen HL<sup>13,Diethyl</sup> und HL<sup>13,Morph</sup> für die Komplexbildungsreaktionen ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Eine weitere Möglichkeit, potenziell mehrzählige Liganden zu synthetisieren ist eine Imin-Kondensation, die als Produkt so genannte Schiffsche Basen liefert [53, 54]. Schiffsche Basen sind Verbindungen, die aufgrund ihrer einfachen Synthese und Flexibilität bei den Substituenten eine große Rolle als Liganden bei Übergangsmetallkomplexen spielen. Sie sind durch die Kondensation von primären Aminen mit Aldehyden beziehungsweise Ketonen einfach zugänglich. Durch eine große Anzahl an Variationsmöglichkeiten lassen sich unterschiedlichste Verbindungen verschiedener Zähnnigkeit und Ladung mit harten oder weichen Donoratomen synthetisieren. Auch wenn die Koordinationschemie von einfachen Schiffschen Basen, z.B. ausgehend von Salicylaldehyd, mit Rhenium und Technetium eingehend untersucht wurde [55, 56], ist diese Ligandenklasse für Rhenium und Technetium nicht uneingeschränkt geeignet. Es kommt bei der Koordination häufig zu einer Hydrolyse bzw. Solvolyse [57, 58]. Dies führt zu geringen Ausbeuten aufgrund von Produktgemischen. Durch eine Reduktion der Iminfunktion zum Amin kann dieses Problem umgangen werden.

Zunächst wurde H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> mit 2-(Diphenylphosphino)benzaldehyd in kochendem Ethanol zu L<sup>14</sup> umgesetzt (Abb. 2.30). Dazu wurden katalytische Mengen Ameisensäure verwendet. Das Produkt wurde dabei als gelber Feststoff erhalten. Die entstandene HC=N-Funktionalität zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 8.65 ppm ein Dublett, die Methylengruppe

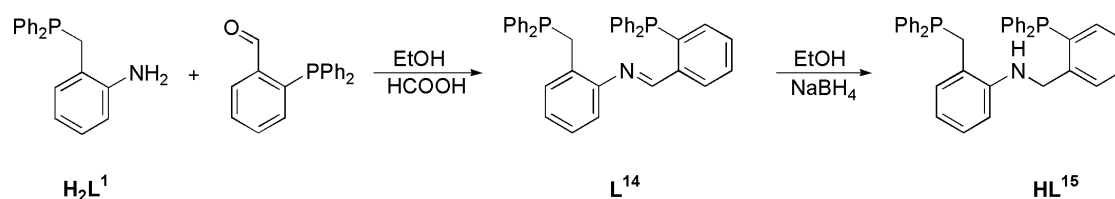


Abbildung 2.30: Synthese von HL<sup>15</sup>.

erzeugt ein Singulett bei 3.50 ppm. Im <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum finden sich zwei Signale bei -8.68 und -12.99 ppm. Im IR-Spektrum kann eine Bande bei 1620 cm<sup>-1</sup> der C=N-Doppelbindung zugeordnet werden, aromatische CH-Schwingungen erzeugen eine Bande bei 3047 cm<sup>-1</sup> und aliphatische eine Bande bei 2896 cm<sup>-1</sup>.

L<sup>14</sup> konnte mit einem Überschuss an NaBH<sub>4</sub> in Ethanol zu HL<sup>15</sup> reduziert werden. Dazu wurde L<sup>14</sup> in Ethanol suspendiert und mit NaBH<sub>4</sub> zum Sieden erhitzt. Die Reaktion wurde mit <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Ein Indiz für die vollständige Umsetzung ist ein Farbwechsel von gelb zu farblos. Nach der Aufarbeitung wurde die Verbindung HL<sup>15</sup> als blassgelber Feststoff erhalten. Das Produkt zeigt im <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Singuletts bei -21.98 ppm und -19.66 ppm. Die Hochfeldverschiebung beider Signale im Vergleich zu L<sup>14</sup> ist auf den Verlust der elektronenziehenden Iminfunktion und den Donoreffekt der Methylengruppe zurückzuführen [58]. Im IR-Spektrum von HL<sup>15</sup> ist nun deutlich eine Bande für die NH-Valenzschwingung bei 3417 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Die aromatischen CH-Schwingungen erzeugen eine Bande bei 3047 cm<sup>-1</sup>, für die aliphatischen CH-Schwingungen sind Banden bei 2962, 2900 und 2819 cm<sup>-1</sup> zu finden.

Die Synthese von HL<sup>17</sup> wurde, anders als von Doherty et al. [59] oder Brodie et al. [60] beschrieben, durchgeführt. Die neu entwickelte Syntheseroute verläuft analog zu der Synthese von HL<sup>15</sup> (Abb. 2.31). Es wird 2-(Diphenylphosphino)anilin (H<sub>2</sub>L<sup>1b</sup>) und 2-(Diphenylphosphino)benzaldehyd in kochendem Ethanol umgesetzt. Das Produkt L<sup>16</sup> fällt als blassgelber Feststoff direkt aus der Reaktionslösung, die über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt wurde, aus. Im <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt das Produkt L<sup>16</sup> zwei Singuletts bei -13.80 und -14.39 ppm, im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lässt sich ein Dublett bei 8.85 ppm der Iminfunktion zuweisen.

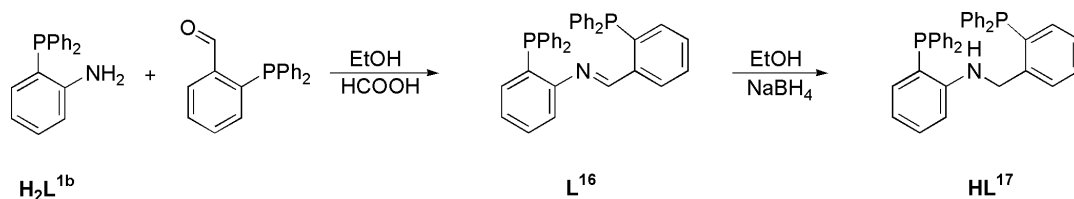


Abbildung 2.31: Synthese von  $\text{HL}^{17}$ .

Auch in diesem Fall ließ sich die Reduktion der Schiffschen Base mit einem Überschuss an  $\text{NaBH}_4$  in siedendem Ethanol durchführen. Die Reaktion ist vollständig abgelaufen, wenn die Reaktionslösung farblos ist und sich im  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur noch zwei Singulets bei -15.32 ppm und -21.12 ppm zeigen. Des weiteren ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Signal für die Iminfunktion nicht mehr sichtbar, aber statt dessen bei 4.39 ppm ein Signal für die Methylengruppe. Im IR-Spektrum von  $\text{HL}^{17}$  findet sich eine Bande für die NH-Valenzschwingung bei  $3213\text{ cm}^{-1}$ . Aromatische CH-Valenzschwingungen finden sich bei  $3051\text{ cm}^{-1}$ , aliphatische bei  $2962\text{ cm}^{-1}$ .

Die Reaktion von  $\text{H}_2\text{L}^1$  mit Salicylaldehyd wurde in siedendem Toluol unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt (Abb. 2.32), da sonst das Phosphan innerhalb einer Stunde vollständig oxidierte. Es wurden katalytische Mengen Ameisensäure zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich dabei von farblos zu gelb und nach Abkühlen der Reaktionslösung konnte  $\text{HL}^{12a}$  als ein gelber Feststoff isoliert werden. Dieser zeigt im  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei -14.31 ppm. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind ein Singulett für die

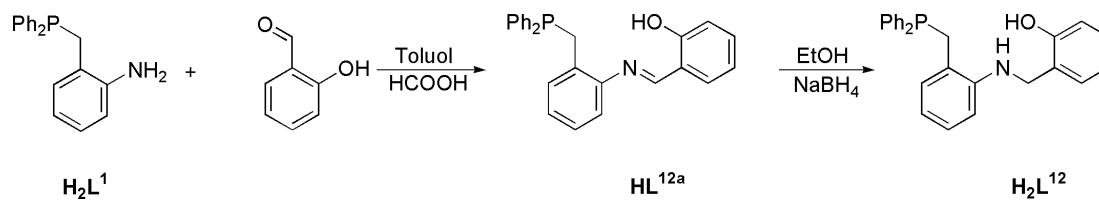


Abbildung 2.32: Synthese von  $\text{H}_2\text{L}^{12}$ .

Methylengruppe bei 3.64 ppm und ein Singulett bei 8.69 ppm für die Iminfunktion sichtbar. Im IR-Spektrum erkennt man bei  $3051\text{ cm}^{-1}$  und  $3012\text{ cm}^{-1}$  Banden für die aromatischen CH-Schwingungen, bei  $2962\text{ cm}^{-1}$  und  $2869\text{ cm}^{-1}$  finden sich Banden für aliphatische CH-

Schwingungen. Eine starke Bande bei  $1608\text{ cm}^{-1}$  kann der C=N-Doppelbindung zugeordnet werden.

Die Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  wurde auch in diesem Fall in Ethanol durchgeführt, wobei sich  $\text{H}_2\text{L}^{12}$  als blassgelbes Öl isolieren ließ. Im  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktes lässt sich ein Peak mit einer chemischen Verschiebung von  $-22.25\text{ ppm}$  beobachten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die zum Phosphor benachbarte Methylengruppe ein Singulett bei  $3.49\text{ ppm}$  und ein Dublett bei  $4.34\text{ ppm}$  für die zur NH-Gruppe benachbarten  $\text{CH}_2$ -Protonen. Bei  $5.83\text{ ppm}$  lässt sich ein Multipllett der Aminofunktion zuordnen, und ein Singulett bei  $9.59\text{ ppm}$  wird von der Hydroxylfunktion erzeugt.

## 2.2.2 Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ mit $\text{H}_4\text{L}^2$

Bei Reaktionen von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  mit  $\text{H}_4\text{L}^2$  in Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{MeOH}$  wurden jeweils rotbraune Lösungen erhalten, es konnte jedoch kein einheitliches Produkt isoliert werden. Wurde bei der Umsetzung von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  mit  $\text{H}_4\text{L}^2$  in Acetonitril stöchiometrische Mengen Säure (Abb. 2.33) zugegeben, entstand hingegen eine grüne Lösung. Nach Überschichten mit Toluol bildeten sich innerhalb weniger Tage grüne Kristalle. Ein  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $-10.06\text{ ppm}$ . Das spricht für eine Koordination des Phosphoratoms. Das IR-Spektrum des Produktes zeigt Banden bei  $3220\text{ cm}^{-1}$  und  $3201\text{ cm}^{-1}$  für die Schwingungen der Aminogruppen, jedoch ist keine Rheniumoxobande mehr zu finden. Dagegen ist eine starke Bande bei  $1167\text{ cm}^{-1}$ , zu sehen, die einer Rhenium-Stickstoffmehrfachbindung zugeordnet werden kann [61]. Im  $^1\text{H}$ -

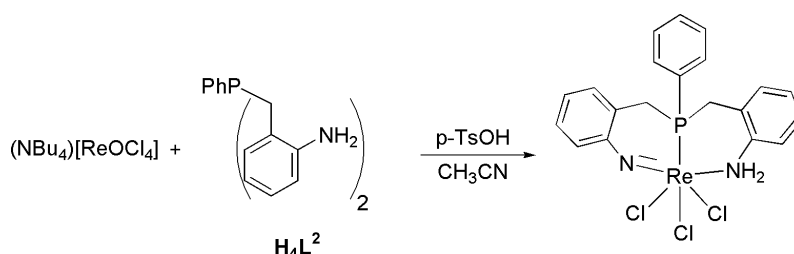


Abbildung 2.33: Synthese von  $[\text{ReCl}_3(\text{H}_2\text{L}^2)]$ .

NMR-Spektrum sind Signale für die Methylengruppen bei 3.07 ppm und 3.88 ppm sichtbar, ebenso wird ein Signal bei 4.85 ppm für die NH<sub>2</sub>-Gruppe gefunden, jedoch nur mit einem Integral von zwei, was bedeutet, dass der Ligand zweifach deprotoniert sein muss. Eine Einkristallstrukturanalyse der grünen Kristalle zeigt einen Komplex der Zusammensetzung [ReCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>)]. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  mit vier Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.34 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.13 zu finden.

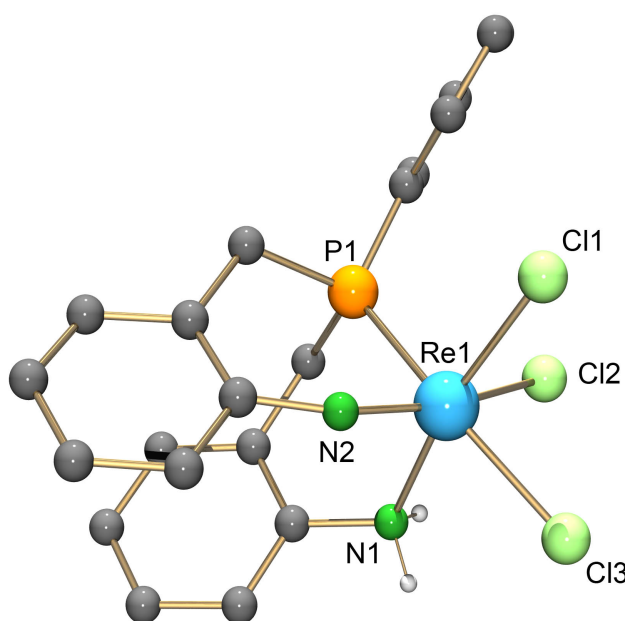


Abbildung 2.34: Molekülstruktur von [ReCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>)]. H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

[ReCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>)] gehört zu einem der wenigen Beispiele für Rheniumkomplexe mit einem mehrzählig koordinierten Imidoliganden [62, 63, 64]. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  mit vier kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Mit Bindungslängen zwischen 2.194(6) Å und 2.169(6) Å liegt die Re-N1-Bindung im Bereich von Re-NH<sub>2</sub>-Einfachbindungen [64]. Die Re-N2-Bindungen liegen mit Bindungslängen zwischen 1.716(7) Å und 1.730(7) Å und C26-N2-Re-Bindungswinkeln zwischen 153.7(6)° und 154.9(6)° im Bereich einer Re=N-Doppelbindung [65, 66]. Für ei-

Tabelle 2.13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReCl}_3(\text{H}_2\text{L}^2)]$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$  (4 kristallographisch unabhängige Moleküle).

Re-N1	2.174(7)	2.194(6)	2.175(6)	2.169(6)
Re-N2	1.716(7)	1.724(7)	1.718(7)	1.730(7)
Re-P1	2.371(2)	2.379(2)	2.378(2)	2.379(2)
Re-Cl1	2.410(2)	2.402(2)	2.419(2)	2.407(2)
Re-Cl2	2.382(2)	2.394(2)	2.370(2)	2.384(2)
Re-Cl3	2.432(2)	2.423(2)	2.428(2)	2.428(2)
N1-Re-N2	91.5(3)	91.3(3)	91.1(3)	91.3(3)
N1-Re-P1	87.7(2)	86.9(2)	86.9(2)	87.1(2)
N2-Re-P1	82.5(2)	82.7(2)	82.8(2)	82.9(2)
C16-N1-Re	116.8(5)	116.6(5)	117.6(4)	117.4(5)
C26-N2-Re	153.7(6)	155.8(6)	154.0(6)	154.9(6)

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N11-H11C Cl11#1	0.90	2.53	3.331(8)	148.1
N11-H11D Cl31#1	0.90	2.49	3.258(8)	143.9
N12-H12C Cl12#2	0.90	2.62	3.429(7)	149.7
N12-H12D Cl32#2	0.90	2.56	3.293(7)	138.9
N13-H13A Cl13#3	0.90	2.48	3.283(6)	149.5
N13-H13B Cl33#3	0.90	2.52	3.296(6)	145.5
N14-H14C Cl14#4	0.90	2.55	3.336(7)	146.7
N14-H14D Cl34#4	0.90	2.55	3.304(6)	141.5

Symmetrieoperationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: #1  $-x, -y+1, -z$ ; #2  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; #3  $-x+2, -y, -z+1$ ; #4  $-x+1, -y, -z$



ne Rhenium-Stickstoffmehrfachbindung spricht auch die Tatsache, dass die Verbindung ein gut aufgelöstes NMR-Spektrum zeigt. Ideal oktaedrisch koordinierte Re(V)-Verbindungen sind dagegen paramagnetische  $d^2$ -Systeme. Erst durch eine Stauchung des Oktaeders aufgrund einer Mehrfachbindung zu einem Liganden verschieben sich die Energieniveaus der Molekülorbitale derart, dass es zu einer Absenkung des  $d_{xy}$ -Orbitals kommt, so dass ein diamagnetischer Komplex erhalten wird.

### 2.2.3 Komplexe mit HL<sup>13</sup>

Umsetzungen von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  mit HL<sup>13</sup> führten zu grünen Pulvern bzw. grünen Kristallen (Abb. 2.34). Mit dem diethyl-substituierten Liganden HL<sup>13,Diethyl</sup> wurde die Re-

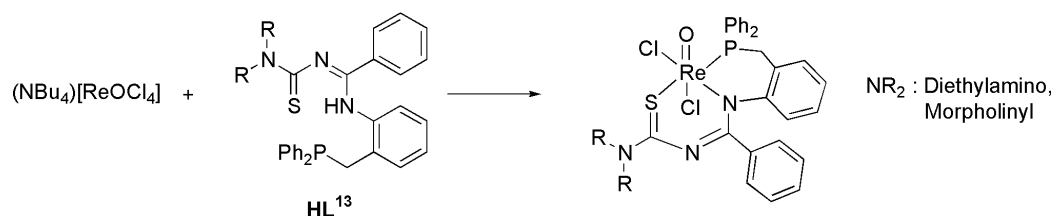


Abbildung 2.35: Synthese von Komplexen der Zusammensetzung  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13})]$ .

aktion in Dichlormethan durchgeführt und zum Kristallisieren Aceton zugegeben, während die Reaktion mit dem morpholin-substituierten Liganden HL<sup>13,Morph</sup> und  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  in Methanol durchgeführt und das Produkt aus Aceton umkristallisiert wurde. Die Produkte fielen jeweils in Form grüner Kristalle an. <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden Verbindungen zeigen je ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 5.74 ppm für  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,Diethyl})]$  und 7.07 ppm für  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,Morph})]$ , was mit einer Tieffeldverschiebung um ungefähr 23 ppm im Vergleich zu unkoordiniertem HL<sup>13</sup> eindeutig für eine Koordination der Phosphoratome an die Metallatome spricht. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beider Verbindungen sind komplex. Wie für Thiocarbonylbenzamidinyl-Liganden üblich [50, 51], spalten die Methylengruppen der Ethylsubstituenten bzw. des Morpholinsubstituenten noch weiter auf als in unkoordiniertem HL<sup>13</sup>. Im Falle des  $(\text{L}^{13,Diethyl})^-$  sind zwei Multipletts für die Methylgruppen bei 1.38 ppm zu finden, während die Methylengruppen

der Ethylgruppen zu insgesamt vier Signalen bei 3.58, 3.81, 4.49 und 4.99 ppm aufspalten. Für den morpholinsubstituierten Liganden ( $L^{13,Morph}$ )<sup>-</sup> finden sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Komplexes [ReOCl<sub>2</sub>( $L^{13,Morph}$ )] insgesamt fünf Multipletts bei 3.80, 4.21, 4.39, 4.75 und 5.20 ppm. Das lässt sich durch einen Bindungslängenausgleich bei den CN-Bindungen und eine dadurch verursachte gehinderte Rotation erklären. Die zum Phosphoratom benachbarte Methylengruppe erzeugt ein Multiplett bei 4.28 ppm (für [ReOCl<sub>2</sub>( $L^{13,Diethyl}$ )]) und bei 4.39 ppm für [ReOCl<sub>2</sub>( $L^{13,Morph}$ )], das mit einem Signal für die Methylengruppen des Morpholinsubstituenten überlappt. Ein Signal für das Benzamidinproton ist in beiden Fällen nicht zu finden. Auch das IR-Spektrum bestätigt eine Deprotonierung des Liganden in beiden Komplexen, da auch hier keine Banden für eine NH-Gruppe zu finden sind. Dagegen ist bei 1523 cm<sup>-1</sup> eine starke, breite Bande für die C=N-Doppelbindungen zu finden, was einer bathochromen Verschiebung um 89 cm<sup>-1</sup> im Vergleich zu HL<sup>13,Diethyl</sup> entspricht. Die entsprechende Bande in [ReOCl<sub>2</sub>( $L^{13,Morph}$ )] ist mit einer Wellenzahl von 1512 cm<sup>-1</sup> im Vergleich zu HL<sup>13,Morph</sup> um 116 cm<sup>-1</sup> verschoben. Das spricht ebenfalls für eine Chelatkoordination der Liganden. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse der grünen Kristalle belegt die Zusammensetzung der Komplexe [ReOCl<sub>2</sub>( $L^{13}$ )]. Die Molekülstruktur von [ReOCl<sub>2</sub>( $L^{13,Diethyl}$ )] ist in Abbildung 2.36 gezeigt, die von [ReOCl<sub>2</sub>( $L^{13,Morph}$ )] in Abbildung 2.37. Relevante Bindungslängen und -winkel beider Komplexe sind in Tabelle 2.14 einander gegenüber gestellt. Die Verbindung [ReOCl<sub>2</sub>( $L^{13,Diethyl}$ )] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Fdd2 mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, [ReOCl<sub>2</sub>( $L^{13,Morph}$ )] hingegen kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit einem Komplexmolekül und zwei Molekülen Aceton in der asymmetrischen Einheit. Das Rheniumatom ist in beiden Fällen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Während die organischen Liganden einfach deprotoniert über die Phosphor-, Stickstoff- und Schwefelatome äquatorial koordinieren, werden die axialen Positionen von einem Oxoliganden und einem Chloroliganden besetzt. Die verbleibende Koordinationsstelle wird von einem weiteren Chloroliganden in trans-Stellung zu N5 besetzt. Mit Bindungslängen von 1.685(4) Å ([ReOCl<sub>2</sub>( $L^{13,Diethyl}$ )]) bzw. 1.671(6) Å ([ReOCl<sub>2</sub>( $L^{13,Morph}$ )]) ist die Re1-O10-Bindung jeweils im Rahmen von normalen Rhenium-Sauerstoff-Doppelbindungen. Die Re1-Cl2-

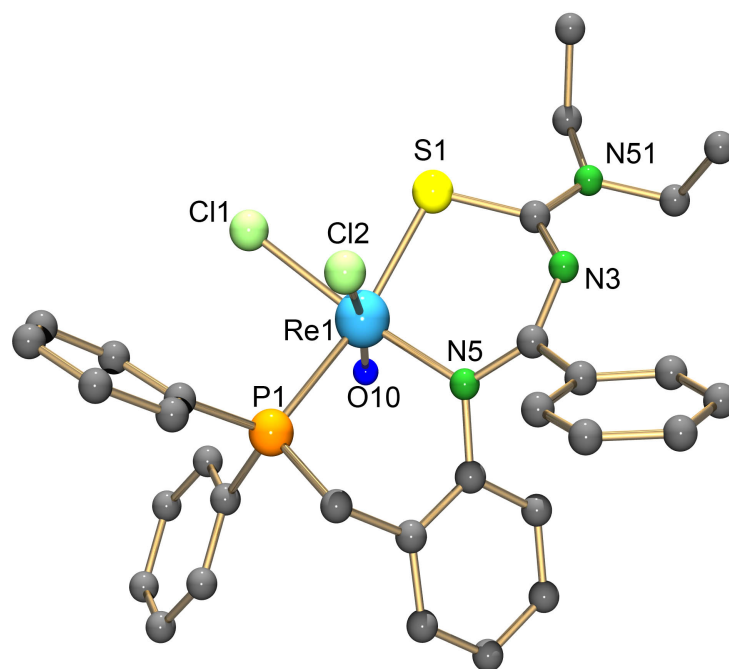


Abbildung 2.36: Molekülstruktur von  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,\text{Diethyl}})]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,\text{Diethyl}})]$  (**1**) und  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,\text{Morph}})]$  (**2**) in [Å] bzw. [°].

	<b>(1)</b>	<b>(2)</b>		<b>(1)</b>	<b>(2)</b>
Re1-O10	1.685(4)	1.671(6)	N3-C4	1.316(7)	1.32(2)
Re1-Cl1	2.401(2)	2.399(2)	C4-N5	1.356(7)	1.36(2)
Re1-Cl2	2.466(2)	2.482(2)	N5-C16	1.424(7)	1.44(2)
Re1-S1	2.344(2)	2.333(2)	N5-Re1-Cl1	169.4(2)	170.1(2)
Re1-N5	2.085(5)	2.086(7)	S1-Re1-P1	163.80(5)	164.48(9)
Re1-P1	2.461(2)	2.452(2)	O10-Re1-Cl2	163.3(2)	166.8(2)
C2-N3	1.328(8)	1.33(2)	Cl1-Re1-Cl2	87.92(5)	87.55(9)
C2-N51	1.330(7)	1.330(7)			

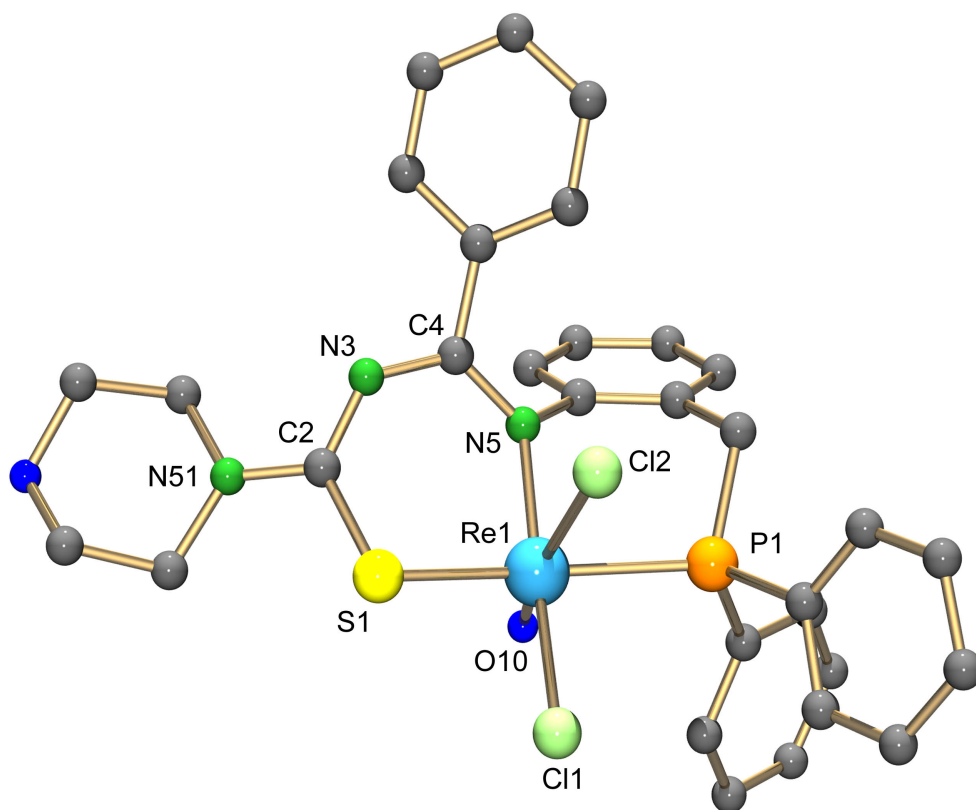


Abbildung 2.37: Molekülstruktur von  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,\text{Morph}})]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Bindung ist in  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,\text{Diethyl}})]$  mit  $2.446(2) \text{ \AA}$  ( $2.482(2) \text{ \AA}$  in  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,\text{Morph}})]$ ) länger als die Re1-Cl1-Bindung mit  $2.401(2) \text{ \AA}$  ( $2.399(2) \text{ \AA}$  in  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,\text{Morph}})]$ ), was durch den größeren trans-Einfluss des Oxoliganden als des Stickstoffliganden zu erklären ist. Ein Bindungslängenausgleich der CN-Bindungen, der schon bei der Diskussion der NMR-Spektren vermutet wurde, spiegelt sich auch in den Bindungslängen der C2-N3-, C2-N51-, N3-C4-, C4-N5-Bindungen wieder. Diese liegen alle im Bereich von  $1.316(7) \text{ \AA}$  bis  $1.356(7) \text{ \AA}$  (im Bereich von  $1.32(2) \text{ \AA}$  bis  $1.36 \text{ \AA}$  im Falle von  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,\text{Morph}})]$ ) und weisen somit alle Doppelbindungscharakter auf. Dieses Phänomen ist bereits für andere Thiocarbamoylbenzamidinkomplexe beschrieben worden [67]. Das +ESI-MS-Spektrum zeugt von einer gewissen Labilität der Chloroliganden. So lässt sich kein Molekülpeak finden, sondern nur ein Peak bei  $m/z = 742.17$  (bei  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,\text{Diethyl}})]$ ) bzw. bei  $m/z$

= 756.14 (bei  $[\text{ReOCl}_2(\text{L}^{13,\text{Morph}})]$ ), die jeweils einem Molekülfragment der Zusammensetzung  $[\text{M}-2\text{Cl}^- + \text{OMe}^-]^+$  zugeordnet werden können. Anhand des Isotopenmusters lässt sich erkennen, dass keine Chloroliganden mehr an das Metallzentrum gebunden sind. Stattdessen koordiniert ein Methoxoligand. Dieser stammt von dem Methanol, in dem die Probensubstanz zur Messung gelöst wurde.

Eine Reaktion zwischen dem Nitridokomplex  $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  und  $\text{HL}^{13,\text{Diethyl}}$  lief in Dichlormethan erst nach der Zugabe der Hilfsbase Triethylamin ab (Abb. 2.38). Wurde die so erhaltene rot-braune Reaktionslösung mit Methanol überschichtet, kristallisierten rot-braune Kristalle aus. Das IR-Spektrum der Kristalle belegt eine Deprotonierung von  $\text{HL}^{13,\text{Diethyl}}$ . Des Weiteren sind Banden bei  $3051\text{ cm}^{-1}$  (aromatische CH-Schwingungen) und bei  $2974, 2927$  und  $2869\text{ cm}^{-1}$  Banden (aliphatische CH-Schwingungen) zu sehen. Eine starke Bande bei  $1473\text{ cm}^{-1}$  ist auf die CN-Doppelbindungen des Liganden zurückzuführen und ist somit im Vergleich zu  $\text{HL}^{13,\text{Diethyl}}$  um  $140\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Bei  $1072\text{ cm}^{-1}$  lässt sich eine Bande mittlerer Intensität der ReN-Dreifachbindung zuordnen. Das  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes zeigt zwei Signale bei 21.60 ppm und bei 46.01 ppm und belegt die Koordination von zwei chemisch nicht äquivalenten Phosphoratomen. Auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Koordination des dreizähligen Liganden. Bei 1.34 ppm ist ein Multiplett für die beiden Methylgruppen zu sehen, während die Methylengruppen, die zum Stickstoffatom benachbart sind, in insgesamt 4 Multipletts bei 3.59, 3.80, 4.51 und 4.98 ppm aufspalten. Die Methylengruppe am Phosphoratom erzeugt ein Multiplett bei 4.28 ppm.

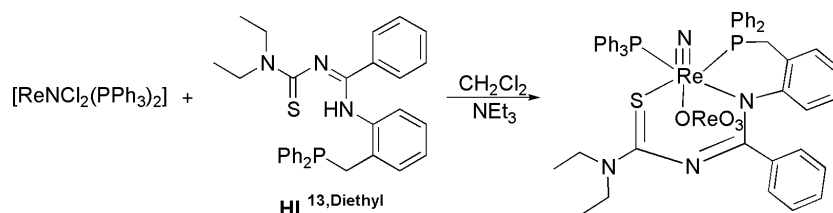


Abbildung 2.38: Synthese von  $[\text{ReN}(\text{L}^{13,\text{Diethyl}})(\text{PPh}_3)(\text{OReO}_3)]$ .

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt die Zusammensetzung des Komplexes  $[\text{ReN}(\text{L}^{13,\text{Diethyl}})(\text{PPh}_3)(\text{OReO}_3)]$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.39 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.15 aufgeführt.

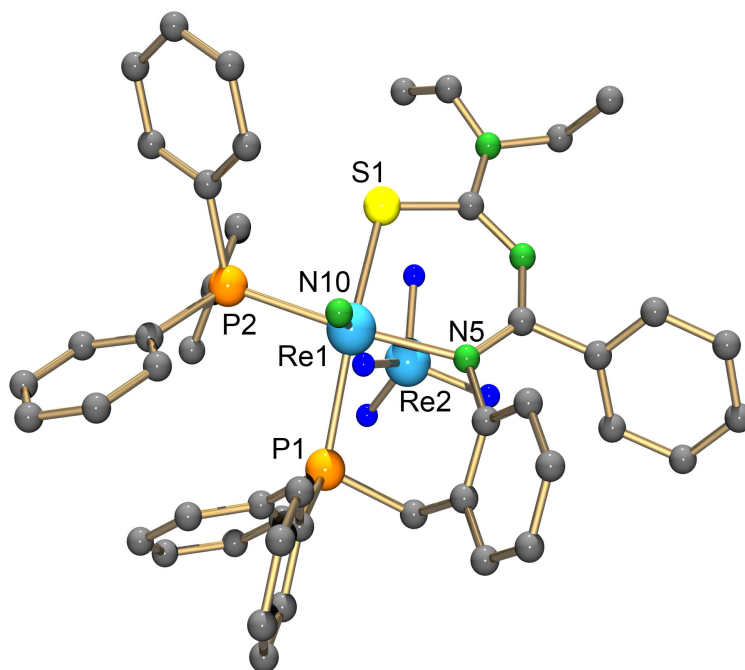


Abbildung 2.39: Molekülstruktur von  $[\text{ReN}(\text{L}^{13,\text{Diethyl}})(\text{PPh}_3)(\text{OReO}_3)]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReN}(\text{L}^{13,\text{Diethyl}})(\text{PPh}_3)(\text{OReO}_3)]$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$ .

Re1-N10	1.654(6)	S1-C2	1.736(7)	Re2-O2	1.708(8)
Re1-P1	2.448(2)	C2-N51	1.33(1)	Re2-O3	1.688(9)
Re1-N5	2.150(5)	C2-N3	1.330(9)	Re2-O4	1.709(5)
Re1-S1	2.369(2)	N3-C4	1.327(9)	N10-Re1-O1	173.4(2)
Re1-O1	2.348(5)	C4-N5	1.321(9)	S1-Re1-P1	158.44(7)
Re1-P2	2.433(2)	Re2-O1	1.734(5)	N5-Re1-P2	168.7(2)

Das Nitridorhenium(V)-Core ist dabei äquatorial von einem Molekül ( $L^{13,Diethyl}$ )<sup>-</sup> koordiniert. Trans-ständig zu N5 ist zusätzlich ein Triphenylphosphan-Ligand koordiniert. In trans-Stellung zum Nitrido-Stickstoffatom befindet sich ein Perrhenato-Ligand. Der große Re1-O1-Abstand von 2.348(5) Å ist auf den sehr starken trans-Einfluss des Nitridoliganden [68] zurückzuführen. Wie auch schon bei den Komplexen  $[ReOCl_2(L^{13,Morph})]$  und  $[ReOCl_2(L^{13,Diethyl})]$  lässt sich auch in  $[ReN(L^{13,Diethyl})(PPh_3)(OReO_3)]$  ein Bindungslängenausgleich zwischen den CN-Bindungen C2-N51, C2-N3, N3-C4 und C4-N5 beobachten. Die relativ geringe Ausbeute ist durch die Bildung von Perrhenat erklärbar. Die Entstehung von Perrhenat aus  $[ReNCl_2(PPh_3)_2]$  ist unerwartet jedoch nicht ohne Beispiel [68]. Es sind Reaktionen in der Literatur beschrieben, bei denen die Chloroliganden des Nitridorhenium(V)-Edukts  $[ReNCl_2(PMe_2Ph)_3]$  durch Basenzugabe abstrahiert wurden. Das dadurch unterkoordinierte Metallzentrum stabilisierte sich durch Oxidation und Hydrolyse unter Ausbildung des tetrameren Komplexes  $\{[ReN(PMe_2Ph)_3]\{ReNO_3\}\}_2$ , der Trioxonitridorhenat-Bausteine enthält. Dieses Produkt kann jedoch als Zwischenprodukt angesehen werden, die Reaktion kann weitergehen bis zu  $ReO_4^-$  [69].

Eine gelbe Lösung von  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$  und  $HL^{13,Morph}$  in Chloroform verfärbte sich nach der Zugabe von drei Tropfen Triethylamin zunächst nach orange-rot, wurde dann aber mit fortschreitender Reaktionszeit wieder gelb (Abb. 2.40). Letztendlich wurde die Reaktionslösung mit Methanol überschichtet und es entstanden gelbe Kristalle. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der entstandenen Kristalle zeigt die Bildung eines Komplexes der Zusammensetzung  $[PdCl(L^{13,Morph})]$ . Jedoch war die Kristallqualität nicht

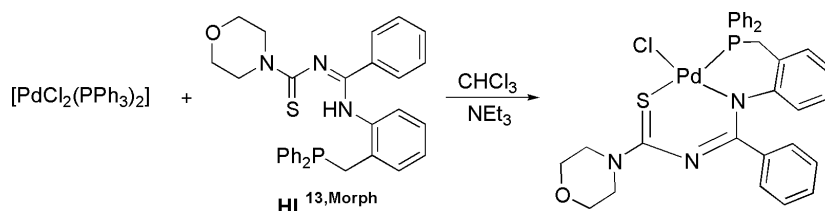


Abbildung 2.40: Synthese von  $[PdCl(L^{13,Morph})]$ .

sehr gut und cokrystallisiertes Lösungsmittel war fehlgeordnet. Daher war eine Verfeinerung über ein  $R_1$ -Wert von 0.1341 nicht möglich. Aufgrund dessen wird das Ergebnis nur als Beleg für die Struktur des Produktes verwendet und keine Bindungslängen und -winkel diskutiert. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.41 gezeigt.

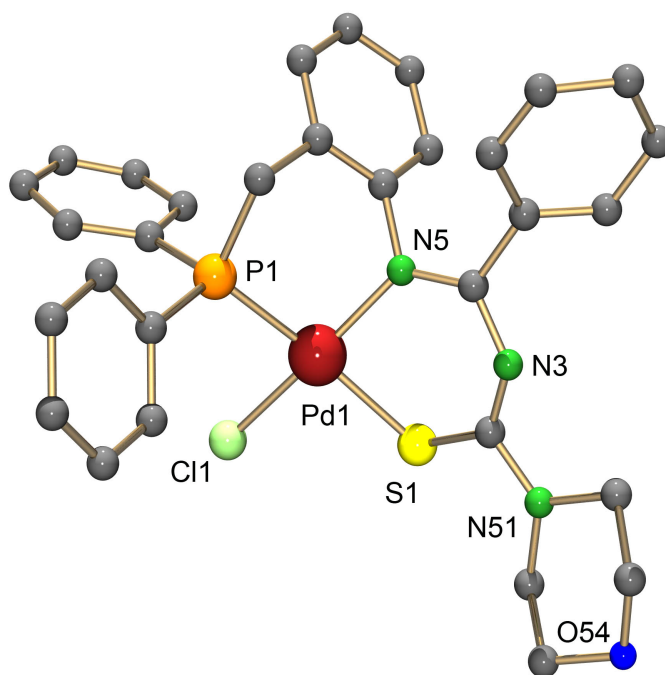


Abbildung 2.41: Molekülstruktur von  $[\text{PdCl}(\text{L}^{13,\text{Morph}})]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Verbindung zeigt im  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 63.40 ppm. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum finden sich fünf Multipletts bei 3.60, 3.72, 3.88, 4.02 und 4.15 ppm für die fünf verschiedenen Methylengruppen von  $(\text{L}^{13,\text{Morph}})^-$ . Ein Signal für die Aminofunktion ist nicht zu finden, was die Deprotonierung von  $\text{HL}^{13,\text{Morph}}$  belegt. Auch im IR-Spektrum fällt die Abwesenheit einer Bande für die NH-Funktion auf. Bei  $1477\text{ cm}^{-1}$  findet sich eine starke Bande für die Schwingungen der CN-Doppelbindungen. Das spricht alles für eine Koordination von  $(\text{L}^{13,\text{Morph}})^-$  als dreizähliger, einfach deprotonierter Ligand. Ein +ESI-MS-Spektrum zeigt Peaks bei 664.06 m/z und 688.03 m/z, die  $[\text{M} + \text{H}]^+$  und  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  zuzuordnen sind.



## 2.2.4 Komplexe mit HL<sup>15</sup> und HL<sup>17</sup>

Bei der Umsetzung von [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit HL<sup>15</sup> in Chloroform wurde nach der Zugabe von Triethylamin eine rote Lösung erhalten (Abb. 2.41). Nach Abdampfen des Lösungs-

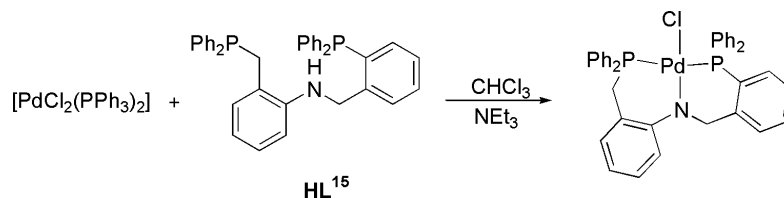


Abbildung 2.42: Synthese von [PdCl(L<sup>15</sup>)].

mittels wurde der Rückstand aus Acetonitril und Toluol umkristallisiert. Das entstandene, pink-farbene Produkt zeigt im <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Dubletts bei 75.95 ppm und 6.73 ppm. Die Kopplungskonstante von J(PP) = 452.92 Hz zeigt eine trans-Koordination der Phosphoratome an [70]. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ein Dublett vom Dublett bei 3.23 ppm für die dem Phosphoratom benachbarte Methylengruppe. Zum Einen wird dabei die Kopplung mit dem Phosphoratom beobachtet, zum Anderen sind die Protonen der Methylengruppe aufgrund der Koordination des Liganden magnetisch nicht äquivalent. Daher koppeln sie nochmals untereinander. Für die am Stickstoffatom gebundene Methylengruppe wird ein Multiplett bei 4.21 ppm beobachtet. Das IR-Spektrum zeigt keine Bande für die NH-Valenzschwingungen, weshalb von einer Deprotonierung von HL<sup>15</sup> auszugehen ist. Das +ESI-MS-Spektrum des Komplexes zeigt einen Peak bei m/z = 706.08, der [PdCl(L<sup>15</sup>)+H]<sup>+</sup> zugeordnet werden kann. Eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt diese Annahme. [PdCl(L<sup>15</sup>)] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  mit einem Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur von [PdCl(L<sup>15</sup>)] ist in Abbildung 2.43 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.16 aufgeführt.

Das Metallatom ist quadratisch-planar koordiniert. Der organische Ligand ist deprotoniert und koordiniert dreizählig. Die vierte Koordinationsstelle wird durch einen Chloroliganden besetzt. Die Phosphor-Palladium-Bindungslängen sind mit jeweils 2.311(2) Å

Tabelle 2.16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{PdCl}(\text{L}^{15})]$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$ .

Pd1-P1	2.311(2)	N1-C2	1.459(8)	N1-Pd1-Cl1	177.3(2)
Pd1-P2	2.311(2)	Pd1-Cl1	2.339(2)		
Pd1-N1	2.031(5)	P1-Pd1-P2	176.97(8)		

gleich. P1 und P2 sind mit einem P1-Pd1-P2-Bindungswinkel  $176.97(8)^\circ$  nahezu linear angeordnet. Das Gleiche gilt für den N1-Pd1-Cl1-Bindungswinkel von  $177.3(2)^\circ$ .

Die Umsetzung von  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{HL}^{17}$  verlief analog zu der vorherig beschriebenen Reaktion mit  $\text{HL}^{17}$  (Abb. 2.44). Es wurden pink-farbene Kristalle isoliert, die im  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei 42.45 ppm und 5.68 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J(\text{PP}) = 445.28 \text{ Hz}$  aufwiesen. Daher ist auch in diesem Fall von einer trans-Koordination der Phosphoratome an das Pd-Atom auszugehen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

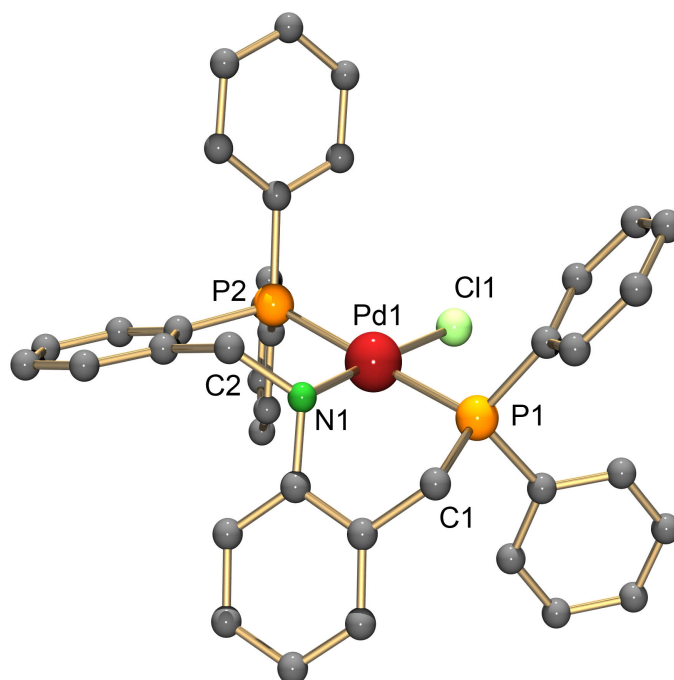


Abbildung 2.43: Molekülstruktur von  $[\text{PdCl}(\text{L}^{15})]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

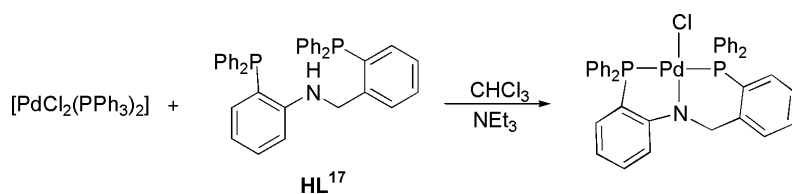


Abbildung 2.44: Synthese von  $[\text{PdCl}(\text{L}^{17})]$ .

zeigt für die Methylengruppe ein Multiplett bei 4.27 ppm. Im IR-Spektrum findet sich keine Bande für NH-Valenzschwingungen, was auf eine Deprotonierung von  $\text{HL}^{17}$  und Koordination über das Stickstoffatom hindeutet. Das +ESI-MS-Spektrum zeigt einen Molekülpeak bei  $m/z = 694.06$ , der, auch mit Blick auf das beobachtete Isotopenmuster, einem Ion der Zusammensetzung  $[\text{PdCl}(\text{L}^{17})+\text{H}]^+$  zugeordnet werden kann. Eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt die Bildung eines Komplexes dieser Zusammensetzung.

$[\text{PdCl}(\text{L}^{17})]$  kristallisiert zusammen mit co-kristallisiertem Toluol in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ . Die Molekülstruktur von  $[\text{PdCl}(\text{L}^{17})]$  ist in Abbildung 2.45 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.17 aufgeführt.

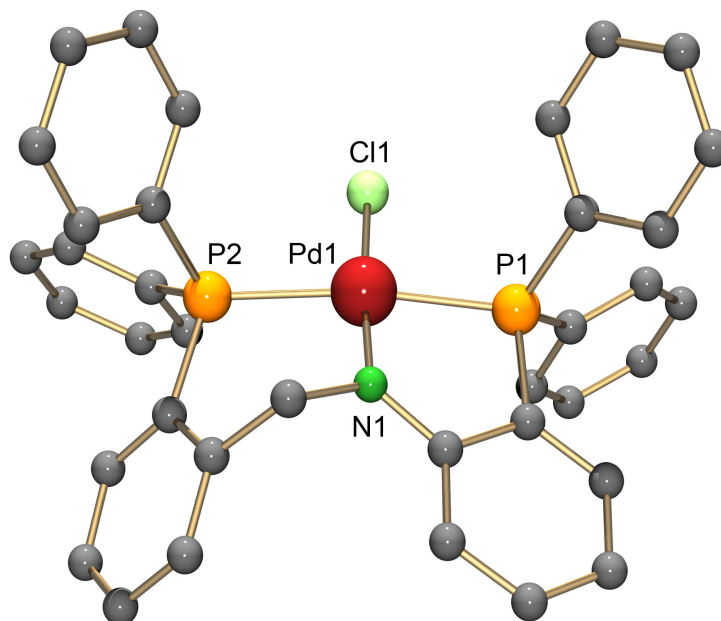


Abbildung 2.45: Molekülstruktur von  $[\text{PdCl}(\text{L}^{17})]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.17: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{PdCl}(\text{L}^{17})]$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$ .

Pd1-P1	2.2712(9)	N1-C2	1.454(5)	N1-Pd1-Cl1	175.79(9)
Pd1-P2	2.3206(9)	Pd1-Cl1	2.2712(9)		
Pd1-N1	2.031(3)	P1-Pd1-P2	170.74(3)		

Bei diesem Komplex fungiert  $(\text{L}^{17})^{-1}$  als dreizähliger, einfach negativ geladener Chelatligand. Die vierte Koordinationsstelle des quadratisch planar koordinierten Palladiumatoms ist durch einen Chloroliganden besetzt. Bei dieser Struktur unterscheiden sich die Pd1-P-Bindungslängen geringfügig: 2.2712(9) Å für die Pd1-P1-Bindung und 2.3206(9) Å für die Pd1-P2-Bindung. Der Bindungswinkel P1-Pd1-P2 ist mit 170.74(3)° ebenfalls nahezu linear angeordnet, jedoch ist der Winkel geringfügig kleiner als im Komplex  $[\text{PdCl}(\text{L}^{15})]$ . Das liegt an der geringeren Flexibilität des Liganden aufgrund der fehlenden Methylengruppe und dem daraus resultierenden kleineren Chelatring.

Während Umsetzungen von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  mit  $\text{HL}^{17}$  nur zu Isomergemischen führten, wie anhand von  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren deutlich wurde, und kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte, fiel bei der Reaktion von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  mit  $\text{HL}^{15}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ein einheitliches, rotes Pulver aus (Abb 2.46). Das  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Doppeldoublets bei 15.27 ppm und 30.67 ppm. Die Kopplungskonstanten betragen für beide Signale 316.77 Hz und 31.06 Hz. Zusätzlich findet sich bei 33.16 ppm ein Signal, das wie ein Triplett mit einer Kopplungskonstanten von 31.06 ppm erscheint. Mit Blick auf die weiter oben diskutierten Palladiumkomplexe lassen sich die Doppeldoublets den beiden nicht

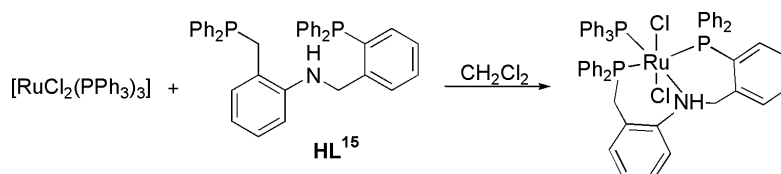


Abbildung 2.46: Synthese von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{15})]$ .

äquivalenten Phosphoratomen von HL<sup>15</sup> zuordnen. Diese koordinieren in trans-Stellung zueinander und ergeben die große Kopplungskonstante von 316.77 Hz, während eine cis-Kopplung zu einem weiteren koordinierten Phosphoratom eine Kopplungskonstante von 31.06 Hz erzeugt [39]. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Multipletts für die zwei Methylengruppen bei 4.06 ppm und 4.85 ppm. Ein Signal für die NH-Funktion findet sich bei 7.93 ppm. Dass HL<sup>15</sup> im Ru-Komplex weiterhin protoniert vorliegt, lässt sich auch anhand des IR-Spektrums beweisen. Eine Bande bei 3209 cm<sup>-1</sup> lässt sich der NH-Valenzschwingung zuordnen. Damit ist der Ligand im Gegensatz zur Situation im diskutierten Palladiumkomplex nicht deprotoniert.

Einkristalle wurden durch Diffusion von Diethylether in eine Chloroform-Lösung der Verbindung unter Inert-Bedingungen erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle belegt die Bildung des Komplexes [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(HL<sup>15</sup>)]. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit einem Komplexmolekül und einem Molekül Chloroform in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur von [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(HL<sup>15</sup>)] ist in Abbildung 2.47 gezeigt und wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.18 aufgeführt.

Das Rutheniumatom ist in diesem Fall verzerrt oktaedrisch koordiniert. HL<sup>15</sup> koordiniert als dreizähliger Neutralligand meridional an das Metallatom. Die vierte Position dieser Koordinationsebene wird von einem Triphenylphosphan-Liganden besetzt. Die axialen Positionen werden von zwei Chloroliganden koordiniert. Mit Bindungslängen von 2.404(2) Å für die Ru1-P1-Bindung und 2.421(2) Å für die Ru1-P2-Bindung sind diese Bindungen im Vergleich zu der Ru1-P3-Bindung mit 2.317(2) Å etwas verlängert, was auf den stärkeren Trans-Einfluss der Phosphanliganden im Vergleich zur Amin-Funktion zurückzuführen ist [71]. Mit Blick auf die Kristallstruktur lässt sich zum <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sagen, dass das Signal bei 33.16 ppm kein Triplett, sondern ein Dublett eines Dubletts ist und dem Phosphoratom P3 zugeordnet werden kann. P3 koppelt jedoch mit den nicht äquivalenten Phosphoratomen P1 und P2 mit sehr ähnlichen Kopplungskonstanten, so dass das Signal als Triplett erscheint.

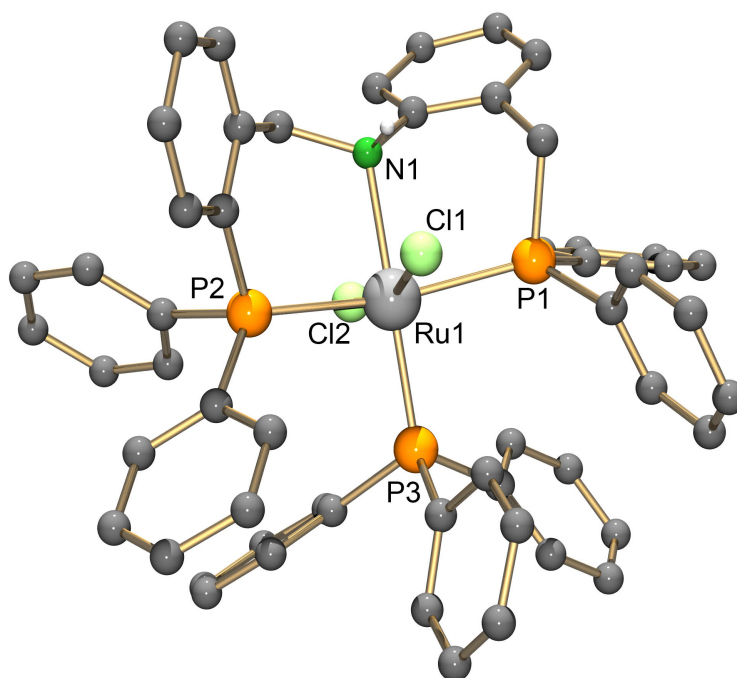


Abbildung 2.47: Molekülstruktur von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{15})]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{HL}^{15})]$  in [Å] bzw. [°].

Ru1-P1	2.404(2)	Ru1-Cl2	2.437(2)	N1-Ru1-P1	85.1(2)
Ru1-P2	2.421(2)	P1-Ru1-P2	163.79(5)	N1-Ru1-P2	87.1(2)
Ru1-P3	2.317(2)	P1-Ru1-P3	94.47(5)	N1-Ru1-P3	174.3(2)
Ru1-N1	2.276(4)	P2-Ru1-P3	94.62(5)		
Ru1-Cl1	2.414(2)	Cl1-Ru1-Cl2	164.30(5)		

## 2.2.5 Komplexe mit $\text{H}_2\text{L}^{12}$

Bei der Reaktion von  $\text{H}_2\text{L}^{12}$  mit  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  in Dichlormethan fiel aus der Reaktionslösung ein grünes Pulver aus, das in gängigen, organischen Lösungsmitteln nicht löslich war (Abb. 2.48). Im IR-Spektrum des Produktes zeigt sich eine Bande für die NH-Valenzschwingung bei  $3132\text{ cm}^{-1}$  und bei  $972\text{ cm}^{-1}$  kann eine starke Bande der ReO-

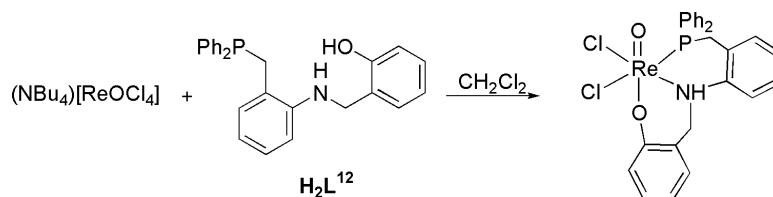


Abbildung 2.48: Synthese von  $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}^{12})]$ .

Doppelbindung zugeordnet werden. Die Elementaranalyse spricht für einen Komplex der Zusammensetzung  $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}^{12})]$ . Dieses Ergebnis steht im Einklang mit schon bekannten Ergebnissen [57]. Bei der Umsetzung von (Diphenylphosphino)anilin ( $\text{H}_2\text{L}^{1b}$ ) mit Salicylaldehyd und anschließender Reduktion entsteht ein Ligand ( $\text{H}_2\text{L}^{12b}$ ), der sich von  $\text{H}_2\text{L}^{12}$  nur durch das Fehlen der Methylengruppe am Phosphoratom unterscheidet. Dieser Ligand koordiniert nach einfacher Deprotonierung mit dem Sauerstoffatom in trans-Position zum Oxoliganden facial an Rhenium und bildet den Komplex  $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}^{12b})]$  [57].

Eine analoges Ergebnis wird für  $\text{H}_2\text{L}^{12}$  durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt. Der Komplex  $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}^{12})]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Der Ligand koordiniert einfach deprotoniert dreizählig facial an das Metallatom. Während P1 und N1 zusammen mit zwei Chloroliganden äquatorial koordinieren, sind die axialen Positionen durch das Oxo-Sauerstoffatom O10 und O1 besetzt. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.49 gezeigt, während ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2.19 aufgeführt sind. Die Re1-O10-Bindung liegt im Rahmen einer normalen Re-O-Doppelbindung. Die Re1-O1-Bindung ist hingegen für eine Rhenium-Sauerstoff-Einfachbindung relativ kurz. Das ist jedoch ein bekanntes Merkmal für die Oxorhenium(V)-Chemie, in der es häufig zu Elektronentransfer zwischen einer Re=O-Doppelbindung und einer trans-ständigen Re-O-Einfachbindung und damit zu partiellem Bindungslängenausgleich kommt [21]. Cl2 weist mit  $2.430(2) \text{ \AA}$  eine größere Bindungslänge zu Re1 auf als Cl1 ( $2.356(2) \text{ \AA}$ ), was auf den größeren trans-Einfluss des Phosphanliganden im Vergleich zu der Stickstoff-Donorfunktion N1 zurückzuführen ist. Auffällig bei  $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}^{12})]$  ist, dass der organische Ligand nur einfach an der Hydroxyfunktion deprotoniert ist. Auch die Zugabe von Base wie Triethylamin ändert daran nichts.

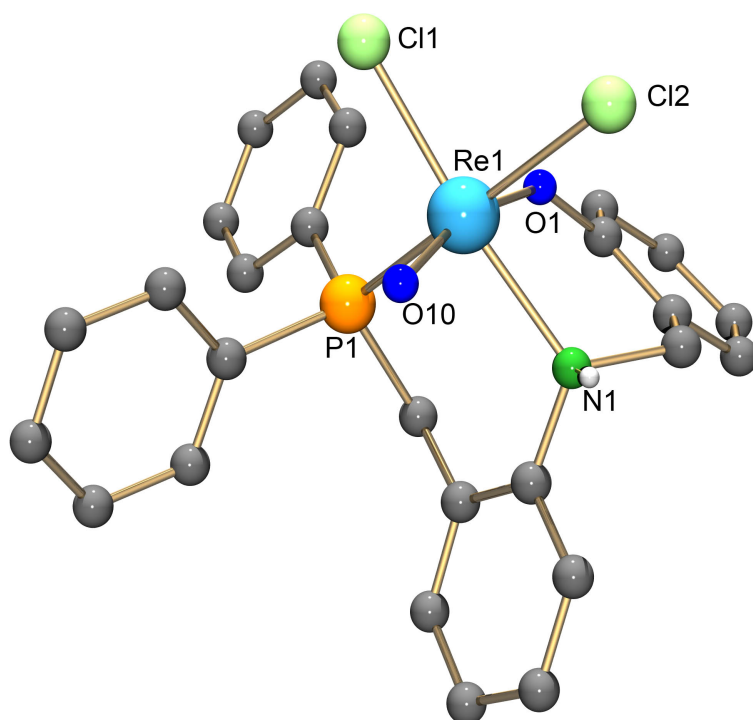


Abbildung 2.49: Molekülstruktur von  $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}^{12})]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.19: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}^{12})]$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$ .

Re1-O10	1.687(4)	Re1-O1	1.960(3)	O10-Re1-O1	162.9(2)
Re1-P1	2.403(2)	Re1-Cl1	2.356(2)	P1-Re1-Cl2	168.91(4)
Re1-N1	2.222(4)	Re1-Cl2	2.430(2)	N1-Re1-Cl1	174.4(2)

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N(1)-H(1) Cl(2)#	0.91	2.46	3.363(4)	173.3

Symmetrieoperationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: #  $-x, -y+1, -z+$

Diese Erkenntnis steht jedoch im Einklang mit vergleichbaren Liganden ausgehend von 2-(Diphenylphosphino)benzaldehyd mit *o*-Aminophenol bzw. 2-(Diphenylphosphino)anilin



mit Salicylaldehyd und ihren Komplexen [72].

Dass die beiden Chloroliganden labil und damit leicht austauschbar sind, konnte durch eine Ligandenaustauschreaktion gezeigt werden. Wurde  $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}^{12})]$  in Dichlormethan mit 3-Hydroxy-2-methyl-pyran-4-on (Maltol, Hmalt) und drei Tropfen Triethylamin versetzt, entstand eine rote Lösung (Abb. 2.50). Aus dieser kristallisierte das Produkt in Form roter Blöcke aus. Ein  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 24.60 ppm, was dafür spricht, dass das Phosphanamin nach wie vor über das Phosphoratom an das Rheniumatom bindet. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen für  $(\text{L}^{12})^{2-}$  auch Signale für koordiniertes Maltol. Bei 3.84 ppm und bei 4.16 ppm können zwei Multipletts den zwei Protonen der Methylengruppe am Phosphoratom zugeordnet werden. Die zum Stickstoff benachbarte Methylengruppe erzeugt zwei Dubletts bei 5.17 ppm und 5.38 ppm mit einer Kopplungskonstante von 13.30 Hz, was im Rahmen von schon bekannten, vergleichbaren Verbindungen liegt [72]. Für das koordinierte Maltol findet sich ein Singulett bei 1.72 ppm für die Methylgruppe. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei  $1612\text{ cm}^{-1}$  für die C=O-Doppelbindung im Maltolato-Liganden. Mit einer Verschiebung um ungefähr  $40\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zum unkoordinierten Maltol ist von einer Koordination des Carbonylsauerstoffatoms auszugehen [73]. Die Abwesenheit der OH-Bande, die in Maltol bei  $3254\text{ cm}^{-1}$  erscheint, deutet eine Koordination über die deprotonierte Hydroxylfunktion an. Bemerkenswert ist auch die Abwesenheit der NH-Bande von  $(\text{HL}^{12})^-$ , die im Startkomplex bei  $3132\text{ cm}^{-1}$  sichtbar war. Dies bedeutet, dass der Phosphanamin-Ligand jetzt zweifach deprotoniert als  $(\text{L}^{12})^{2-}$  vorliegt. Eine Bande im IR-Spektrum, die der ReO-Doppelbindung zugeordnet werden kann, findet sich bei  $941\text{ cm}^{-1}$ . Diese Verschiebung zu

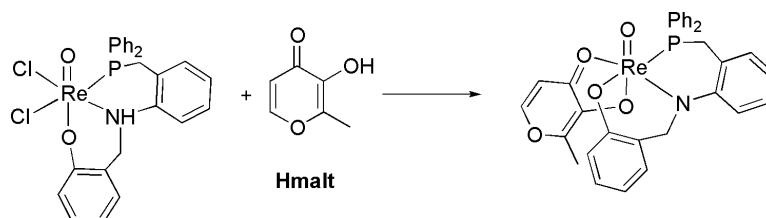


Abbildung 2.50: Synthese von  $[\text{ReO}(\text{L}^{12})(\text{malt})]$ .

niedrigeren Wellenzahlen findet sich häufig in Oxorhenium(V)-Komplexen mit einem zum Oxo-Liganden trans-ständig koordinierenden Sauerstoffatom.

Die Einkristallstrukturanalyse der roten Blöcke bestätigt die spektroskopischen Daten und zeigt, dass ein Komplex der Zusammensetzung  $[\text{ReO}(\text{L}^{12})(\text{malt})]$  vorliegt. Seine Molekülstruktur ist in Abbildung 2.51 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 2.20 aufgeführt.

$[\text{ReO}(\text{L}^{12})(\text{malt})]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$  mit einem Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit. Das Metallatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Phosphanligand koordiniert nun äquatorial dreizählig und zweifach deprotoniert über P1, N1 und O1. Maltol liegt einfach deprotoniert und zweizählig gebunden vor. Während O2 zusammen mit  $(\text{L}^{12})^{2-}$  in der Ebene koordiniert, ist O3 in trans-Position zum Oxoliganden O10 angeordnet. Mit einer Bindungslänge von  $2.093(2) \text{ \AA}$  ist die Re1-O3-Bindung für einen zu einem Oxoliganden trans-koordinierende Alkoxyliganden relativ lang. Solche Bindungen finden sich meist im Rahmen von  $1.9 \text{ \AA}$  und  $2.01 \text{ \AA}$ . Ausserdem findet sich in diesen Fällen eine nahezu ideal lineare Anordnung. Beides wird auf eine Delokalisation der Elektronen zwischen den koordinierenden Sauerstoffatomen zurückgeführt. Das scheint im Fall von  $[\text{ReO}(\text{L}^{12})(\text{malt})]$  nicht der Fall zu sein und kann unter Umständen auf den restriktiven Einfluss des Chelatrings des Maltolato-Liganden zurückgeführt werden.

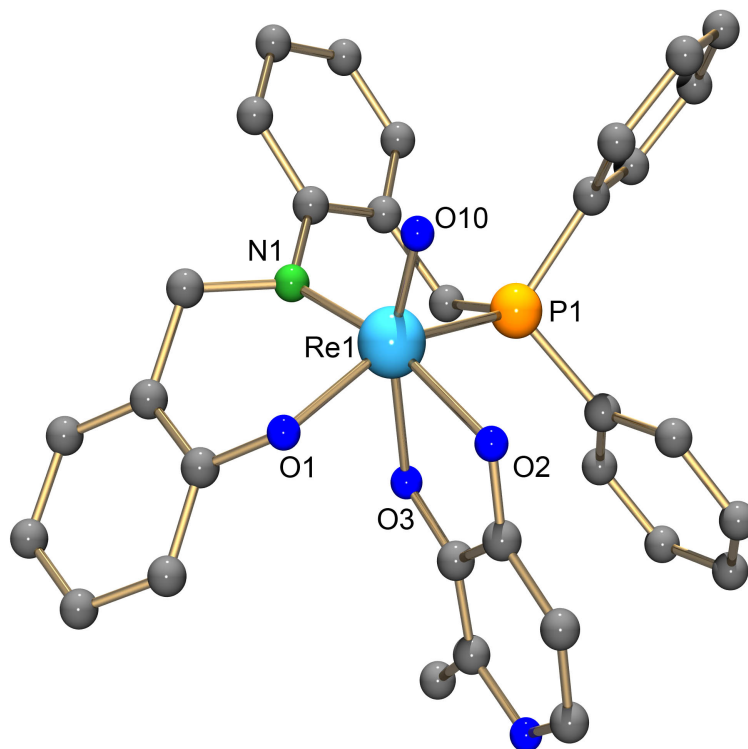


Abbildung 2.51: Molekülstruktur von  $[\text{ReO}(\text{L}^{12})(\text{malt})]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReO}(\text{L}^{12})(\text{malt})]$  in [Å] bzw. [°].

Re1-O10	1.695(2)	O2-C53	1.270(4)	N1-Re1-O2	168.15(9)
Re1-P1	2.409(2)	O3-C54	1.322(4)	P1-Re1-N1	90.89(8)
Re1-N1	1.996(3)	C52-C53	1.422(4)	N1-Re1-O1	91.0(1)
Re1-O1	2.009(2)	C54-C55	1.367(4)	O2-Re1-O3	75.94(8)
Re1-O2	2.169(2)	O10-Re1-O3	161.7(2)		
Re1-O3	2.093(2)	P1-Re1-O1	155.26(7)		

## 2.2.6 Zusammenfassung

Die neu hergestellten, potentiell dreizähligen Phosphane zeigen eine große Flexibilität in ihrem Koordinationsverhalten. Während  $H_4L^2$  eine faciale Koordination bevorzugt und offensichtlich im Gegensatz zu  $H_2L^1$  in der Lage ist zu deprotonieren, koordinieren die übrigen dreizähligen Liganden in dem meisten Fällen meridional. Eine ausschließlich meridionale Koordination wird für  $HL^{13}$ ,  $HL^{15}$  und  $HL^{17}$  beobachtet, wobei hier abhängig von den Anforderungen des Metallatoms  $HL^{15}$  als dreizähliger Neutralligand (Rutheniumkomplexe) oder deprotoniert, im Falle des Palladiumkomplexes, koordinieren kann.  $H_2L^{12}$  kann jedoch sowohl facial als auch meridional, einfach oder zweifach negativ geladen koordinieren. Dies lässt sich durch geeignete Coliganden beeinflussen.

## 2.3 Fünzfährige Phosphanamine und Phosphanamide und ihre Komplexe

### 2.3.1 Synthese der potenziell fñnfzährigen Liganden

Bisher gibt es nur relativ wenige strukturell charakterisierte Rhenium- und Technetiumkomplexe mit fñnfzährigen Liganden [74, 75, 76]. Die meisten dieser Beispiele sind entweder von 2,6-Diformylpyridin oder von 2-(2-Aminoethylamino)ethylamin abgeleitet. Es bleibt also weiterhin eine Herausforderung, Ligandensysteme zu synthetisieren, die eine hinreichende Flexibilität besitzen, um ein Metallzentrum vollstándig zu koordinieren. In diesem Kapitel wird die Synthese von potenziell fñnfzährigen Liganden und ihr Koordinationsverhalten vorgestellt.

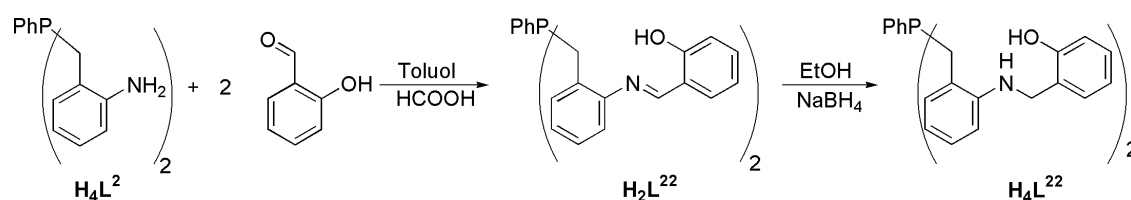


Abbildung 2.52: Synthese von  $H_4L^{22}$ .

Die Synthese zu  $H_4L^{22}$  wurde in Anlehnung an die Synthese von  $H_2L^{12}$  durchgefñhrt (Abb. 2.52). Dazu wurde  $H_4L^2$  in siedendem Toluol mit zwei Áquivalenten Salicylaldehyd und katalytischen Mengen Ameisensáure unter Schutzgasatmosphäre umgesetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich dabei von farblos zu gelb. Die so erhaltene Schiffsche Base wurde nicht isoliert, sondern direkt reduziert. Das Lösungsmittel wurde nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in Ethanol aufgenommen und mit einem Überschuss an  $NaBH_4$  umgesetzt. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung von gelb zu farblos. Nach der Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte  $H_4L^{22}$  als farbloser Feststoff erhalten werden.

Die Verbindung  $H_4L^{22}$  zeigt im  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von  $-27.76$  ppm. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt deutlich Multipletts bei

3.59 ppm für die zum Phosphor benachbarten Methylengruppen. Für die Methylengruppe der reduzierten Iminfunktion lässt sich ein Multiplett bei 4.25 ppm zuordnen. Bei 5.51 ppm findet sich ein Signal, das von den Aminogruppen erzeugt wird; das Singulett bei 9.49 ppm lässt sich den Hydroxyfunktionen zuordnen. Das IR-Spektrum zeigt bei  $3232\text{ cm}^{-1}$  und  $3120\text{ cm}^{-1}$  Banden für die Hydroxy- und die Aminofunktionen.  $\text{H}_4\text{L}^{22}$  ist ein potenziell fünfzähliger Ligand, der bis zu viermal deprotoniert werden kann.

Die Darstellung von  $\text{H}_2\text{L}^3$  wurde in Anlehnung an eine bereits publizierte Synthese [77] durchgeführt (Abb. 2.53). Dabei wurden 2 Äquivalente  $\text{H}_2\text{L}^{1b}$  in Tetrahydrofuran mit 2,6-Pyridindicarbonyldichlorid umgesetzt. In diesem Fall wurde Pyridin als Hilfsbase zugegeben, so dass nahezu quantitativ Pyridinhydrochlorid als farbloser Feststoff ausfiel. Nach der Aufarbeitung wurde  $\text{H}_2\text{L}^3$  in Ausbeuten von rund 70 % als farbloser Feststoff erhalten. Das  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt ein Singulett bei -19.13 ppm, das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die Aminprotonen bei 10.58 ppm. Das bedeutet, dass die beiden Substituenten des Pyridinrings chemisch äquivalent sind. Das IR-Spektrum zeigt bei  $3337\text{ cm}^{-1}$  und  $3275\text{ cm}^{-1}$  Banden für die NH-Valenzschwingungen der Verbindung. Eine Bande bei  $1689\text{ cm}^{-1}$  kann den Carbonylgruppen zugeordnet werden.

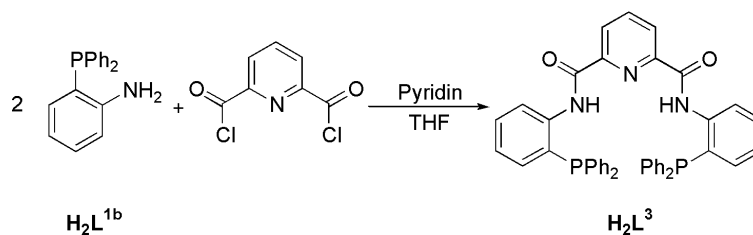


Abbildung 2.53: Synthese von  $\text{H}_2\text{L}^3$ .

### 2.3.2 Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ mit $\text{H}_4\text{L}^{22}$

Die Reaktion von  $\text{H}_4\text{L}^{22}$  mit  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  in reinem Methanol lief nicht einheitlich ab. Das  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung legte den Schluss nahe, dass entweder Redoxprozesse oder eine Abstraktion des Oxoliganden ohne Reduktion des Metallatoms

abgelaufen sind [58], da kein Signal im  $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mehr nachweisbar war. Wurde jedoch zu der Reaktionslösung Triethylamin gegeben (Abb. 2.54), findet sich im  $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei 35.96 ppm.

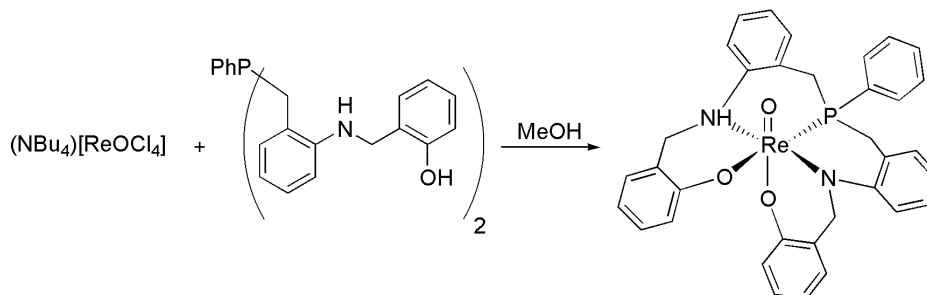


Abbildung 2.54: Synthese von  $[\text{ReO}(\text{HL}^{22})]$ .

Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung und Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch von Acetonitril und Toluol brachte orange-braune Kristalle in sehr geringer Ausbeute. Eine Einkristallstrukturanalyse des Produkts zeigt die Bildung des Komplexes  $[\text{ReO}(\text{HL}^{22})]$  an. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit cokristallisiertem Toluol. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in Abbildung 2.55 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.21 aufgeführt.

Das Rheniumatom ist verzerrt oktaedrisch von einem Molekül  $(\text{HL}^{22})^{3-}$  als fünfzähni- gem, dreifach negativ geladenem Liganden koordiniert. Trans zum Oxoliganden ist eines seiner Sauerstoffatome gebunden. Der dazugehörige „Arm“ des Liganden mit den Donor- atomen O1, N1 und P1 ist facial koordiniert. Die Donoratome N2 und O2 vervollständigen die äquatoriale Koordinationssphäre des Metallatoms. Der organische Ligand ist dreifach deprotoniert. Mit einer Bindungslänge von  $1.971(4) \text{ \AA}$  ist die Re1-N2-Bindung deutlich kürzer als die Re1-N1-Bindung mit  $2.271(5) \text{ \AA}$ . Damit liegt der Schluss nahe, dass neben den beiden Hydroxylfunktionen das Stickstoffatom N2 während der Reaktion deprotoniert wird.

Die Bindungsverhältnisse in  $[\text{ReO}(\text{HL}^{22})]$  ähneln denen in einem kürzlich publizierten Re(V)-Komplex mit einem fünfzähligen Phosphanliganden, der aus Diphenylphosphino- benzaldehyd und Salicylaldehyd hergestellt wurde [58].

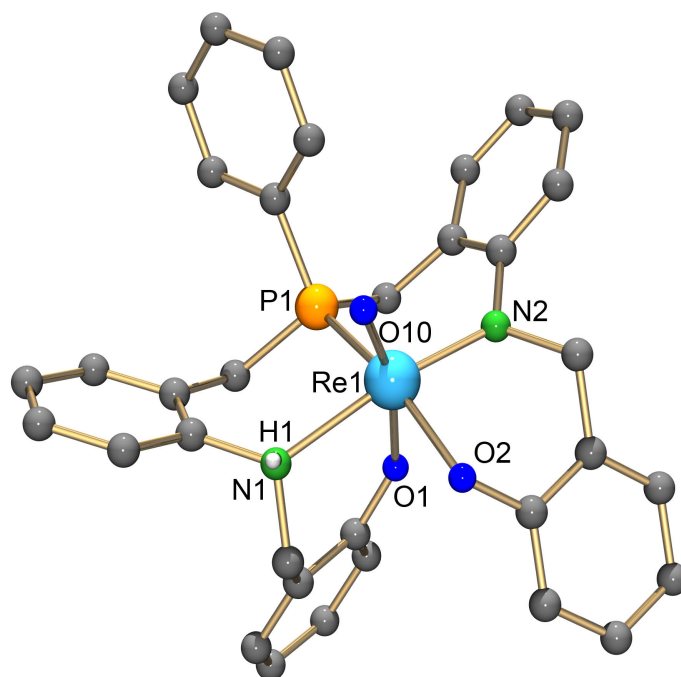


Abbildung 2.55: Molekülstruktur von  $[\text{ReO}(\text{HL}^{22})]$ . H-Atome an den C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.21: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReO}(\text{HL}^{22})]$  in  $\text{\AA}$  bzw.  $^\circ$ .

Re1-O10	1.687(4)	Re1-N2	1.971(4)	O10-Re1-O1	165.8(2)
Re1-P1	2.360(2)	Re1-O2	2.070(4)	P1-Re1-O2	163.6(2)
Re1-N1	2.271(5)	N1-C3	1.492(8)	N1-Re1-N2	170.6(2)
Re1-O1	2.016(4)	N2-C4	1.477(6)		

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N(1)-H(1) O(2)#	0.91	2.11	2.988(6)	160.7

Symmetrieoperationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: #  $-x+1, -y+1, -z+1$



### 2.3.3 Rhenium- und Technetiumkomplexe mit $H_2L^3$

Wird  $(NBu_4)[ReOCl_4]$  mit  $H_2L^3$  im Verhältnis 1:1 in MeOH bei Raumtemperatur umgesetzt, zeigt das  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR-Spektrum diverse Peaks. Als einziges Produkt dieser Reaktion kristallisierte jedoch in geringer Ausbeute ein zweikerniger Komplex der Zusammensetzung  $[ReOCl\{\mu_2-(OL^3)\}ReOCl_3]$  (Abb. 2.56).

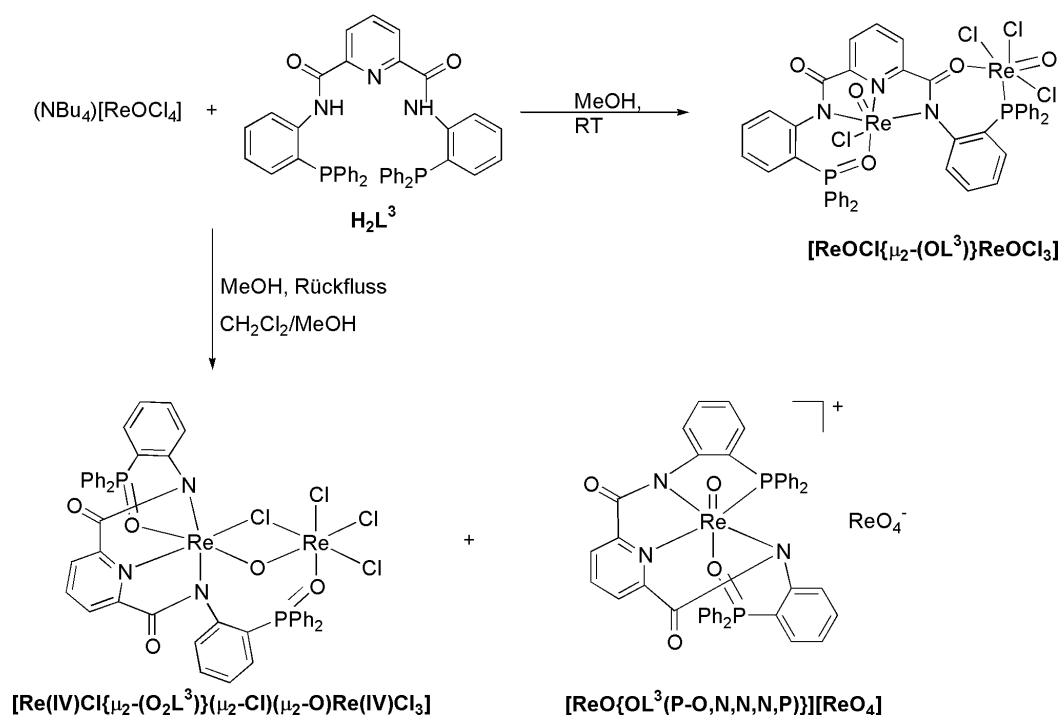


Abbildung 2.56: Synthese von  $[ReOCl\{\mu_2-(OL^3)\}ReOCl_3]$ ,  $[ReO\{OL^3(OP,N,N,N,P)\}][ReO_4]$  und  $[ReCl\{\mu_2-(O_2L^3)\}(\mu_2-Cl)(\mu_2-O)ReCl_3]$ .

Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Komplexmolekül und co-kristallisiertem Dichlormethan in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.57 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.22 aufgeführt. Das Produkt stellt einen zweikernigen Rheniumkomplex mit zwei unterschiedlich koordinierten Rheniumatomen dar.  $H_2L^3$  wurde während der Reaktion oxidiert und liegt im Produkt als Monoxid vor.

Das Re1-Atom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert und besitzt nach wie vor einen ter-

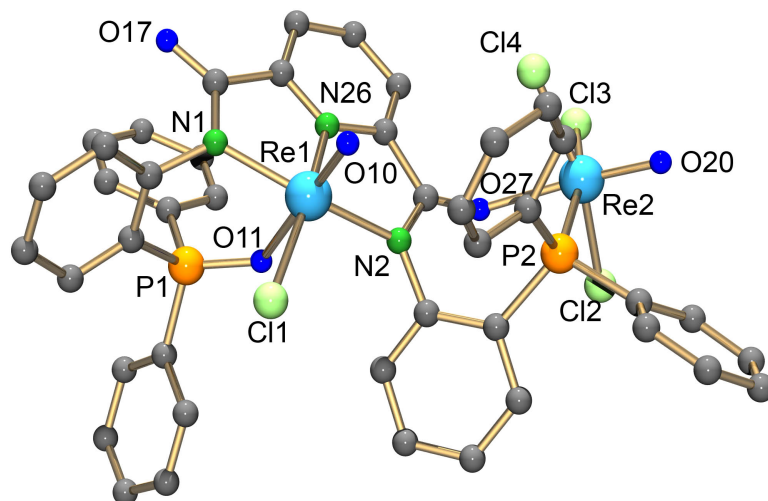


Abbildung 2.57: Molekülstruktur von  $[\text{ReOCl}\{\mu_2\text{-(OL}^3)\}\text{ReOCl}_3]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.22: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReOCl}\{\mu_2\text{-(OL}^3)\}\text{ReOCl}_3]$  in [Å] bzw. [°].

Re1-O10	1.754(7)	Re2-O20	1.657(8)	O10-Re1-O11	178.1(3)
Re1-N1	2.036(8)	Re2-O27	2.134(8)	Cl1-Re1-N26	165.7(3)
Re1-N26	2.024(9)	Re2-P2	2.487(3)	N1-Re1-N3	150.8(3)
Re1-N3	2.129(8)	Re2-Cl2	2.372(3)	O20-Re2-O27	169.3(4)
Re1-O11	2.180(7)	Re2-Cl3	2.363(3)	P2-Re2-Cl3	165.8(2)
Re1-Cl1	2.371(3)	Re2-Cl4	2.364(3)	Cl2-Re1-Cl4	164.7(2)

minalen Oxoliganden O10 mit einem Re1-O10-Abstand von 1.754(7) Å. In trans-Position dazu koordiniert das Sauerstoffatom O11 der Phosphanoxid-Funktion mit einer Re1-O11-Bindungslänge von 2.180(7) Å. In der äquatorialen Koordinationsebene koordinieren N1, N26 und N3 sowie ein Chloroligand. Das Rheniumatom Re2 ist ebenfalls verzerrt oktaedrisch koordiniert. An dieses Metallatom koordiniert das Carbonylsauerstoffatom O27 trans-ständig zum Oxoliganden O20. Das Phosphoratom P2 ist nicht oxidiert und koordiniert trans zu einem der drei meridional koordinierten Chloroliganden. Dadurch ergibt sich ein siebengliedriger Chelatring. Während der Bindungswinkel O10-Re1-O11 mit 178.1(3)° nahezu linear ist, sind die Atome auf den axialen Positionen von Re2 mit einem Bindungswinkel für O20-Re2-O27 von 169.3(4)° leicht gewinkelt angeordnet.

Beim Erhitzen einer Reaktionslösung von (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>] und H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> im Verhältnis 1:2 in Methanol, fiel zunächst ein roter Feststoff aus und aus der Mutterlösung kristallisierte bei langsamen Verdampfen des Lösungsmittels erneut [ReOCl{μ<sub>2</sub>-(OL<sup>3</sup>)}ReOCl<sub>3</sub>] in Form grüner Plättchen. Nach dem Umkristallisieren des roten Feststoffs aus einem Dichlormethan/Methanol-Gemisch bildeten sich zwei unterschiedliche Sorten Kristalle: Dunkelgrüne Kristallnadeln und hell-grüne Kristallnadeln.

Die dunkelgrünen Kristallnadeln stellen einen weiteren dimeren Komplex dar: [ReCl{μ<sub>2</sub>-(O<sub>2</sub>L<sup>3</sup>)}(μ<sub>2</sub>-Cl)(μ<sub>2</sub>-O)ReCl<sub>3</sub>]. Seine Molekülstruktur ist in Abbildung 2.58 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.23 aufgeführt. Auch in diesem Fall liegen zwei verzerrt oktaedrisch koordinierte Rheniumatome, die über Oxo- und Chloro-Liganden verbrückt sind, vor. Beide Rheniumatome wurden während der Reaktion von der Oxidationsstufe +V zu der Oxidationsstufe +IV reduziert. Für diese Art der Verbrückung gibt es bisher sieben kristallographisch charakterisierte Beispiele. Einige dieser Komplexe wurden durch Erhitzen von [ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in Carbonsäuren unter Reduktion des Metallzentrums dargestellt [78, 79, 80]. In jedem der bekannten μ<sub>2</sub>-Oxo- und μ<sub>2</sub>-Chloro-verbrückten Komplexe sind weitere Liganden zur Stabilisierung der Verbrückung notwendig. Das ist auch bei dem hier beschriebenen Komplex der Fall. H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> liegt zweifach deprotoniert und zweifach oxidiert vor. Während ein Phosphanoxid über O20 und die drei Stickstoffatome N1, N26 und N3 am Rheniumatom Re2 koordiniert,

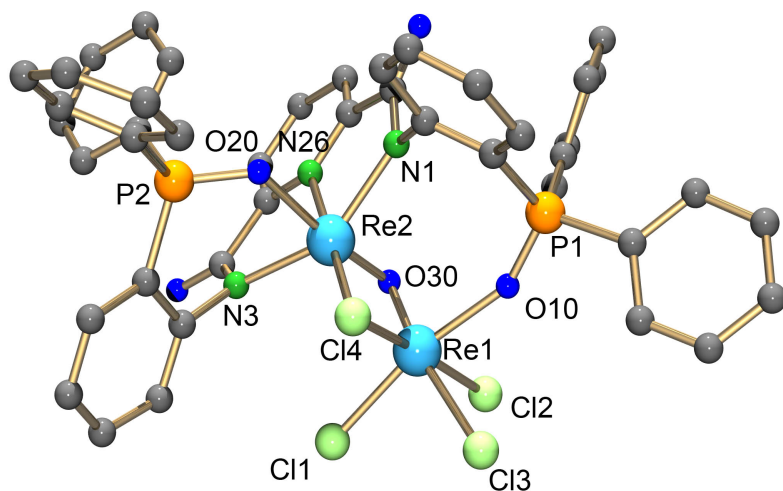


Abbildung 2.58: Molekülstruktur von  $[\text{ReCl}\{\mu_2\text{-(O}_2\text{L}^3)\}(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-O})\text{ReCl}_3]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.23: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReCl}\{\mu_2\text{-(O}_2\text{L}^3)\}(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-O})\text{ReCl}_3]$  in [Å] bzw. [°].

Re1-Cl1	2.302(3)	Re2-N1	2.081(8)	Re1-Cl4-Re2	62.99(7)
Re1-Cl2	2.398(3)	Re2-N26	2.054(9)	Re1-O30-Re2	83.4(3)
Re1-Cl3	2.385(3)	Re2-N3	2.083(9)	O10-Re1-O30	92.9(3)
Re1-O10	2.059(7)	Re2-O20	2.105(7)	O30-Re1-Cl4	107.2(2)
Re1-O30	1.856(8)	Re2-O30	1.889(7)	O30-Re2-Cl4	106.3(2)
Re1-Cl4	2.389(3)	Re2-Cl4	2.382(3)	O20-Re2-O30	167.3(3)
O10-P1	1.496(7)	P2-O20	1.536(8)	N1-Re2-N3	149.1(4)
Re1-Re2	2.4925(6)				

wird Re1 von dem zweiten Phosphanoxid über O10 und drei facial angeordneten Chloroliganden koordiniert. Die zwei verbleibenden Koordinationsstellen an den beiden Rheniumatomen werden durch das verbrückende Sauerstoffatom O30 und den verbrückenden Chloroliganden Cl4 besetzt. Mit Bindungslängen von 1.856(8) Å bzw. 1.889(7) Å sind die Re1-O30- und die Re2-O30-Bindungen verhältnismäßig kurz, jedoch im normalen Rahmen für diese Art der Verbrückung [81, 82]. Ebenso sind die Re1-O30-Re2 und Re1-Cl4-Re2-Bindungswinkel mit 83.4(3)° bzw. 62.99(7)° vergleichsweise spitz, aber in einem Bereich, der zum Beispiel auch im Komplex  $[\mu_2\text{-}(\text{Propionato-O,O}')\text{-}\mu_2\text{-chloro-}\mu_2\text{-oxo-bis}(\text{dichlorotriphenylphosphinerhenium})] [\text{Re}_2\text{OCl}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ , der die gleiche Art der Oxo-Chloro-Verbrückung aufweist, beobachtet wurde [81]. Der Komplex wurde ausgehend von  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  in einer Reaktion mit Propionsäure [78] erhalten (Abb. 2.59). Während der Reaktion bildete sich unter Reduktion von Re(V) zu Re(IV) ein dimerer Komplex. Zusätzlich zu den verbrückenden Oxo- und Chloroatomen, verbrückt noch ein Propionato-Ligand die beiden Rheniumatome. Die Koordinationssphäre der beiden Rheniumatome wird durch jeweils zwei Chloroliganden und einen Triphenylphosphanliganden abgesättigt. Der Rhenium-Rhenium-Abstand in  $[\text{Re}_2\text{OCl}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  beträgt 2.522(1) Å. In diesem Fall wurde das Vorliegen einer Re-Re-Einfachbindung diskutiert und als weiterer Beleg dafür wurde der Diamagnetismus des Komplexes aufgeführt. In  $[\text{ReCl}\{\mu_2\text{-}(\text{O}_2\text{L}^3)\}\{\mu_2\text{-Cl}\}(\mu_2\text{-O})\text{ReCl}_3]$  liegt ein Re-Re-Abstand von 2.4925(6) Å, der eine ähnliche Diskussion rechtfertigen könnte.

Die zweite Sorte Kristalle, die hell-grünen Nadeln, die bei der oben beschriebenen Reaktion zwischen  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  und  $\text{H}_2\text{L}^3$  erhalten wurden, sind der kationische Komplex

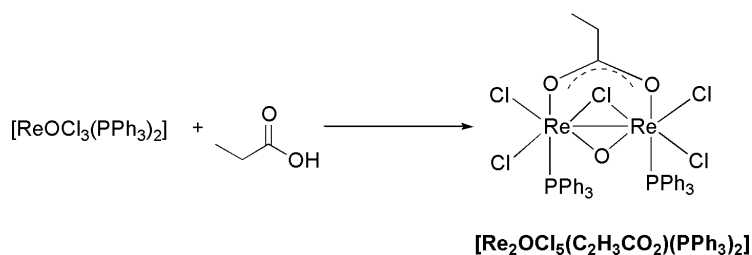


Abbildung 2.59: Synthese von  $[\text{Re}_2\text{OCl}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  nach Wilkinson [78].

$[\text{ReO}\{\text{OL}^3(\text{OP},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P})\}](\text{ReO}_4)$ . Die Molekülstruktur des Komplexkations ist in Abbildung 2.60 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.24 aufgeführt.

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$ . Zusammen mit einem Komplexkation  $[\text{ReO}\{\text{OL}^3(\text{OP},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P})\}]^+$  kristallisiert ein Perrhenat-Anion in der asymmetrischen Einheit. Das Rheniumatom des Komplexkations ist verzerrt oktaedrisch koordiniert.

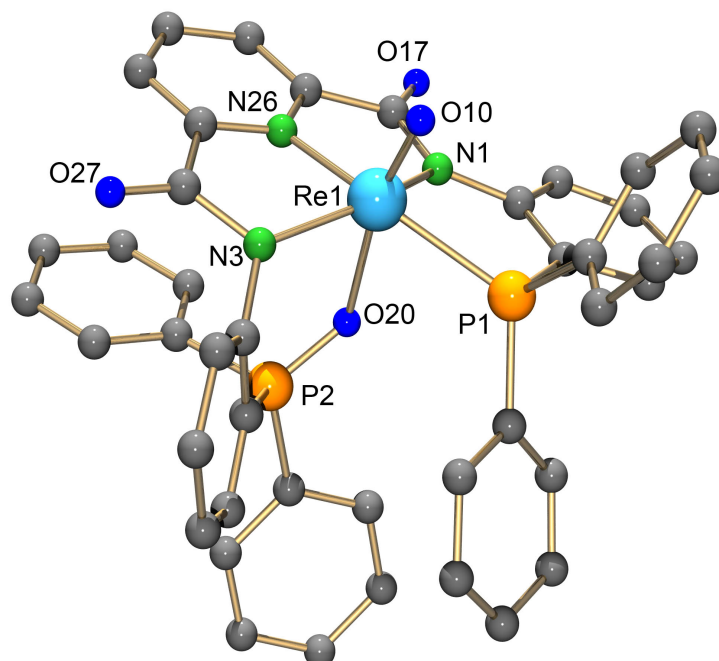


Abbildung 2.60: Molekülstruktur des Komplexkations  $[\text{ReO}\{\text{OL}^3(\text{OP},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P})\}]^+$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.24: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReO}\{\text{OL}^3(\text{OP},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P})\}](\text{ReO}_4)$  in [Å] bzw. [°].

Re1-O10	1.646(5)	Re1-N26	2.037(6)	O10-Re1-O20	165.6(2)
Re1-P1	2.449(2)	Re1-N3	2.068(6)	P1-Re1-N26	158.7(2)
Re1-N1	2.050(6)	Re1-O20	2.197(4)	N1-Re1-N3	148.0(2)

$H_2L^3$  wurde für die Bildung dieses Produktes nur einfach oxidiert und koordiniert äquatorial über P1, N1, N26 und N3. Die axialen Positionen sind durch einen Oxoliganden und das Sauerstoffatom O20 der Phosphanoxid-Funktion besetzt. Der Ligand liegt erneut zweifach deprotoniert vor. Die Bindungslängen und -winkel liegen alle im erwarteten Bereich. Der Re1-O10-Bindung kann mit einer Bindungslänge von 1.646(5) Å eindeutig eine Doppelbindung zugeordnet werden. Mit Blick auf die Re1-O20-Bindungslänge von 2.197(4) Å kann wiederum kein Elektronendichte- und Bindungslängenausgleich zwischen den beiden trans-ständigen Re-O-Bindungen festgestellt werden.

Mit der Absicht, eine selektive Umsetzung mit einem Hauptprodukt zu erhalten, wurde die Reaktion zwischen  $(NBu_4)[ReOCl_4]$  und  $H_2L^3$  in Dichlormethan durchgeführt (Abb. 2.61). Nach Überschichtung der Reaktionslösung mit Methanol wurden gelbe Kristallblöcke erhalten. Das  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt zwei Singulets bei

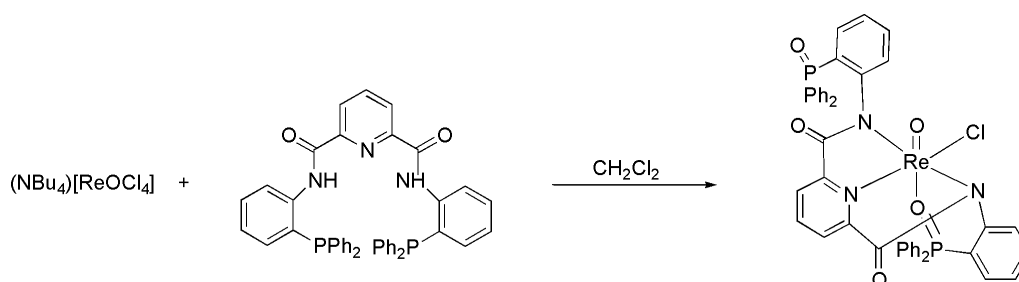


Abbildung 2.61: Synthese von  $[ReO\{O_2L^3(P-O,N,N,N)\}Cl]$ .

30.52 ppm und 42.73 ppm. Es findet keine Kopplung zwischen den beiden Phosphoratomen statt. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt nur aromatische Protonen, Signale für die NH-Gruppen sind nicht zu finden, was ein Hinweis auf eine vollständige Deprotonierung des Liganden ist. Diese Annahme wird durch das IR-Spektrum, das ebenfalls keine Banden für NH-Valenzschwingungen zeigt, unterstützt. Für die Carbonylbanden des Liganden findet sich eine starke Bande bei  $1655\text{ cm}^{-1}$ . Die Schwingung der ReO-Doppelbindung kann einer Bande bei  $991\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Das +ESI-MS-Spektrum zeigt ein Signal bei  $m/z = 918$ , das einem Fragment der Zusammensetzung  $[ReO\{O_2L^3(P-O,N,N,N)\}]^+$  zugeordnet werden kann. Die Einkristallstrukturanalyse der gelben Kristallblöcke belegt die Bildung

eines Komplexes der Zusammensetzung  $[\text{ReO}(\text{O}_2\text{L}^3(\text{PO},\text{N},\text{N},\text{N}))\text{Cl}]$ , dessen Molekülstruktur in Abbildung 2.62 gezeigt ist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.25 angegeben. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit.

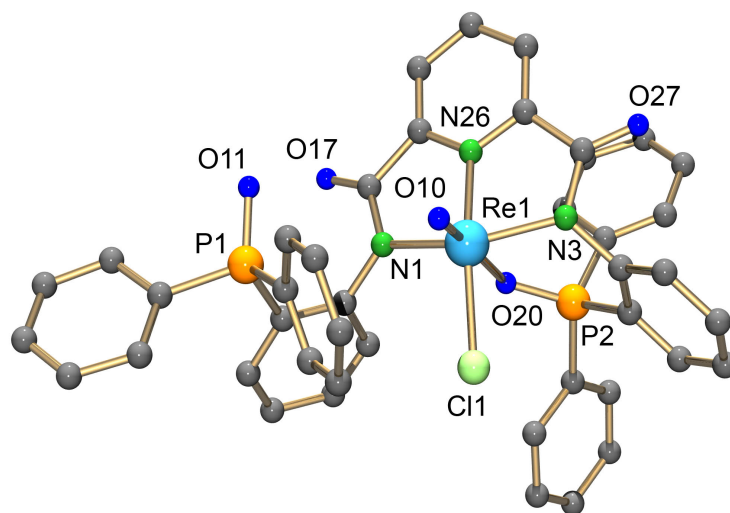


Abbildung 2.62: Molekülstruktur von  $[\text{ReO}\{\text{O}_2\text{L}^3(\text{P-O},\text{N},\text{N},\text{N})\}\text{Cl}]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.25: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{ReO}\{\text{O}_2\text{L}^3(\text{P-O},\text{N},\text{N},\text{N})\}\text{Cl}]$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$ .

Re1-O10	1.671(5)	Re1-N26	2.004(7)	O10-Re1-O20	174.5(2)
Re1-O20	2.210(5)	Re1- N3	2.044(7)	Cl11-Re1-N26	164.2(2)
Re1- N1	2.058(7)	Re1-Cl1	2.388(2)	N1-Re1-N3	149.1(2)

Das Rheniumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Im Gegensatz zum Komplex  $[\text{ReO}\{\text{OL}^3(\text{P-O},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P})\}](\text{ReO}_4)$  sind in diesem Fall beide Phosphoratome oxidiert und der Ligand koordiniert nur vierzählig, zweifach deprotoniert mit dem Sauerstoffatom O20 des Phosphanoxids und den Stickstoffatomen N1, N26 und N3 an das Metallatom. Die Stickstoffatome koordinieren meridional, in dieser Ebene koordiniert noch ein Chloroli-



gand. Die axialen Positionen werden von dem Oxoliganden und dem Sauerstoffatom O20 des Phosphanoxids eingenommen. Während die Bindungslängen zwischen Rhenium und den Sauerstoff-, Stickstoff- und Chlordonoratomen alle nahezu identisch mit denen in  $[\text{ReO}\{\text{OL}^3(\text{OP},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P})\}](\text{ReO}_4)$  sind, liegen die trans-Bindungswinkel im Koordinationsoktaeder näher an einer linearen Anordnung. Das kann durch die nur vierzählige Bindung des Liganden und die daraus resultierende größere Flexibilität erklärt werden.

Während bei der Umsetzung von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  mit  $\text{H}_2\text{L}^3$  unterschiedliche Produkte gebildet und isoliert wurden, konnte bei der Reaktion von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReNCl}_4]$  mit  $\text{H}_2\text{L}^3$  ein Hauptprodukt,  $[\text{ReNCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$ , isoliert werden (Abb. 2.63). Es fiel als blassrosa Pulver aus der Reaktionslösung aus. Das  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produkts besteht aus

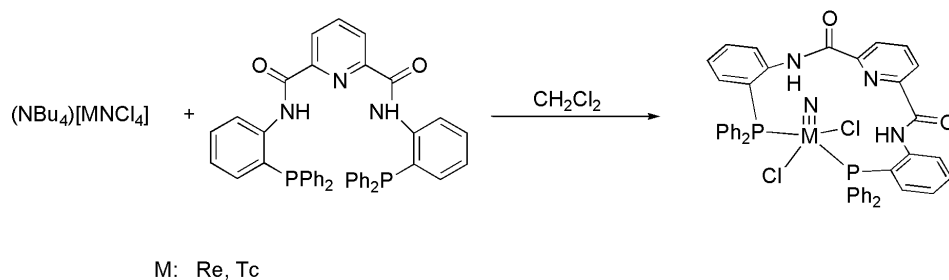


Abbildung 2.63: Synthese von  $[\text{MNC1}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$ .

einem Singulett bei 30.12 ppm. Das bedeutet zum Einen, dass der  $\text{Re(VI)}$ -Startkomplex erwartungsgemäß zu  $\text{Re(V)}$  reduziert wurde. Zum Anderen kann man von einer Koordination zweier magnetisch äquivalenten Phosphoratome ausgehen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen für die aromatischen Protonen auch ein Singulett mit einem Integral von zwei bei 12.08 ppm. Dieses ist den NH-Protonen zuzuordnen, was bedeutet, dass der Ligand protoniert an das Metall gebunden ist. Diese Annahme wird durch das IR-Spektrum unterstützt, das bei  $3321\text{ cm}^{-1}$  eine starke Bande für die NH-Valenzschwingungen zeigt. Eine Bande bei  $1686\text{ cm}^{-1}$  kann den Carbonylgruppen von  $\text{H}_2\text{L}^3$  zugeordnet werden. Bei  $1095\text{ cm}^{-1}$  findet sich eine Bande mittlerer Intensität, die die  $\text{ReN}$ -Dreifachbindung repräsentiert. Eine Röntgenstrukturanalyse liefert weitere strukturelle Details. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.64 gezeigt, Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.26

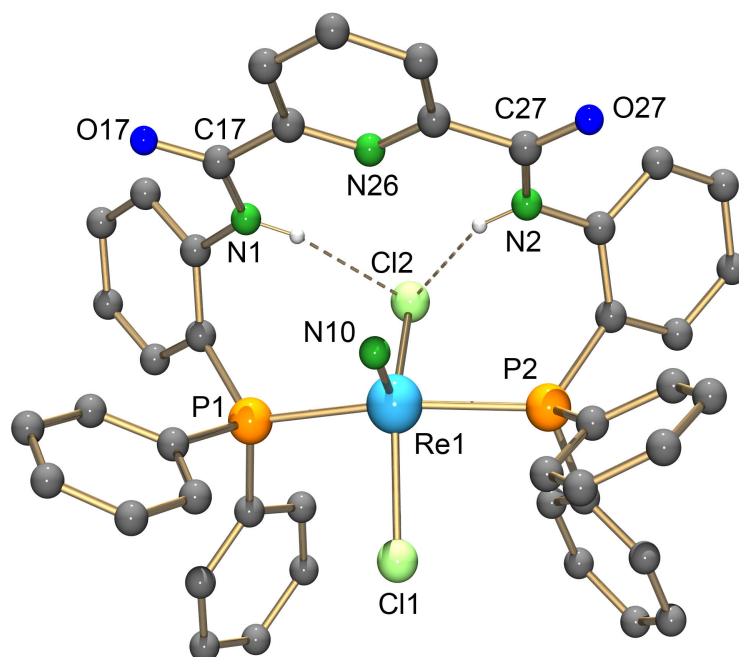


Abbildung 2.64: Molekülstruktur von  $[\text{ReNCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

aufgeführt.

Wird die Umsetzung mit  $(\text{NBu}_4)[\text{TcNCl}_4]$  anstelle von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReNCl}_4]$  durchgeführt, so verläuft die Reaktion analog. Das  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 26.18 ppm und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist neben den Signalen für aromatische Protonen ein Singulett bei 10.73 ppm für die NH-Funktionen zu finden. Das IR-Spektrum bestätigt die Protonierung des Liganden mit einer Bande bei  $3314\text{ cm}^{-1}$ . Des Weiteren findet sich eine Bande bei  $1686\text{ cm}^{-1}$  für die Carbonylgruppen und eine Bande bei  $1096\text{ cm}^{-1}$  kann der TcN-Dreifachbindung zugeordnet werden. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Struktur von  $[\text{TcNCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$ .

Da die Strukturen des Re- und des Tc-Komplexes identisch sind, wird nur die Molekülstruktur des Rheniumkomplexes abgebildet und die Bindungslängen und -winkel des Technetiumkomplexes sind denen des Rheniumkomplexes in Tabelle 2.26 gegenübergestellt. Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit einem Komplexmolekül und co-kristallisiertem Dichlormethan in der asymmetrischen Einheit. In beiden

Tabelle 2.26: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{MNC1}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$  (M = Re, Tc) in [Å] bzw. [°].

	M = Re	M = Tc		M = Re	M = Tc
M-N10	1.639(5)	1.578(5)	P1-M-P2	166.78(4)	165.72(6)
M-Cl1	2.373(2)	2.378(2)	P1-M-Cl1	87.65(5)	87.51(6)
M-Cl2	2.379(2)	2.391(2)	P1-M-Cl2	88.48(4)	88.25(6)
M-P1	2.458(2)	2.479(2)	P2-M-Cl1	86.90(5)	86.70(6)
M-P2	2.466(2)	2.482(2)	P2-M-Cl2	88.23(4)	88.05(6)
Cl1-M-Cl2	141.17(5)	140.98(7)			

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
$[\text{ReNCl}_2(\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P}))]$				
N(3)-H(3) Cl(2)	0.86	2.67	3.396(5)	143.6
N(1)-H(1) Cl(2)	0.86	2.60	3.338(4)	143.9
$[\text{TcNCl}_2(\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P}))]$				
N(1)-H(1) Cl(2)	0.86	2.58	3.327(5)	145.3
N(3)-H(3) Cl(2)	0.86	2.63	3.378(6)	145.5

Fällen sind die Metallatome fünffach koordiniert. Mit einem  $\tau$ -Winkel von 0.43 für die Rheniumstruktur und 0.41 für die Technetiumstruktur ist die Koordinationsgeometrie beider Komplexe eine Zwischenstufe zwischen trigonaler Bipyramide und quadratischer Pyramide. Der Ligand  $\text{H}_2\text{L}^3$  koordiniert in beiden Verbindungen nur über die Phosphoratome transständig zueinander. Der P1-M-P2-Bindungswinkel beträgt  $166.78(4)^\circ$  für die Rheniumstruktur bzw.  $165.72(6)^\circ$  für die Technetiumstruktur. Die beiden verbleibenden Positionen in der Ebene werden durch zwei Chloroliganden besetzt. Die apicalen Positionen werden von einem Nitridoliganden mit Re- bzw. Tc-Stickstoffdreifachbindungen mit einem Abstand von  $1.639(5) \text{ \AA}$  für die Rheniumverbindung und  $1.578(5) \text{ \AA}$  für Technetium-Komplex besetzt.

### 2.3.4 Komplexe von $H_2L^3$ mit den Übergangsmetallen Ni, Pd, Co und Cu

Mit Blick auf das variable Produktspektrum der Reaktionen von  $H_2L^3$  mit Rhenium- und Technetiumkomplexen sowie während der bereits früher durchgeführten Reaktionen mit Nickelperchlorat,  $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$  und  $[PtCl_2(CH_3CN)_2]$  [77], wurden weitere Umsetzungen mit  $NiCl_2$ ,  $Pd(CH_3COO)_2$ ,  $CoCl_2$  und  $CuCl_2$  durchgeführt.

Bei der Reaktion von  $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$  mit  $H_2L^3$  in Methanol (Abb. 2.65) fiel ein orangefarbenes Pulver aus der Reaktionslösung aus. Im IR-Spektrum der Verbindung ist eine starke Bande bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, die den Carbonylgruppen entspricht. Das  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt ein Singulett bei 6.84 ppm, im  $^1H$ -NMR-Spektrum sind nur aromatische Protonen im Bereich von 6.34 - 8.02 ppm zu finden. Dies spricht für eine vollständige Deprotonierung des Liganden während der Koordination. Die gleichen NMR-Daten wurden auch für eine Verbindung, die ausgehend von Nickelperchlorat mit  $H_2L^3$  hergestellt wurde, publiziert [77]. Aufgrund dessen wurde eine Koordination des Liganden über die beiden Phosphoratome und die Amidostickstoffatome als  $[Ni\{L^3(P,N,N,P)\}]$  angenommen. Es gelang damals nicht, die Verbindung kristallin zu isolieren und den Strukturvorschlag mittels Röntgenstrukturanalyse zu bestätigen. Das orangefarbene Pulver der weiter oben beschriebenen Reaktion löst sich gut in Chloroform oder Dichlormethan und aus einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol konnten geeignete Kristalle für die Strukturanalyse erhalten werden. Eine Messung dieser Kristalle ergab einen Komplex, bei dem das Nickelatom quadratisch planar von einem  $(L^3)^{2-}$ -Liganden über ein Phosphoratom und die drei Stickstoffatome koordiniert ist. Das zweite Phosphoratom verbleibt

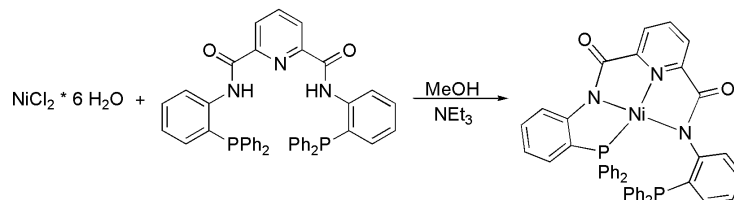


Abbildung 2.65: Synthese von  $[Ni\{L^3(P,N,N,N)\}]$ .

dabei unkoordiniert. Seine Anordnung in Richtung der apicalen Position einer gedachten quadratischen Pyramide schließt schwache Wechselwirkungen mit dem Ni<sup>2+</sup>-Ion nicht aus, der Abstand zum Metallatom ist jedoch 3.206(2) Å, so dass hier nicht von einer regulären Bindung ausgegangen werden kann. Die Molekülstruktur von [Ni{L<sup>3</sup>(P,N,N,N)}] ist in Abbildung 2.66 gezeigt. Ausgewählte Bindungswinkel und -längen sind in Tabelle 2.27 aufgeführt.

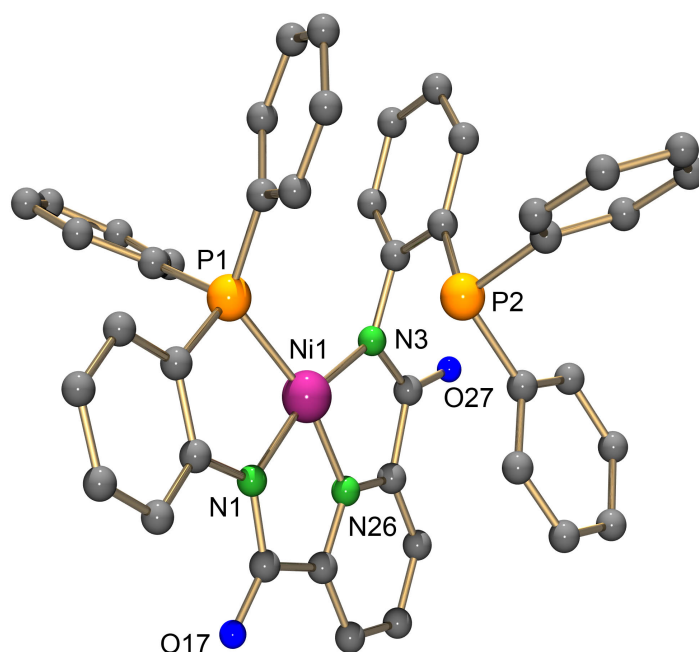


Abbildung 2.66: Molekülstruktur von [Ni{L<sup>3</sup>(P,N,N,N)}]. H-Atome an den C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.27: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [Ni{L<sup>3</sup>(P,N,N,N)}] in [Å] bzw. [°].

Ni1-N1	1.895(4)	Ni1-P1	2.174(2)	N26-Ni-N3	82.9(2)
Ni1-N3	1.889(4)	P1-Ni1-N1	87.3(2)	N3-Ni1-P1	107.0(2)
Ni1-N26	1.843(4)	N1-Ni1-N26	83.1(2)	N1-Ni1-N3	167.7(2)

Mit Bindungslängen zwischen 1.843(4) Å und 1.895(4) Å sind die Nickel-Stickstoff-Bindungen im üblichen Bereich von Einfachbindungen [83]. Die Ni1-N26-Bindung ist mit 1.843(4) Å die kürzeste der drei Ni-N-Bindungen [84].

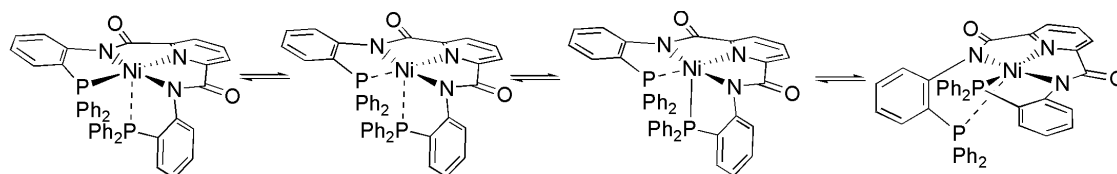


Abbildung 2.67: Gleichgewicht von  $[\text{Ni}\{\text{L}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N})\}]$  in Lösung.

Die ermittelte Kristallstruktur von  $[\text{Ni}\{\text{L}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N})\}]$  ist mit den Ergebnissen der  $^{31}\text{P}$ -spektroskopischen Untersuchung und dem von Beuken publizierten Strukturvorschlag für das Produkt aus der Reaktion von  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  mit  $\text{H}_2\text{L}^3$  nicht vereinbar. Deshalb wurde die Reaktion von  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{H}_2\text{L}^3$  wiederholt und es konnte kristallographisch abgesichert werden, dass auch hierbei  $[\text{Ni}\{\text{L}_3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N})\}]$  entsteht.

Das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum der Verbindung wird verständlich, wenn man einen dynamischen P-Donoratom austausch in Lösung annimmt. Während bei  $+20\text{ }^\circ\text{C}$  die beiden Phosphoratome magnetisch äquivalent sind, werden bei einer Temperatur von  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Signale sichtbar: Zum Einen ist der ursprünglich sichtbare Peak bei 7.06 ppm nunmehr relativ breit, dazu werden scharfe Singulets bei -20.82, 25.12 sowie 29.35 ppm sichtbar. Es scheint in Lösung also ein Gleichgewicht vorzuliegen, was bedeutet, dass die Ni-P-Bindungen labil sind. Das Signal bei -20.82 ppm entspricht dem unkoordinierten Phosphoratom aus der Festkörperstruktur. Dieser kann in Lösung jedoch an das Metallzentrum als Spitze einer gedachten quadratischen Pyramide koordinieren, während sich konzentriert die andere Nickel-Phosphor-Bindung löst (Abb. 2.67). Die beiden unterschiedlich koordinierten Phosphoratome, einmal an der Spitze der gedachten quadratischen Pyramide und einmal im quadratisch planaren koordiniert, verursachen die zwei Signale bei 25.12 und 29.35 ppm. Nach der Bindungslösung verschiebt sich die Koordinationssphäre des Metalls wieder zu einer quadratisch planaren Koordination. In Lösung bei Raumtemperatur ist der Austausch jedoch so schnell, dass die beiden Phosphoratome äquivalent erscheinen.

Anders als bei der Reaktion von  $\text{NiCl}_2$  oder  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  mit  $\text{H}_2\text{L}^3$ , entsteht bei der Umsetzung des Liganden  $\text{H}_2\text{L}^3$  mit  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  ein Komplex, in dem die beiden Phosphan-Funktionen in trans-Stellung koordiniert werden (Abb. 2.68). Die beiden anderen Positionen der quadratisch-planaren Koordinationssphäre sind mit Chloroliganden besetzt. Diese Struktur wurde bereits in einer früheren Arbeit auf der Grundlage spektroskopischer Daten vorhergesagt und konnte nun durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei bestätigt werden.

Das  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -Spektrum des bei der Reaktion entstehenden gelben Pulvers zeigt ein einziges Signal bei 19.35 ppm, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist ein Singulett, das den NH-Protonen zugeordnet werden kann, bei 11.09 ppm sichtbar. Die daraus ableitbare Protonierung der Amidfunktionen wird durch das Auftreten einer starken Bande bei  $3271\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum bekräftigt. Eine Bande bei  $1689\text{ cm}^{-1}$  kann den Carbonylgruppen zugeordnet werden. Diese spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Werten überein [77].

Die quadratisch-planare Koordinationssphäre um das Palladiumatom wird durch zwei Chloroliganden und die trans-ständige Koordination der beiden Phosphoratome von  $\text{H}_2\text{L}^3$  gebildet. Dabei bilden sich jeweils Wasserstoffbrückenbindungen der Amidprotonen zu einem der beiden Chloroliganden. Die Molekülstruktur von  $[\text{PdCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$  ist in Abbildung 2.69 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.28 aufgeführt.

Aufgrund des sterischen Anspruchs und der räumlichen Anordnung von  $\text{H}_2\text{L}^3$  weicht der P1-Pd-P2-Winkel von einer linearen Anordnung mit  $165.17(3)^\circ$  ab. Eine Stabilisierung des Komplexes durch einen Chelateffekt ist bei dieser Ringgröße unwahrscheinlich.

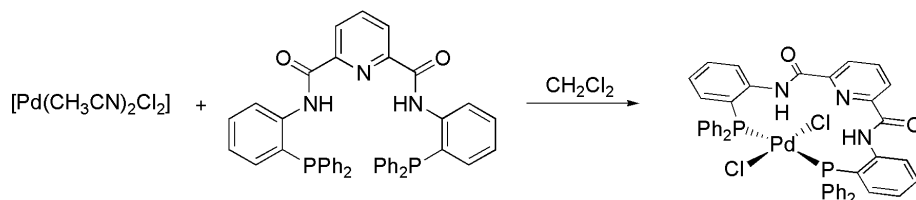


Abbildung 2.68: Synthese von  $[\text{PdCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$ .



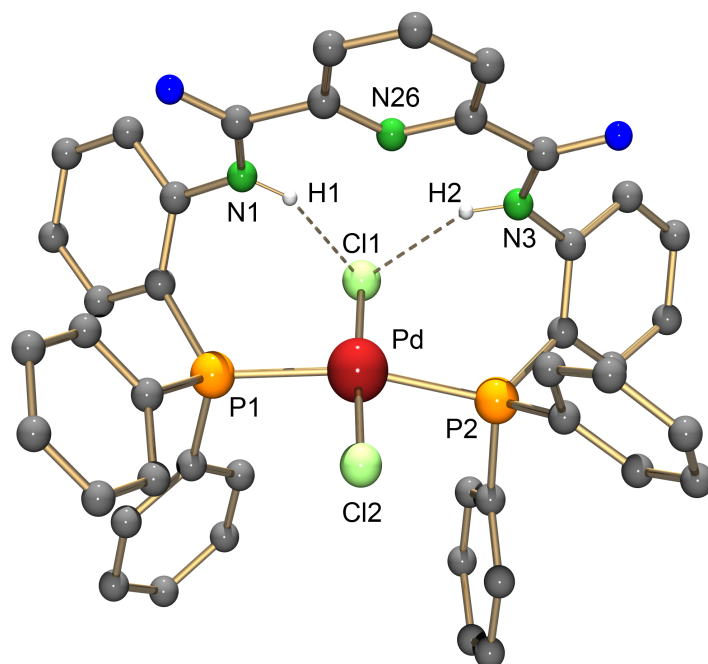


Abbildung 2.69: Molekülstruktur von  $[\text{PdCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.28: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{PdCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$  in [Å] bzw. [°].

Pd-Cl1	2.133(5)	P1-Pd-P2	165.17(3)	P1-Pd-Cl2	91.39(4)
Pd-Cl2	2.150(5)	Cl1-Pd-Cl2	176.93(4)	P2-Pd-Cl1	91.27(4)
Pd-P1	2.212(2)	P1-Pd-Cl1	91.57(3)	P2-Pd-Cl2	86.06(4)
Pd-P2	2.267(2)				

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N2-H2 Cl1	0.86	2.60	3.332(3)	143.9
N1-H1 Cl1	0.86	2.56	3.288(3)	142.8

$\text{H}_2\text{L}^3$  reagiert in diesem Fall eher wie zwei unabhängig voneinander koordinierende Phosphanmoleküle. Dies wird auch durch die Beobachtung nahegelegt, dass eine Reaktion unter analogen Reaktionsbedingungen mit  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  und  $\text{H}_2\text{L}^3$  nicht erfolgt. Warum jedoch eine vierzählige Koordination analog zur Struktur des Nickelkomplexes nicht stattfindet, ist unklar.

Um dennoch ein Produkt ähnlicher Zusammensetzung zu erhalten, wurde Palladiumacetat mit  $\text{H}_2\text{L}^3$  umgesetzt (Abb. 2.70).

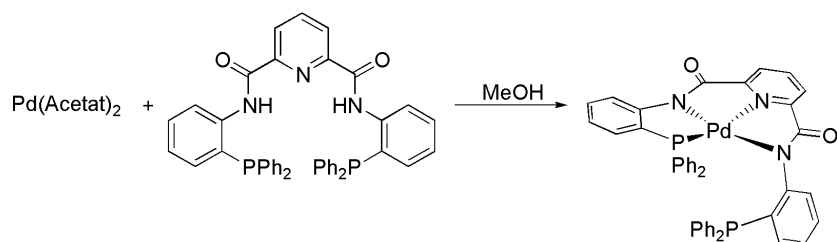


Abbildung 2.70: Synthese von  $[\text{Pd}\{\text{L}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N})\}]$ .

Bei dieser Reaktion kristallisiert das Produkt in Form gelber Blöcke aus der Reaktionslösung aus. Das  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt eindeutig zwei Singulets bei -12.97 ppm und 35.09 ppm, was sowohl auf ein unkoordiniertes als auch ein koordiniertes Phosphoratom hindeutet. Sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als auch im IR-Spektrum finden sich keine Signale für die NH-Funktionen mehr, so dass von einer Deprotonierung mit Koordination über diese beiden Stickstoffatome auszugehen ist. Die Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle zeigt, dass ein Komplex mit vierfacher Koordination über P,N,N,N von  $\text{H}_2\text{L}^3$  vorliegt. Das Palladiumatom liegt erwartungsgemäß quadratisch-planar koordiniert vor. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.29 aufgelistet, eine Molekülstruktur ist in Abbildung 2.71 dargestellt. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$  mit einem Komplexmolekül und co-kristallisiertem Methanol und Dichlormethan in der asymmetrischen Einheit. Das Palladiumatom wird von P1, N1, N26 und N3 koordiniert. Die Palladium-Stickstoff-Bindungen liegen alle im erwarteten Bereich.

Aufgrund des variablen Koordinationsverhalten von  $\text{H}_2\text{L}^3$  wurden weitere Reaktionen

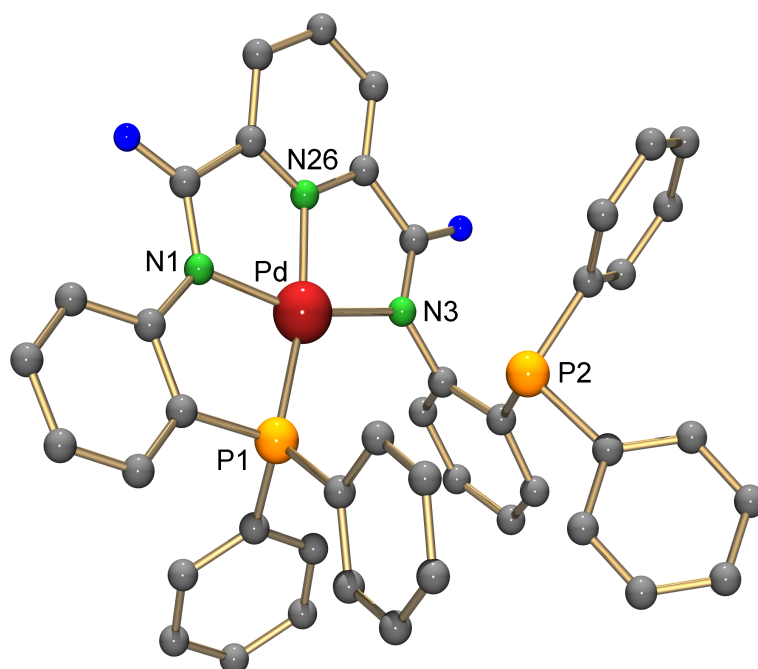


Abbildung 2.71: Molekülstruktur von  $[\text{Pd}\{\text{L}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N})\}]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.29: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Pd}\{\text{L}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N})\}]$  in [Å] bzw. [°].

Pd-P1	2.278(2)	Pd-N3	2.113(4)	P1-Pd-N3	115.6(2)
Pd-N1	2.037(4)	P1-Pd-N1	85.2(2)	N1-Pd-N3	159.2(2)
Pd-N26	1.957(4)	P1-Pd-N26	165.5(2)		

mit unterschiedlichen Nebengruppenelementen durchgeführt, um ein Reaktionsmuster zu erkennen.

Bei einer Reaktion von  $\text{CoCl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{L}^3$  in Methanol (Abb. 2.72) kristallisierte aus der Reaktionslösung ein Produkt in Form grüner Kristalle aus. Da zunächst selbst bei Erhitzen der Reaktionsmischung keine Reaktion zu beobachten war, wurde die Base Hilfsbase  $\text{NEt}_3$  zugegeben. Das  $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt sehr breite Signale bei

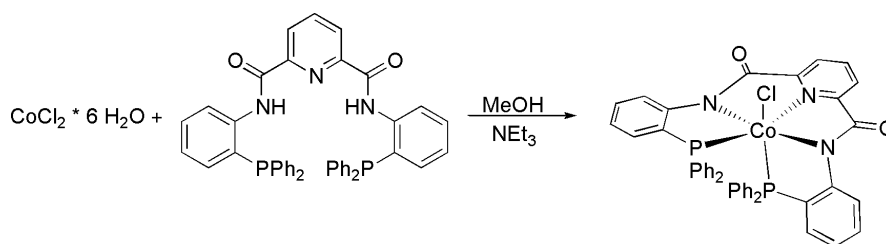


Abbildung 2.72: Synthese von  $[\text{CoCl}\{\text{L}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P})\}]$ .

37.31 und 31.48 ppm. Aufgrund der Signalbreite ist kein Kopplungsmuster erkennbar, die zwei Signale sprechen jedoch für zwei magnetisch unterschiedliche Koordinationsumgebungen für die zwei Phosphoratome. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind nur Signale für aromatische Protonen zu finden, jedoch keine für NH-Gruppen. Die NMR- und IR-Spektren sprechen somit für eine vollständige Deprotonierung und Koordination von  $\{\text{L}^3\}^{2-}$ . Im IR-Spektrum sind bei  $1647 \text{ cm}^{-1}$  und  $1624 \text{ cm}^{-1}$  zwei starke Banden für die Carbonylgruppen sichtbar. Das spricht dafür, dass die beiden „Arme“ des Liganden unterschiedlich koordinieren. Eine Röntgenstrukturanalyse der Kristalle belegt die Bildung eines Komplexes der Zusammensetzung  $[\text{CoCl}\{\text{L}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P})\}]$ . Das Cobaltatom ist in diesem Fall verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der organische Ligand liegt hierbei doppelt deprotoniert und fünffach koordiniert vor. Ein Phosphoratom und drei Stickstoffatome von  $\{\text{L}^3\}^{2-}$  koordinieren in einer Ebene. Die axialen Positionen werden von dem verbleibenden Phosphoratom und einem Chloroliganden besetzt. Die doppelte Deprotonierung des Phosphanamids bedeutet, dass das in dem Komplex  $[\text{CoCl}\{\text{L}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P})\}]$  enthaltene Cobalt-Ion in der Oxidationsstufe +3 vorliegt. Die Oxidationsstufe wird durch die Tatsache bestätigt, dass der Komplex nicht EPR-aktiv ist. Die Oxidation von Cobalt(II) zu Cobalt(III) in Anwesenheit von reduzierend wirkenden Phosphanen ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht ungewöhnlich, und wurde bereits zuvor in der Literatur beschrieben [85, 86, 87]. Die Molekülstruktur von  $[\text{CoCl}\{\text{L}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P})\}]$  ist in Abbildung 2.73 gezeigt, und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.30 aufgeführt.

Die Cobalt-Stickstoff-Bindungen, besonders die Co-N26-Bindung mit  $1.870(3) \text{ \AA}$ , sind verhältnismäßig kurz, was vermutlich auf die sterische Anordnung sowie die engen Bisswinkel

von  $82.4(2)^\circ$  und  $81.7(2)^\circ$  für die N1-Co1-N26 und die N26-Co1-N3-Bindungen zurückzuführen ist. Ähnliche, enge Bindungswinkel sind für eine vergleichbare Co(III)-Struktur bereits in der Literatur beschrieben [88].

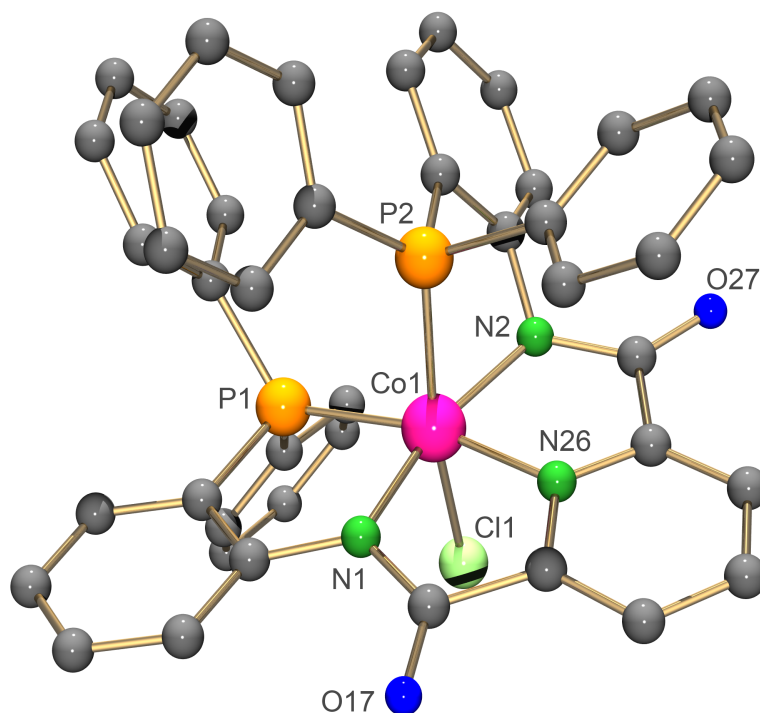


Abbildung 2.73: Molekülstruktur von  $[\text{CoCl}\{\text{L}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P})\}]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.30: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{CoCl}\{\text{L}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P})\}]$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\circ]$ .

Co1-Cl1	2.283(2)	Co1-N26	1.870(3)	Cl1-Co1-P2	164.54(4)
Co1-P1	2.233(1)	Co1-N3	1.943(3)	N1-Co1-N26	82.4(2)
Co1-P2	2.237(1)	N1-Co1-N3	164.2(2)	N26-Co1-N3	81.7(2)
Co1-N1	1.946(3)	P1-Co1-N26	166.84(9)	N3-Co1-P3	108.88(8)

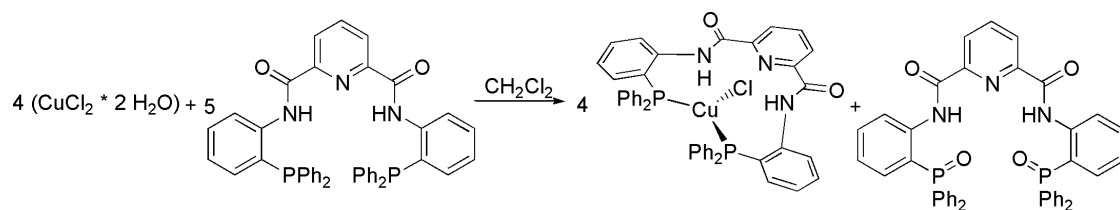


Abbildung 2.74: Möglicher Reaktionsablauf für die Synthese von  $[\text{CuCl}\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$ .

Wird  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Dichlormethan vorgelegt und mit festem  $\text{H}_2\text{L}^3$  bei Raumtemperatur versetzt, so geht  $\text{H}_2\text{L}^3$  sofort in Lösung, während  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sich langsam im Reaktionsverlauf auflöst. Dabei ist die Bildung einer violetten Verbindung beobachtbar, die sich innerhalb weniger Sekunden entfärbt. Schließlich wurde eine farblose Lösung erhalten (Abb. 2.73), die kein EPR-Signal zeigte. Damit ist von einer vollständigen Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) auszugehen. Durch Überschichten der erhaltenen, farblosen Lösung mit Methanol bildeten sich farblose Kristalle. Ein  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Kristalle zeigt ein Singulett bei  $-5.69$  ppm. Das spricht für eine Koordination der Phosphoratome. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt jedoch weiterhin ein Signal bei  $11.16$  ppm für die Protonen der NH-Gruppen. Das bedeutet, dass  $\text{H}_2\text{L}^3$  noch protoniert vorliegt. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse und die Elementaranalyse der Kristalle zeigt, dass ein Produktgemisch von  $\text{O}_2\text{H}_2\text{L}^3$  und dem Kupfer(I)-Komplex  $[\text{CuCl}\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$  vorliegt. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in Abbildung 2.75 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.31 aufgeführt.

Das Cu(I)-Ion ist von einem Chloroliganden und den beiden Phosphoratomen von  $\text{H}_2\text{L}^3$  verzerrt trigonal planar koordiniert. Wie schon bei dem Palladiumkomplex  $[\text{PdCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$  beobachtet wurde, ist auch in diesem Beispiel  $\text{H}_2\text{L}^3$  zweizählig und neutral über die Phosphoratome koordiniert. Auch in diesem Fall wird diese Anordnung über Wasserstoffbrücken zwischen den Amidprotonen und dem Chloroliganden stabilisiert. Sowohl die Phosphor-Cu-Bindungen mit Bindungslängen von  $2.251(2)$  Å bzw.  $2.249(2)$  Å als auch die Cu-Cl-Bindung mit einer Bindungslänge von  $2.247$  Å liegen im erwarteten Bereich für Cu(I)-Komplexe [89, 90, 91]. Ein  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben einem Signal für  $[\text{CuCl}\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$  auch ein Signal für  $\text{O}_2\text{H}_2\text{L}^3$ . Auch der

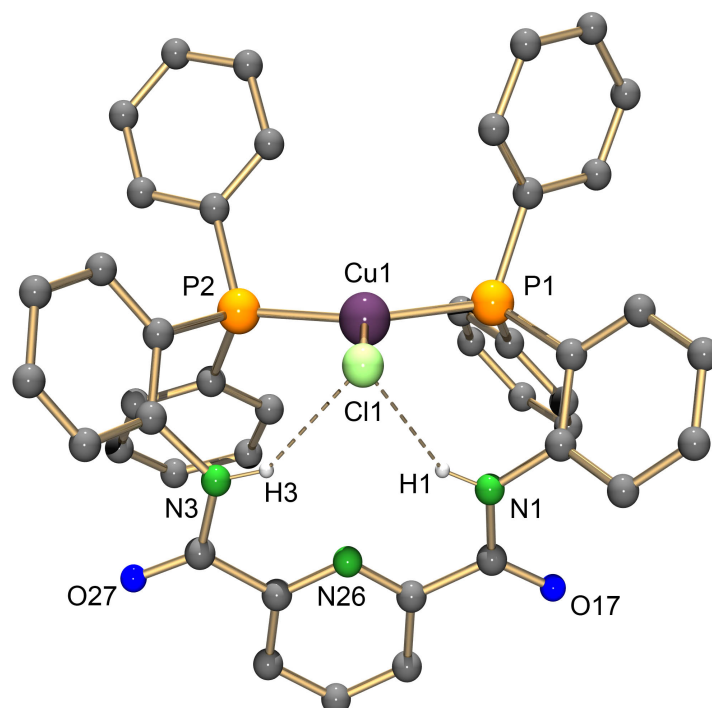


Abbildung 2.75: Molekülstruktur von  $[\text{CuCl}\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.31: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{CuCl}\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$  in  $[\text{Å}]$  bzw.  $[\text{°}]$ .

Cu1-Cl1	2.247(2)	N1-C17	1.356(8)	P1-Cu1-Cl1	109.35(6)
Cu1-P1	2.251(2)	N3-C27	1.341(8)	P2-Cu1-Cl1	108.86(6)
Cu1-P2	2.249(2)	P1-Cu1-P2	141.73(7)		

#### Wasserstoffbrücken

	d (D - H)	d (H A)	d (D A)	Winkel (D - H A)
N1-H1 Cl	0.86	2.60	3.333(5)	143.6
N3-H3 Cl	0.86	2.66	3.388(5)	142.7

farblose, kristalline Feststoff, der aus der Reaktion erhalten wird, ist ein Gemisch aus dem Cu(I)-Komplex und  $O_2H_2L^3$ . Daher liegt der Schluss nahe, dass eine Reduktion des Kupfers mit einer Oxidation von  $H_2L^3$  einhergeht. Das Produktgemisch konnte nicht manuell getrennt werden, da die Kristalle sich in Form und Farbe nicht erkennbar unterscheiden und bei dem Versuch, die Produkte durch fraktionierte Kristallisation zu trennen, lief eine Weiterreaktion in Lösung ab.

Bei längerem Stehenlassen der Reaktionslösung an der Luft, verfärbte sich die Lösung langsam wieder grün. Der abgeschiedene, farblose Feststoff ging in Lösung und es bildeten sich allmählich grüne Kristalle. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine Bande bei  $1126\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $1137\text{ cm}^{-1}$ , die einer P=O-Schwingung zugeordnet werden kann. Bei  $1616\text{ cm}^{-1}$  und  $1581\text{ cm}^{-1}$  finden sich Banden für Carbonylschwingungen. Eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt die Oxidation von  $H_2L^3$  und die Bildung eines Kupfer(II)-Komplexes der Zusammensetzung  $[Cu\{O_2L^3(P-O,N,N,N,P-O)\}]$ . Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 2.76 gezeigt und Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.32 angegeben.

Das Kupferatom ist fünffach koordiniert.  $H_2L^3$  ist dabei zweifach oxidiert und zweifach deprotoniert. Die sich über die Donoratome O10, N1, N26, N3 und O20 gebildete Koordinationssphäre besitzt einen  $\tau$ -Winkel von 0.46 und ist damit als eine Zwischenform zwischen quadratischer Pyramide und trigonaler Bipyramide zu beschreiben [92, 93]. Eine vergleichbare Koordinationssphäre mit einem O,N,N,N,O-Donoratomsatz wurde schon von Borovik et al. beschrieben [84]. Dabei wird Cu(II) jedoch von 2,6-Bis[(2-acetylphenyl)carbamoyl]pyridin in Form einer nahezu idealen quadratischen Pyramide koordiniert, was auf die geringe Flexibilität des Liganden zurückgeführt wird. In  $[Cu(O_2L^3(P-O,N,N,N,P-O))]$  treten zwei unterschiedliche Kupfer-Sauerstoff-Bindungen (Cu-O10:  $2.148(4)\text{ \AA}$  und Cu-O20  $2.018(4)\text{ \AA}$ ) auf. Ähnliches ist in vergleichbaren Kupferkomplexen, deren Koordinationssphäre jedoch mehr einer quadratischen Pyramide entsprechen, zu finden [84, 94]. In diesen Beispielen besitzen die Sauerstoffatome auf den axialen Positionen der Pyramiden größere Bindungsabstände zum Metallatom ( $2.355(3)\text{ \AA}$  bzw.  $2.315(4)\text{ \AA}$ ) als die Sauerstoffatome, die sich auf Positionen in der Grundfläche befinden



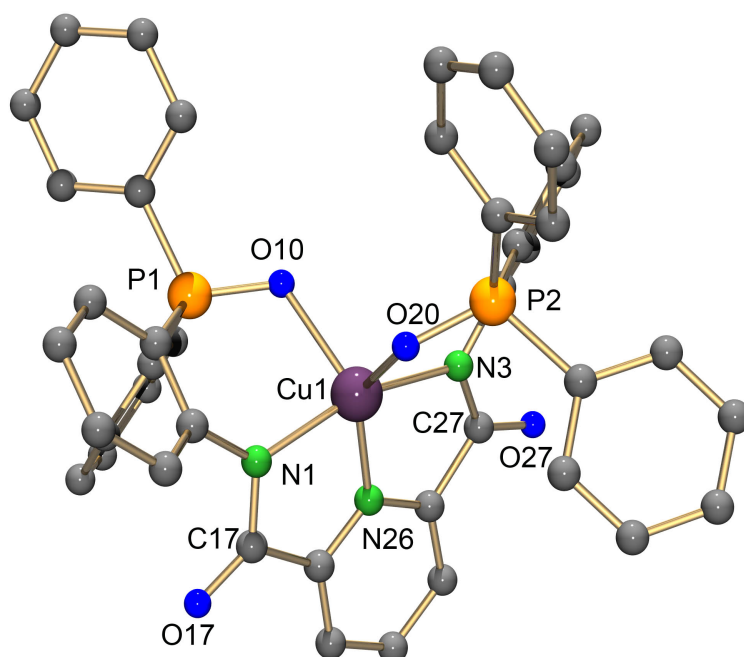


Abbildung 2.76: Molekülstruktur von  $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{L}^3(\text{P-O,N,N,N,P-O})\}]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.32: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{L}^3(\text{P,N,N,N,P-O})\}]$  in [Å] bzw. [°].

Cu1-O10	2.148(4)	Cu1-N3	2.025(4)	O10-Cu1-O20	97.8(2)
Cu1-N1	2.015(4)	Cu1-O20	2.018(4)	O10-Cu1-N26	129.1(2)
Cu1-N26	1.898(4)	N1-Cu1-N3	161.4(2)	O20-Cu1-N26	133.0(2)

(1.932(3) Å bzw. 1.931(4) Å).

Der Komplex  $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{L}^3(\text{P-O,N,N,N,P-O})\}]$  wurde EPR-spektroskopisch untersucht. Das EPR-Spektrum ist in Abbildung 2.77 gezeigt. Im Raumtemperaturspektrum in  $\text{CHCl}_3$  wird ein  $^{63,65}\text{Cu}$ -Hyperfeinstrukturlinienquartett, mit einer isotropen Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten von  $a_0(^{63,65}\text{Cu}) = 61.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die Cu-hfs-Linien spalten noch zu einem  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinstrukturlinienseptett auf. Die  $^{14}\text{N}$ -

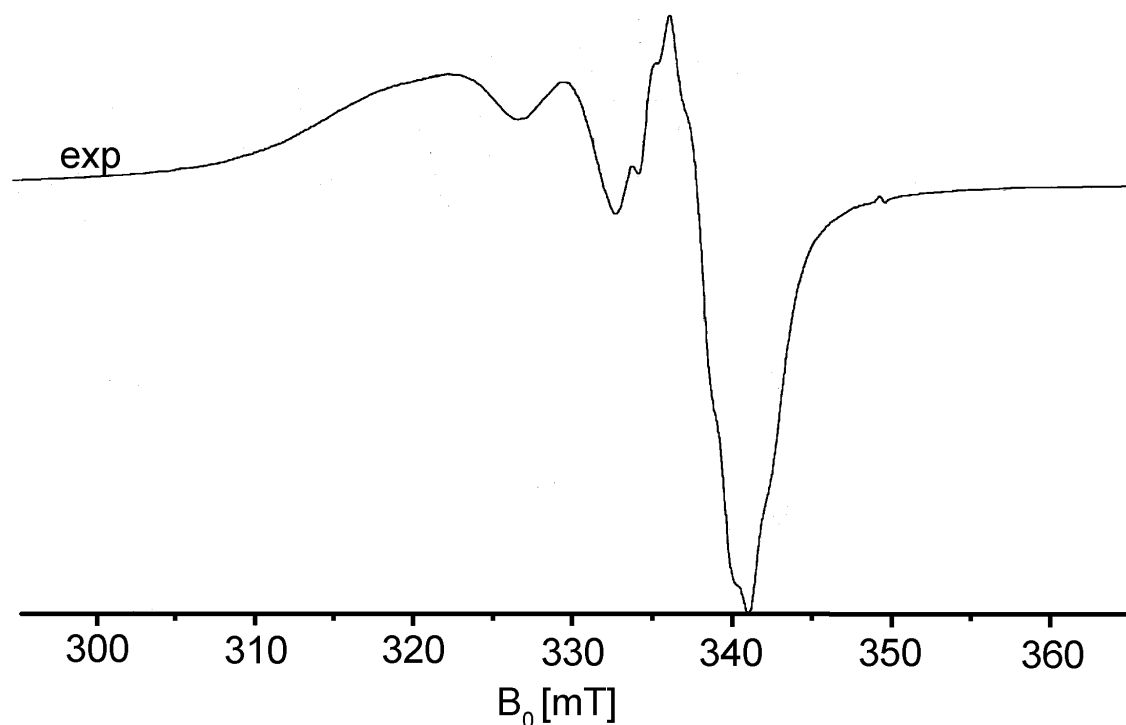


Abbildung 2.77: EPR-Spektrum von  $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{L}^3(\text{P-O,N,N,N,P-O})\}]$ , aufgenommen in  $\text{CHCl}_3$  bei 293 K.

Hyperfeinstrukturkopplungskonstante beträgt  $13.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Der isotrope  $g_0$ -Wert beträgt von 2.1277 [95, 96].

Wird  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in Methanol gelöst und  $\text{H}_2\text{L}^3$  bei Raumtemperatur zugegeben (Abb. 2.78), bildet sich nach der Zugabe von drei Tropfen Triethylamin eine moosgrüne Lösung. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels fielen daraus grüne Kristalle aus. Im IR-Spektrum des Produktes sind keine Banden für NH-Valenzschwingungen zu fin-

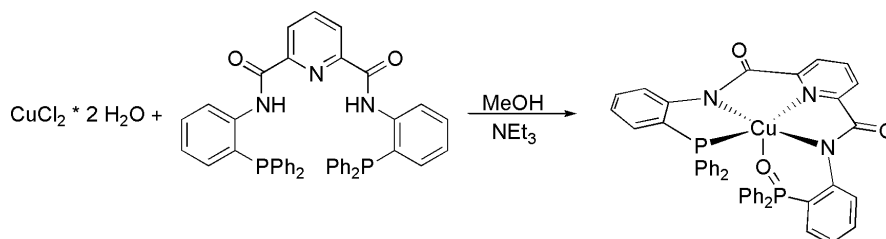


Abbildung 2.78: Synthese von  $[\text{Cu}\{\text{OL}^3(\text{P,N,N,N,P-O})\}]$ .

den, was darauf hindeutet, dass der Ligand auch in diesem Komplex deprotoniert vorliegt. Für P=O-Schwingungen ist nur eine schwache Bande bei  $1161\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Das +ESI-MS-Spektrum zeigt einen Molekülpeak bei  $m/z = 779.12$ , der einem einfach protonierten Komplex mit der Formel  $[\text{HCu}\{\text{OL}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P}-\text{O})\}]^+$  zugeordnet werden kann. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse der Kristalle bestätigt die Zusammensetzung dieser Verbindung. Eine Abbildung der Molekülstruktur des Komplexes findet sich in Abbildung 2.79 und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.35 angegeben.

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  mit einem Kom-

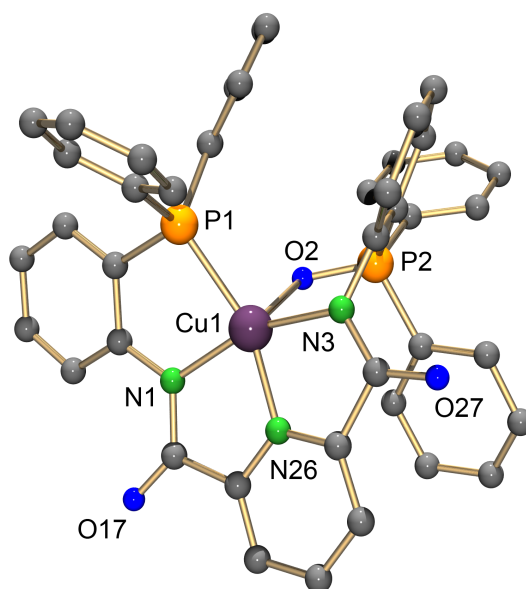


Abbildung 2.79: Molekülstruktur von  $[\text{Cu}\{\text{OL}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P}-\text{O})\}]$ . H-Atome an C-Atomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.33: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Cu}\{\text{OL}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P}-\text{O})\}]$  in [Å] bzw. [°].

Cu1-P1	2.307(2)	Cu1-N3	1.996(4)	P1-Cu1-O20	84.58(9)
Cu1-N1	1.981(4)	Cu1-O20	2.360(4)	P1-Cu1-N26	157.9(2)
Cu1-N26	1.918(5)	N1-Cu1-N3	160.8(2)	O20-Cu1-N26	114.7(2)

plexmolekül und kokristallisiertem Methanol in der asymmetrischen Einheit. Das Kupferatom liegt in dem Komplex  $[\text{Cu}\{\text{OL}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P}-\text{O})\}]$  in der Oxidationsstufe +II vor, was relativ ungewöhnlich ist für Kupferkomplexe mit Bindungen zu Phosphoratomen [97, 98]. In  $[\text{Cu}\{\text{OL}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P}-\text{O})\}]$  liegt das Metallatom nahezu ideal quadratisch pyramidal koordiniert vor mit einem  $\tau$ -Winkel von 0.05. Die Grundfläche wird durch P1, N1, N26 und N3 gebildet. Die apicale Position wird durch O20 besetzt. Auffällig ist, dass die Cu-O20-Bindungslänge mit 2.360(4) Å deutlich größer ist als die Sauerstoff-Kupfer-Bindungen in  $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{L}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{O})\}]$  und eher den ebenfalls apical koordinierten Sauerstoff-Kupfer-Bindungen in den Komplexen von Cu(II)-Ionen mit 2,6-Bis((2-acetylphenyl)carbamoyl)pyridin bzw. mit 2,6-Bis((2-((2-acetylphenyl)carbamoyl)phenyl)carbamoyl)pyridin ähnelt [84, 94].

Der Komplex wurde mittels EPR-Spektroskopie untersucht, was das Vorliegen einer Cu(II)-Spezies absichert. Das Spektrum wurde bei Raumtemperatur aufgenommen. Dabei gelang die Auflösung der  $^{63,65}\text{Cu}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und der  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinstrukturen (Abb. 2.81). Das Spektrum zeigt ein  $^{31}\text{P}$ -Hyperfeinstrukturliendublett mit einer vergleichsweise großen isotropen Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten von  $110.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Für andere Cu(II)-Phosphankomplexe wurden jedoch noch größere  $^{31}\text{P}$ -Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten im Bereich von  $164.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  bis zu  $206.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  berichtet [99, 100, 96]. Für jede  $^{31}\text{P}$ -Hyperfeinstrukturlinie wird eine Aufspaltung in ein  $^{63,65}\text{Cu}$ -Hyperfeinstrukturlinien-Quartet beobachtet. Aufgrund der beobachteten isotropen Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten von  $a_0(^{63,65}\text{Cu}) = 77.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  kommt es zu einer Überlagerung der beiden Hyperfeinstrukturlinien-Quartetts, wobei die erste Linie im Tieffeldbereich bei 307 mT und die letzte Linie im Hochfeld bei 343 mT jeweils nur einem der Hyperfeinstrukturlinien-Quartetts zuzuordnen sind. Die Signale im Hochfeldbereich zeigen außerdem ein gut aufgelöstes  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinstrukturlienseptett. Aufgrund der  $m_I$ -Abhängigkeit der Linienbreite konnte diese Wechselwirkung nur im Hochfeldbereich aufgelöst werden. Die  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinstrukturkopplungskonstante beträgt  $14.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Mit Hilfe von Spektrensimulationen konnte für diese Verbindung ein isotroper g-Wert von 2.077 ermittelt werden. Das beschriebene Aufspaltungsbild des experimentell be-

timten Hyperfeinstrukturaufspaltungsmuster ist in Abbildung 2.80 wiedergegeben. EPR-spektroskopische Untersuchungen an Kupfer(II)-Phosphankomplexen sind sehr selten.  $[\text{Cu}\{\text{OL}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P}-\text{O})\}]$  ist erst der siebte Cu(II)-Phosphankomplex, bei dem  $^{31}\text{P}$ -Hyperfeinstruktur-Werte analysiert werden konnten [96, 99, 100] und erst die dritte Verbindung, bei der die magnetische Wechselwirkung mit den Ergebnissen einer Kristallstrukturanalyse korreliert werden konnte [99, 101].

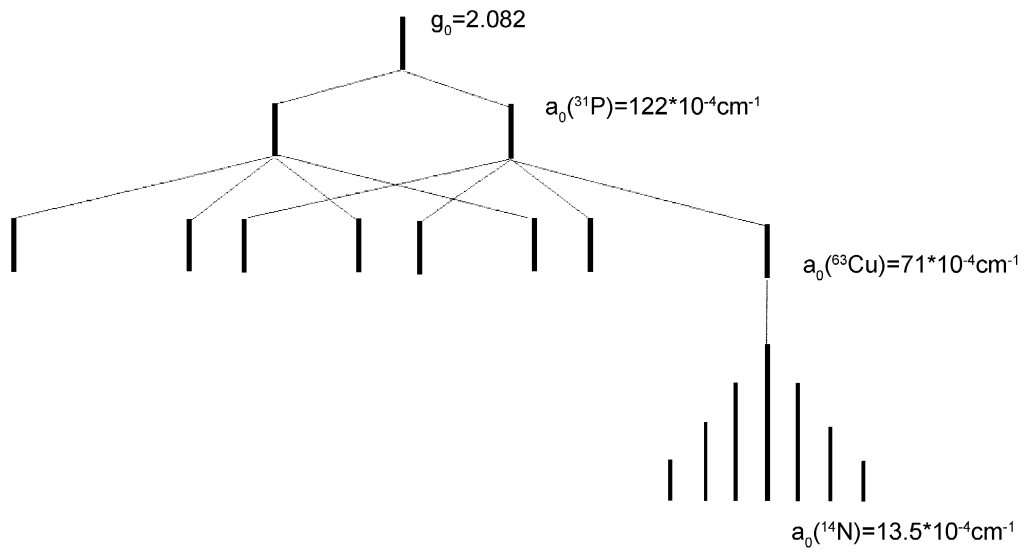


Abbildung 2.80: Aufspaltungsmuster für das EPR-Spektrum von  $[\text{Cu}\{\text{OL}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P}-\text{O})\}]$

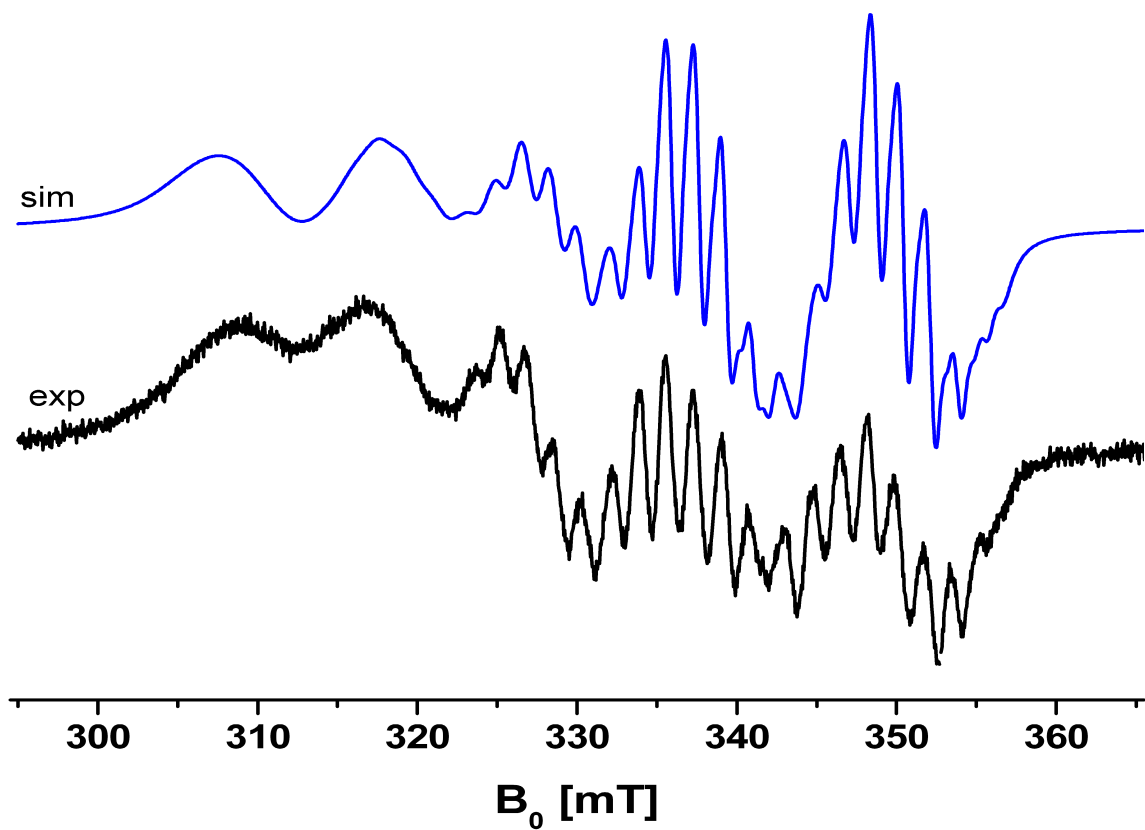


Abbildung 2.81: EPR-Spektrum von  $[\text{Cu}\{\text{OL}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P}-\text{O})\}]$ , aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 293K.

### 2.3.5 Zusammenfassung

Obwohl  $H_4L^{22}$  dreifach deprotoniert und als fünfzähliger Ligand an ein Rheniumoxo-core binden kann, ist diese Verbindung nicht uneingeschränkt für Oxorhenium- und Oxotechnetium(V)-Cores geeignet, da es zu Redoxprozessen kommt, die bisher nicht kontrollierbar sind.  $H_2L^3$  hingegen zeigt eine vielfältige Koordinationschemie. Während mit Oxorhenium(V)-Verbindungen die Reaktionen nicht selektiv ablaufen und eine Vielzahl an Produkten erhalten wird, bei denen  $H_2L^3$  einfach, zweifach oder gar nicht oxidiert vorliegt, kann ausgehend von den Nitridokomplexen  $(NBu_4)[MNCI_4]$  ( $M = Re, Tc$ ) ein Produkt mit einer zweizähligen Koordination von  $H_2L^3$  isoliert werden.

Bei Umsetzungen von  $H_2L^3$  mit Salzen der Übergangsmetalle Kupfer, Nickel, Palladium und Cobalt werden selektiv und von den Reaktionsbedingungen abhängig jeweils einheitliche Produkte in guten Ausbeuten isoliert. Auch hierbei zeigen sich unterschiedliche Koordinationsvariationen von  $H_2L^3$ : zweizählig neutral (im Falle der Pd(II)- und Cu(I)-Komplexe), vierzählig und zweifach deprotoniert (mit Nickel(II) und Palladium(II)) oder fünfzählig und zweifach deprotoniert (mit Cobalt(III) und Kupfer(II)). Dabei gelang es, einen der sehr wenigen Cu(II)-Phosphankomplexe mit einer direkten Kupfer-Phosphorbindung zu isolieren, strukturell zu charakterisieren und ihn EPR-spektroskopisch zu untersuchen.





# 3 Experimenteller Teil

## 3.1 Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien wurden kommerziell bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die organischen Lösungsmittel wurden in der handelsüblichen Reinheit verwendet. Wasserfreies Tetrahydrofuran und Diethylether wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet und anschließend abdestilliert. Wasserfreies Aceton und Tetrachlorkohlenstoff wurden durch intensives Trocknen über Phosphorpentoxid nach den in der Laborpraxis üblichen Methoden hergestellt.

Folgende Edukte wurden nach in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt:

- $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  [102]
- $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$  [103]
- $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  [104]
- $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  [105]
- $(\text{NBu}_4)[\text{ReNCl}_4]$  [106]
- $(\text{NBu}_4)[\text{TcNCl}_4]$  [107]
- $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  [108]
- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  [109]
- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  [110]
- $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  [111]
- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  [112]

- 2-(Diphenylphosphino)anilin  $H_2L^{1b}$  [113]
- 2-(Diphenylphosphino)benzaldehyd [114]
- *N*-Boc-*o*-Toluidin [18]
- $Et_2NCSNCClPh$  [115]
- $MorNCSNCClPh$  [115]

## 3.2 Untersuchungsmethoden

- Die Infrarotspektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer 8300 der Firma Shimadzu von KBr-Presslingen aufgenommen.
- Die Bestimmung der Schwefel-, Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennen in einem Elementaranalysator der Firma Heraeus (vario EL).
- Die Bestimmung des Technetiumgehalts erfolgte durch Flüssigszintillationsmessungen mit einem Gerät der Firma Beckmann (LS6500).
- ESI-MS-Spektren wurden an einem Agilent 6210 ESI-TOF, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA gemessen. Die Lösungsmittelflussrate wurde auf  $4 \mu\text{L}/\text{min}$  eingestellt, die Spray-Spannung wurde auf 4 kV gesetzt. Die Trockengasstromrate wurde auf 1 bar eingestellt. Alle übrigen Parameter wurden auf eine maximale Häufigkeit des relativen  $[M+H]^{1+}$  abgestimmt.
- FAB-Massenspektren wurden an einem CH-5, Varian MAT, Bremen, gemessen. Glycol wurde als Matrix verwendet.
- EI-Massenspektren wurden an einem MAT 711, Varian MAT, Bremen gemessen. Die Elektronenenergie wurde auf 80 eV gesetzt.
- Die NMR-Spektren wurden mit einem 400 MHz-Multikern-Spektrometer der Firma Jeol aufgenommen.
- Die X-Band- EPR-Spektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ EMX micro der Firma BRUKER aufgenommen. Das simulierte Spektrum wurde unter Anwendung des Simulationspakets *EasySpin 2.2.0* erstellt [116].

### 3.3 Röntgenstrukturanalyse

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden mit KEL-F Fett auf einem Glasfaden montiert.

Die Registrierung der Intensitäten erfolgte auf einem STOE IPDS II T Diffraktometer. Die Messung wurde mit MoK $\alpha$ -Strahlung und nachgeschaltetem Graphitmonitor durchgeführt. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert. Wenn nötig, wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (Gaußsche Integrationsmethode).

Mit dem Programm CHECK [117] konnten die Raumgruppen aufgrund von systematischen Auslöschungen bestimmt werden. Zur Strukturlösung wurden die Programme SHELXS 86 [118] oder SHELXS 97 [119] verwendet, für die anschließende Verfeinerung wurde SHELXL 97 [120] benutzt. Dadurch ergaben sich die Lage der Nichtwasserstoffatome, die zuerst isotrop, und falls nicht anders vermerkt, anisotrop verfeinert wurden. Die Lage der Wasserstoffatome wurde für idealisierte Positionen berechnet.

Weitere Angaben zu den Messungen der Einkristalle und der Strukturrechnung sind im kristallographischen Anhang zu finden.

## 3.4 Ligandensynthese

### 3.4.1 $\text{H}_2\text{L}^1$

#### Schützung von *o*-Toluidin

*o*-Toluidin (5.36 ml, 50 mmol) wurde in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert. Dazu wurde Di-*tert*-butyldicarbonat (12.0 g, 55 mmol) gegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert wurde. Das Produkt wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und anschließend am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 9.64 g (94 %, bezogen auf *o*-Toluidin)

#### Synthese von $\text{HL}^1\text{Boc}$

In einem ausgeheizten Kolben wurde in 60 ml trockenem Tetrahydrofuran *N*-Boc-geschütztes Toluidin (5.0 g, 24 mmol) unter Argonatmosphäre vorgelegt und auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurde innerhalb einer halben Stunde *tert*-Butyllithium (1.5 M in Pentan, 35 ml, 53 mmol) zugegeben. Die Reaktion erwärmte sich langsam auf  $0^\circ\text{C}$ , während für 3 Stunden weitergerührt wurde. Danach wurde die Reaktion wieder auf  $-50^\circ\text{C}$  abgekühlt, langsam Chlorodiphenylphosphin (4.0 ml, 22 mmol) zugetropft und für 4 weitere Stunden gerührt. Während dieser Zeit erwärmte sich die Reaktion auf Raumtemperatur.

Zu der Lösung wurden 100 ml gesättigte NaCl-Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend am Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in Ethanol aufgenommen, wobei das Produkt als Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen. Das Filtrat wurde eingengt und auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Der entstehende Niederschlag wurde erneut abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Die vereinten Produktfraktionen wurden am Hochvakuum getrocknet und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Ausbeute: 5.85 g (68 %, bezogen auf Chlorodiphenylphosphin).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 72.79; H, 6.38; N, 3.31 %.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>2</sub>P: C, 73.64; H, 6.69; N, 3.57 %.

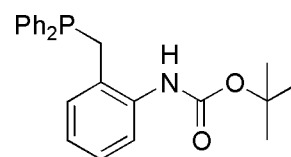
IR (KBr): 3370 (st), 3070 (w), 3065 (w), 2980 (m), 2940 (w),

1735 (st), 1580 (m), 1505 (st), 1475 (m), 1450 (st), 1350 (m), 1295 (m), 1225 (st), 1150 (st), 1040 (m), 1020 (m), 855 (m), 765 (m), 725 (w), 695 (m), 525 (m), 500 (w), 470 (w), 425 (w) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 1.42 (s, 9H, CH<sub>3</sub>,*Methyl*), 3.61 (s, 2H, CH<sub>2</sub>,*Methylen*), 7.00-7.50 ppm (m, 14H, CH<sub>aromatisch</sub>).

<sup>31</sup>P-<sup>{<sup>1</sup>H}</sup>-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): -18.36 ppm.

+ESI-MS: *m/z* 392.18 M + H<sup>1+</sup>, 414.16 M + Na<sup>1+</sup>.



### Entschützung von HL<sup>1</sup>Boc

HL<sup>1</sup>Boc (5.03 g, 12.8 mmol) wurde in 20 ml einer 1:1 Mischung aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Trifluoressigsäure gelöst und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde mit wässriger NaOH-Lösung neutralisiert. Die organische Phase wurde mit NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und am Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Das Produkt wurde als weißes Pulver erhalten, das unter Argon aufbewahrt wurde.

Ausbeute: 3.2 g (85 %, bezogen auf HL<sup>1</sup>Boc).

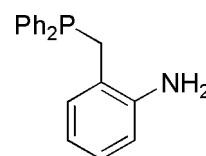
Elementaranalyse:

Gef.: C, 78.29 H, 5.95; N, 4.49 %.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>NP: C, 78.33; H, 6.23; N, 4.81 %.

IR (KBr): 3406 (m), 3330 (m), 3195 (m), 3025 (m), 2990 (m),

1685 (st), 1620 (st), 1454 (st), 1375 (st), 1265 (m), 1210 (st), 1130 (m), 1060 (w), 880 (m), 835 (m), 805 (m), 750 (st), 695 (st), 650 (m), 595 (w), 500 (m), 475 (m), 460 (w), 430 (w) cm<sup>-1</sup>.



$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , DMSO): 2.74 (s, 2H,  $\text{CH}_{2,\text{Methylen}}$ ), 6.51-7.71 ppm (m, 14H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ).

$^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): -22.49 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  292.12 M +  $\text{H}^{1+}$ .

### 3.4.2 $\text{H}_4\text{L}^2$

#### Synthese von $\text{H}_2\text{L}^2(\text{Boc})_2$

In einem ausgeheizten Kolben wurde *N*-Boc-geschütztes Toluidin (5.0 g, 24 mmol) in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Argonatmosphäre vorgelegt und auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurde innerhalb einer halben Stunde *tert*-Butyllithium (1.5 M in Pentan, 33 ml, 53 mmol) zugegeben. Nachdem sich die Reaktionsmischung langsam auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt hatte, wurde für 3 Stunden weitergerührt. Danach wurde die Reaktion wieder auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt, langsam Phenylphosphindichlorid (2.2 ml, 12 mmol) zugetropft und für weitere 4 Stunden gerührt. Während dieser Zeit erwärmte sich die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur.

Zu der erhaltenen Lösung wurden 50 ml einer gesättigten NaCl-Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend am Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Das Produkt wurde als blassgelber, öliges Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung entschützt.

Ausbeute: 4.7 g (75 %, bezogen auf Phenylphosphindichlorid).

Elementaranalyse:

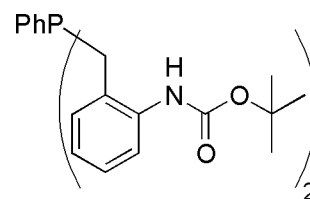
Gef.: C, 74.37 H, 6.13; N, 8.36 %.

Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P}$ : C, 74.98; H, 6.61; N, 8.74 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , DMSO): 1.40 (s, 9H,  $\text{CH}_3,\text{Methyl}$ ), 1.45 (s, 9H,  $\text{CH}_3,\text{Methyl}$ ), 2.17 (s, 2H,  $\text{CH}_2,\text{Methylen}$ ), 2.49 (s, 2H,  $\text{CH}_2,\text{Methylen}$ ), 6.37-7.54 ppm (m, 13H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ).

$^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): -22.39 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  521.3 M +  $\text{H}^{1+}$ , 543.2 M +  $\text{Na}^{1+}$ , 559.2 M +  $\text{K}^{1+}$ .



### Entschützung von $\text{H}_2\text{L}^2(\text{Boc})_2$

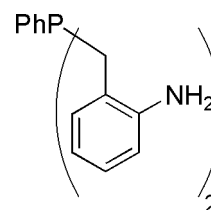
$\text{H}_2\text{L}^2(\text{Boc})_2$  (4.7 g, 9 mmol) wurde in 60 ml eines Gemisches aus Diethylether und Tetrahydrofuran (1:2) unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Dazu wurde ein Überschuss an *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat (5.0 g, 26 mmol) gegeben und für 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Dabei fiel das *p*-Toluolsulfonat von  $(\text{H}_6\text{L}^2)^{2+}$  aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und in 15 ml Methanol gelöst. Diese Lösung wurde mit einer methanolischen NaOH-Lösung neutralisiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde wieder in Diethylether/Tetrahydrofuran gelöst und mit insgesamt 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2 g (69 %, bezogen auf  $\text{H}_2\text{L}^2(\text{Boc})_2$ ).

IR (KBr): 3337 (m), 3220 (st), 3051 (m), 2955 (m), 1686 (st), 1624 (m), 1581 (m), 1492 (st), 1458 (st), 1434 (m), 1404 (m), 1311 (w), 1273 (w), 1199 (m), 1176 (m), 1157 (m), 1130 (m), 1068 (m), 1037 (w), 829 (w), 798 (w), 744 (st), 694 (m), 490 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): 3.07 (m, 4H,  $2 \cdot \text{CH}_2$ , *Methylen*), 4.01 (s, 4H,  $2 \cdot \text{NH}_2$ ), 6.35 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 6.65 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 6.87 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.36 - 7.60 ppm (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ).

$^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): -26.28 ppm.



### 3.4.3 $\text{HL}^{13, \text{Diethyl}}$

Zu einer Lösung von  $\text{H}_2\text{L}^1$  (582 mg, 2 mmol) und  $\text{Et}_2\text{NCSNCClPh}$  (516 mg, 2 mmol) in 12 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde in einer Argonatmosphäre bei  $0^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren eine Lösung von Triethylamin (280  $\mu\text{l}$ , 2 mmol) in 2 ml trockenem Tetrahydrofuran getropft. Nach 1 h wurde das Reaktionsgemisch auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt und für weitere 1.5 h

gerührt. Es wurde von dem entstandenen Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Filtrat am Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in Ethanol aufgenommen. Dabei bildete sich das Produkt als blassgelber Niederschlag, welcher abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 800 mg (78 %, bezogen auf H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 69.73; H, 5.86; N, 7.34; S, 5.38 %.

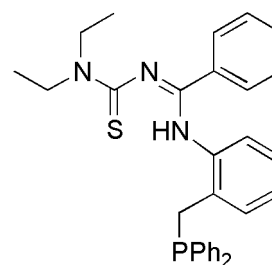
Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>SP: C, 73.06; H, 6.33; N, 8.24; S, 6.29 %.

IR (KBr): 3325 (w), 3182 (w), 3043 (w), 2977 (m), 2927 (m), 1612 (st), 1599 (st), 1570 (st), 1497 (st), 1423 (st), 1383 (st), 1307 (m), 1273 (st), 1230 (st), 1176 (w), 1138 (m), 1091 (m), 1072 (m), 925 (w), 902 (w), 871 (m), 825 (m), 767 (st), 740 (st), 694 (st), 505 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (δ, DMSO): 1.13 (t, 3H, CH<sub>3,Methyl</sub>, J = 6.9 Hz), 1.18 (t, 3H, CH<sub>3,Methyl</sub>, J = 7.1 Hz), 3.69 (q, 2H, CH<sub>2,Methylen</sub>, J = 6.9 Hz), 3.77 (s, 2H, PCH<sub>2,Methylen</sub>), 3.85 (q, 2H, CH<sub>2,Methylen</sub>, J = 7.1 Hz), 6.96-7.15 (m, 4H, CH<sub>aromatisch</sub>), 7.41-7.63 (m, 14H, CH<sub>aromatisch</sub>), 10.17 ppm (s, 1H, NH).

<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (δ, DMSO): -17.26 ppm.

+ESI-MS: m/z 508.20 M - H<sup>1+</sup>.



### 3.4.4 HL<sup>13,Morph</sup>

Zu einer Lösung von H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (582 mg, 2 mmol) und MorNCSNCCIPh (516 mg, 2 mmol) in 12 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde unter Argonatmosphäre bei 0 °C unter starkem Rühren eine Lösung von Triethylamin (280 µl, 2 mmol) in 2 ml trockenem Tetrahydrofuran getropft. Nach 1 h wurde das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt und für weitere 30 Minuten gerührt. Es wurde von entstandenem Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Filtrat am Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit Ethanol gewaschen. Dabei bildete sich das Produkt als nahezu farbloses Pulver.



Ausbeute: 900 mg (86 %, bezogen auf H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 68.89; H, 5.34; N, 7.53; S, 5.45 %.

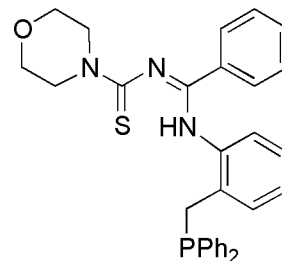
Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>SPO: C, 71.11; H, 5.77; N, 8.02; S, 6.12 %.

IR (KBr): 3337 (w), 3217 (w), 3051 (m), 2952 (m), 2850 (m), 1628 (st), 1577 (st), 1427 (st), 1223 (st), 1115 (st), 748 (st), 694 (st) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (δ, DMSO): 3.52 (t, 2H, CH<sub>2,Methylen</sub>, *J* = 4.4 Hz), 3.57 (t, 2H, CH<sub>2,Methylen</sub>, *J* = 4.4 Hz), 3.70 (s, 2H, PCH<sub>2,Methylen</sub>), 3.76 (t, 2H, CH<sub>2,Methylen</sub>, *J* = 4.4 Hz), 3.94 (t, 2H, CH<sub>2,Methylen</sub>, *J* = 4.4 Hz), 6.96-7.11 (m, 4H, CH<sub>aromatisch</sub>), 7.32-7.52 (m, 15H, CH<sub>aromatisch</sub>), 9.99 ppm (s, 1H, NH).

<sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (δ, DMSO): -16.85 ppm.

+ESI-MS: *m/z* 524.19 M + H<sup>1+</sup>, 546.18 M + Na<sup>1+</sup>, 563.17 M + K<sup>1+</sup>.



### 3.4.5 HL<sup>15</sup>

L<sup>14</sup>

H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (291 mg, 1 mmol) und 2-(Diphenylphosphino)benzaldehyd (290 mg, 1 mmol) wurden in 5 ml Ethanol suspendiert. Nach der Zugabe eines Tropfen Ameisensäure wurde für eine Stunde am Rückfluss erhitzt. Währenddessen färbte sich die Lösung gelb und es fiel ein gelber Niederschlag aus. Die Reaktion wurde unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend bei 4 °C für 24 Stunden aufbewahrt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert.

Ausbeute: 380 mg (67 %, bezogen auf H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 78.91 ; H, 3.63 ; N, 2.28 %.

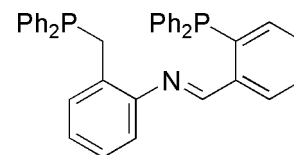
Ber. für C<sub>38</sub>H<sub>31</sub>NP<sub>2</sub>: C, 80.98; H, 5.54; N, 2.49; %.

IR (KBr): 3047 (st), 2896 (w), 1620 (st), 1585 (m), 1481 (m), 1431 (st), 1431 (vst), 1261 (m), 1195 (m), 1091 (st), 1068 (w), 1026 (m), 501 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.50 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , *Methylen*), 6.83- 7.43 (m, 28H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 8.65 ppm (d,  $\text{N}=\text{CH}$ ,  $J = 5.58$ ).

$^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -8.68, -12.99 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  564.20  $\text{M} + \text{H}^+$ .



### Reduktion von $\text{L}^{14}$

$\text{L}^{14}$  (300 mg, 0.53 mmol) wurde in 50 ml EtOH suspendiert. Dazu wurde  $\text{NaBH}_4$  (500 mg) gegeben und die Suspension solange unter Argon erhitzt, bis mittels  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR die vollständige Reduktion durch Verschwinden der Eduktsignale bei -8.68 und -12.99 ppm festgestellt wurde. Dann wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt und der Rückstand in einer gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung aufgenommen. Dazu wurden 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 2 ml Tetrahydrofuran zugegeben und die organische Phase wurde solange mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend am Hochvakuum bis zur Trockne eingengt.

Ausbeute: 210 mg (70 %, bezogen auf  $\text{L}^{14}$ ).

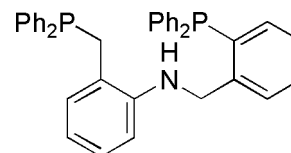
Elementaranalyse:

Gef.: C, 80.03; H, 5.54; N, 2.32; %.

Ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{NP}_2$ : C, 80.69; H, 5.88; N, 2.48; %.

IR (KBr): 3417 (m), 3047 (m), 2962 (m), 2900 (w), 2819 (w)

1581 (m), 1504 (st), 1431 (st), 1311 (m), 1261 (st), 1087 (st), 1068 (st), 1026 (st), 999 (m), 929 (w), 848 (m), 802 (m), 740 (st), 694 (st), 632 (m), 501 (st), 474 (m), 455 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .



$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.09 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.45 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.17-7.94 ppm (m, 28H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): -21.98, -19.66 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  566.22  $\text{M} + \text{H}^+$ .

### 3.4.6 HL<sup>17</sup>

L<sup>16</sup>

2-(Diphenylphosphino)anilin H<sub>2</sub>L<sup>1b</sup> (560 mg, 2 mmol) und 2-(Diphenylphosphino)benzaldehyd (580 mg, 2 mmol) wurden in 15 ml Ethanol suspendiert und nach Zugabe von 3 Tropfen Ameisensäure für 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Währenddessen verfärbte sich die Lösung gelb. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung soweit eingengt, bis sich ein Niederschlag bildete. Dann wurde die Reaktionsmischung für 24 Stunden bei 4 °C aufbewahrt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert.

Ausbeute: 654 mg (59 %, bezogen auf H<sub>2</sub>L<sup>1b</sup>).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 79.74 ; H, 3.39; N, 2.39 %.

Ber. für C<sub>37</sub>H<sub>29</sub>NP<sub>2</sub>: C, 80.86; H, 5.32; N, 2.55; %.

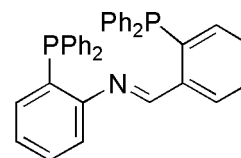
IR (KBr): 3051 (m), 2854 (w), 1620 (m), 1573 (w), 1558 (m),

1473 (m), 1431 (st), 1261 (w), 1188 (m), 1118 (m), 1091 (m), 740 (st), 694 (st), 543 (m), 501 (st)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.37-7.87 (m, 28H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 8.85 ppm (d, N=CH,  $J = 5.48$ ).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -13.80, -14.39 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  550.18  $\text{M} + \text{H}^+$ .



### Reduktion von L<sup>16</sup>

L<sup>16</sup> (300 mg, 0.55 mmol) wurde in 30 ml EtOH suspendiert und mit einem Überschuss NaBH<sub>4</sub> (500 mg) versetzt. Die Suspension wurde solange unter Argon erhitzt, bis mittels

$^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR die vollständige Reduktion durch Verschwinden der Eduktsignale bei -13.80 und -14.39 ppm festgestellt wurde. Dann wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt und der Rückstand in einer gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung aufgenommen. Nach der Zugabe von 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 2 ml Tetrahydrofuran wurde die organische Phase solange mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend am Hochvakuum bis zur Trockne eingengt.

Ausbeute: 220 mg (73 %, bezogen auf  $\text{L}^{16}$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 80.33 ; H, 4.97; N, 2.07 %.

Ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{NP}_2$ : C, 80.57; H, 5.66; N, 2.54; %.

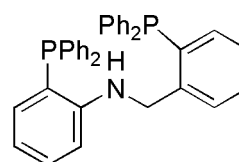
IR (KBr): 3213 (m), 3051 (m), 2962 (m), 1581 (m), 1500 (st),

1477 (st), 1435 (st), 1323 (m), 1261 (st), 1180 (m), 1095 (st), 1022 (m), 802 (st), 744 (st), 694 (st), 540 (m), 520 (w), 501 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.39 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.26 -7.58 ppm (m, 28H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ).

$^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -15.32, -21.12 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  550.18  $\text{M} + \text{H}^{1+}$ .



### 3.4.7 $\text{H}_2\text{L}^{12}$

**HL**<sup>12a</sup>

$\text{H}_2\text{L}^1$  (1.45 g, 5 mmol) und Salicylaldehyd (0.5 ml, 5 mmol) wurden unter Argonatmosphäre in 25 ml entgastem, trockenem Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 3 Tropfen Ameisensäure wurde für 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Währenddessen verfärbte sich die Lösung gelb und es fiel ein gelber Niederschlag aus. Die Reaktion wurde unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt und das Volumen um die Hälfte reduziert. Anschließend wurde die Reaktion für 24 Stunden bei  $4^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Der entstandene Niederschlag

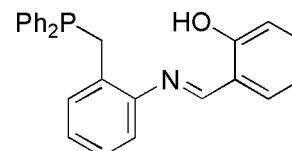
wurde abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.05 mg (53 %, bezogen auf  $\text{H}_2\text{L}^1$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 78.33; H, 5.33; N, 3.18 %.

Ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NOP}$ : C, 78.97; H, 5.61; N, 3.54 %.



IR (KBr): 3051 (w), 3012 (w), 2962 (w), 2869 (w), 1608 (st),

1562 (m), 1477 (m), 1450 (m), 1431 (m), 1280 (m), 1261 (m), 1207 (w), 1176 (m), 1095 (m), 1026 (m), 902 (w), 806 (m), 748 (st), 694 (st), 482 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): 3.64 (s, 2H,  $\text{CH}_{2,\text{Methylen}}$ ), 7.00-7.80 (m, 18H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 8.69 ppm(s, 1H,  $\text{N}=\text{CH}$ ).

$^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): -14.31 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  396.15  $\text{M} + \text{H}^{1+}$ , 418.13  $\text{M} + \text{Na}^{1+}$ .

### Reduktion von $\text{HL}^{12a}$

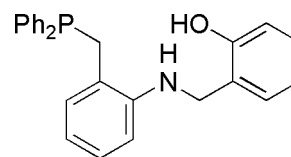
Eine Suspension aus  $\text{HL}^{12a}$  (500 mg, 1.26 mmol) und  $\text{NaBH}_4$  (500 mg) wurde in 30 ml EtOH unter Argon erhitzt, bis ein Farbumschlag von gelb zu farblos zu erkennen war und mittels  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR die Vollständigkeit der Reduktion durch Verschwinden des Signals von  $\text{HL}^{12a}$  bei -14.31 ppm festgestellt wurde. Dann wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt und der Rückstand in einer gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung aufgenommen. Nach Zugabe von 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 2 ml Tetrahydrofuran wurde die organische Phase solange mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend am Hochvakuum bis zur Trockne eingeengt.

Ausbeute: 370 mg (74 %, bezogen auf  $\text{HL}^{12a}$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 78.12; H, 5.49; N, 3.14 %.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>NOP: C, 78.57; H, 6.09; N, 3.52 %.



IR (KBr): 3317 (w), 3056 (w), 2959 (w), 2927 (w), 2868 (w),

600 (m), 1585 (m), 1503 (m), 1454 (st), 1435 (m), 1360 (w), 1311 (w), 1260 (m), 1160 (m), 1120 (st), 1096 (m), 1068 (w), 1026 (m), 819 (m), 740 (st), 718 (m), 691 (st), 601 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (δ, DMSO): 3.49 (s, 2H, PCH<sub>2</sub>, *Methylen*), 4.34 (d, 2H, N-CH<sub>2</sub>, *J* = 5.8 Hz), 5.83 (m, 1H, NH), 6.32-7.95 (m, 18H, CH<sub>aromatisch</sub>), 9.59 ppm (s, 1H, OH).

<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (δ, DMSO): -22.25 ppm.

+ESI-MS: *m/z* 398.17 M + H<sup>+</sup>.

### 3.4.8 H<sub>4</sub>L<sup>22</sup>

H<sub>4</sub>L<sup>2</sup> (320 mg, 1 mmol) wurde in 20 ml entgastem Toluol unter Schutzgas gelöst. Nach Zugabe von Salicylaldehyd (0.22 ml, 2 mmol) und 3 Tropfen Ameisensäure wurde für 4 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der gelben Lösung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Die Schiffsche Base wurde als gelbes Öl erhalten und ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt. Das Öl wurde in 10 ml Ethanol gelöst und nach der Zugabe von NaBH<sub>4</sub> (1.5 g) solange unter Argon am Rückfluss erhitzt, bis ein Farbumschlag von gelb zu farblos zu beobachten war. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt, der Rückstand in einer Mischung aus 10 ml Diethylether und 3 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend am Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Das Produkt wurde als luftempfindlicher, weißer Feststoff erhalten.

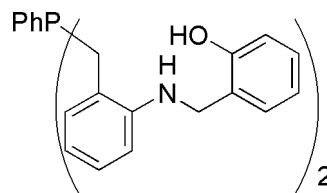
Ausbeute: 480 mg (90 %, bezogen auf H<sub>4</sub>L<sup>2</sup>).

IR (KBr): 3232 (m), 3120 (w), 2962 (m), 2862 (w), 1585 (st), 1508 (st), 1454 (st), 1361 (w), 1311 (m), 1261 (st), 1099 (st), 1026 (st), 802 (st), 748 (st), 694 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , DMSO): 3.59 (m, 4H,  $\text{PCH}_{2,\text{Methylen}}$ ), 4.25 (m, 4H,  $\text{NCH}_{2,\text{Methylen}}$ ), 5.51 (m, 2H, NH), 6.29-7.56 (m, 21H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 9.49 ppm (s, 2H, OH).

$^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\delta$ , DMSO): -27.76 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  533.24  $\text{M} + \text{H}^{\dagger+}$ .



### 3.4.9 $\text{H}_2\text{L}^3$

Zu einer Lösung von 2-(Diphenylphosphino)anilin  $\text{H}_2\text{L}^{1b}$  (2.0 g, 7.2 mmol) in 25 ml Tetrahydrofuran wurde Pyridin (1.8 ml, 21.6 mmol) und 2,6-Pyridindicarbonyldichlorid (736 mg, 3.6 mmol) gegeben. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde von dem entstandenen Pyridiniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel am Hochvakuum bis zur Trockne abgezogen. Der Rückstand wurde in wenig Dichlormethan gelöst und mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Anschließend wurde die Lösung eingengt und mit Hexan überschichtet. Bei  $-18^\circ$  wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Dieser wurde abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.8 g (73 %, bezogen auf 2,6-Pyridindicarbonyldichlorid).

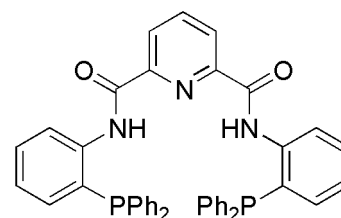
Elementaranalyse:

Gef.: C, 75.12; H, 4.63; N, 5.96 %.

Ber. für  $\text{C}_{43}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2$ : C, 75.32; H, 4.85; N, 6.13 %.

IR (KBr): 3337 (w), 3275 (w), 3058 (w), 1689 (st), 1574 (st), 1528 (st), 1490 (st), 1435 (st), 1308 (m), 1288 (w), 1068 (w), 775 (st), 698 (m), 675 (w), 505 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.95 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ) 7.15-7.25 (m, 22H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.46



(m, 2H, CH<sub>aromatisch</sub>), 7.96 (m, 1H, CH<sub>aromatisch</sub>), 8.15 (m, 2H, CH<sub>aromatisch</sub>), 8.25 (m, 2H, CH<sub>aromatisch</sub>), 10.58 ppm (s, 2H, NH).

<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): -19.13 ppm.

+ESI-MS: *m/z* 686.21 M + H<sup>1+</sup>.

## 3.5 Synthese der Komplexe

### 3.5.1 [ReOCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)]

a) H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (29 mg, 0.1 mmol) wurde in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und zu einer Lösung von (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>] (59 mg, 0.1 mmol) getropft. Die grüne Lösung wurde bei Raumtemperatur für 3 Stunden gerührt. Das Produkt fiel als grüner Feststoff aus und konnte abfiltriert und mit Diethylether gewaschen werden.

Ausbeute: 35 mg (58 %, bezogen auf (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>]).

b) H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (29 mg, 0.1 mmol) wurde in 3 ml CH<sub>3</sub>CN gelöst und zu einer Lösung von (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>] (59 mg, 0.1 mmol) in 3 ml CH<sub>3</sub>CN getropft. Anschließend wurde *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat (19 mg, 0.1 mmol) zugegeben. Die grüne Lösung wurde bei Raumtemperatur für 3 Stunden gerührt. Aus der Lösung kristallisierte das Produkt über Nacht in Form grüner Blöcke aus.

Ausbeute: 30 mg (50 %, bezogen auf (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>]).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 38.42; H, 2.87; N, 2.38 %.

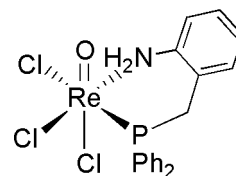
Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>NCl<sub>3</sub>OPRe: C, 38.04; H, 3.02; N, 2.33 %.

IR (KBr): 3224 (m), 3290 (m), 3124 (m), 2954 (w), 1581 (st),

1434 (st), 1485 (m), 1435 (st), 1161 (m), 1095 (m), 987 (st), 867 (m), 837 (m), 763 (m), 740 (st), 690 (st), 551 (w), 513 (m) cm<sup>-1</sup>.

+ESI-MS: *m/z* 528.03 M - Cl - HCl<sup>1+</sup>, 560.06 M - Cl - HCl + MeOH<sup>1+</sup>.

MS (EI): *m/z* 526.7 M - 2·HCl<sup>1+</sup>, 562.7 M - HCl<sup>1+</sup>.





### 3.5.2 [ReOCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)(OMe)]

H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (29 mg, 0.1 mmol) wurde in 3 ml MeOH suspendiert und zu einer Lösung von (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>] (59 mg, 0.1 mmol) in 3 ml MeOH getropft. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 3 Stunden gerührt. Das Produkt fiel als violetter Feststoff aus und wurde abfiltriert.

Ausbeute: 32 mg (54 %, bezogen auf (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>]).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 40.17 ; H, 3.39 ; N, 2.27 %.

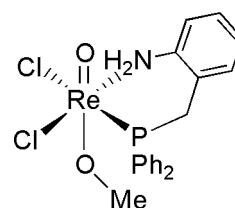
Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PR: C, 40.34; H, 3.55; N, 2.35 %.

IR (KBr): 3286 (w), 3217 (m), 3139 (w), 3043 (m), 2954 (m),

2904 (w), 2808 (w), 1589 (m), 1492 (m), 1435 (st), 1141 (st), 1099 (st), 929 (st), 779 (m),

756 (m), 694 (m), 513 (st) cm<sup>-1</sup>.

MS (EI): *m/z* 526.7 M-HCl-MeOH<sup>1+</sup>, 562.9 M-MeOH<sup>1+</sup>.



### 3.5.3 [{ReOCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)}<sub>2</sub>O]

[ReOCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)] (45 mg, 0.08 mmol) wurde durch leichtes Erwärmen in 15 ml Acetonitril gelöst. Nach 3 Wochen bildeten sich türkisfarbene Kristalle.

Ausbeute: 26 mg (55 %, bezogen auf [ReOCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)]).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 39.96 ; H, 2.93 ; N, 2.48 %.

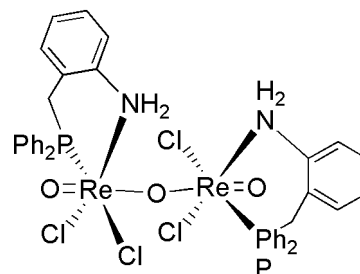
Ber. für C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>: C, 39.87; H, 3.17; N, 2.45 %.

IR (KBr): 3278 (w), 3182 (w), 3055 (m), 2904 (w), 1581

(m), 1492 (m), 1458 (m), 1435 (m), 1334 (w), 1157 (m),

1099 (m), 975 (m), 871 (m), 837 (m), 771 (m), 740 (m), 709 (st), 671 (st), 513 (st) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (δ, DMSO): 4.75 (m, 2H, CH<sub>2,Methylen</sub>), 4.96 (m, 2H, CH<sub>2,Methylen</sub>), 6.99-7.87 (m,



28H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 8.90 (m, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 9.24 ppm (m, 2H,  $\text{NH}_2$ ).

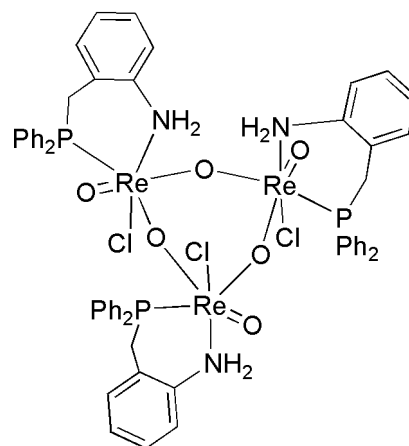
$^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): -0.35 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  1073.04  $\text{M} - \text{HCl} - \text{Cl}^{1+}$ , 1109.03  $\text{M} - \text{Cl}^{1+}$ .

### 3.5.4 $[\{\text{ReOCl}(\text{H}_2\text{L}^1)\}\text{O}]_3$

$(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  (59 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach der Zugabe von  $\text{H}_2\text{L}^1$  (30 mg, 0.1 mmol) und 3 Tropfen  $\text{NEt}_3$  wurde die dunkelrote Lösung für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 4 ml Pentan vorsichtig überschichtet. Das Produkt wurde in Form roter, sehr empfindlicher Kristalle erhalten. Das Produkt war ohne Lösungsmittel nicht stabil und zer setzte sich.

Ausbeute: ca. 33 mg (60 %, bezogen auf  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ ).



### 3.5.5 $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$

$\text{H}_2\text{L}^1$  (59 mg, 0.2 mmol) wurde in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und zu einer Lösung von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  (59 mg, 0.1 mmol) in 2 ml Dichlormethan getropft. Bei der Zugabe von 3 Tropfen  $\text{NEt}_3$  verfärbte sich die Lösung braun. Nach 3-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und mit Methanol überschichtet. Das Produkt wurde in Form gelber Kristalle erhalten, die mit Diethylether gewaschen wurden.

Ausbeute: 54 mg (62 %, bezogen auf  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 54.21 ; H, 3.68 ; N, 3.07 %.

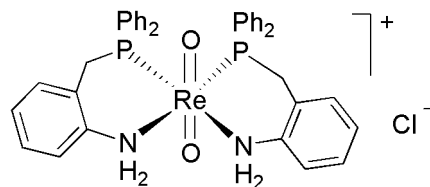
Ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Re}$ : C, 54.57; H, 4.34; N, 3.35 %.

IR (KBr): 3232 (w), 3055 (st), 2985 (st), 1701 (m), 1620 (m), 1585 (m), 1496 (st), 1434 (st), 1172 (m), 1099 (m), 806 (st), 752 (st), 690 (st), 517 (m), 482 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , DMSO): 3.15 (m, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 4.12 (m, 2H,  $\text{CH}_{2,\text{Methylen}}$ ), 4.27 (m, 2H,  $\text{CH}_{2,\text{Methylen}}$ ), 6.76-7.48 ppm (m, 28H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ).

$^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): 19.91 ppm.

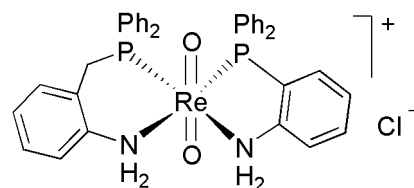
+ESI-MS:  $m/z$  801.18  $\text{M} - \text{Cl}^{1+}$ .



### 3.5.6 $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{L}^{1b})]\text{Cl}$

a)  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  (59 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{L}^1$  (30 mg, 0.1 mmol) und 3 Tropfen  $\text{NEt}_3$  wurde die dunkelrote Lösung für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 4 ml Pentan überschichtet. Nachdem sich an der Phasengrenzfläche rote Kristalle gebildet hatten (ca. nach 1 Tag), wurde 2-(Diphenylphosphino)anilin  $\text{H}_2\text{L}^{1b}$  (29 mg, 0.1 mmol) zugegeben. Die Lösung verfärbt sich von rot zu gelb. Innerhalb von 2 Tagen verschwanden auch die roten Kristalle und es bildeten sich 2 unterschiedliche Sorten gelber Kristalle, die als  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  und  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{L}^{1b})]\text{Cl}$  mit kokristallisiertem  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  charakterisiert werden konnten.

b)  $[\text{ReOCl}_3(\text{H}_2\text{L}^1)]$  (60 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und mit 3 Tropfen  $\text{NEt}_3$  und 2-(Diphenylphosphino)anilin  $\text{H}_2\text{L}^{1b}$  (29 mg, 0.1 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit *n*-Pentan zum Kristallisieren überschichtet. Die Verbindung entstand in Form gelber Kristalle mit kokristallisiertem  $[\text{ReO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$ .



Geschätzte Ausbeute: 5 mg (< 10 %, bezogen auf (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>]).

<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (δ, DMSO): -5.50, 0.27 ppm.

+ESI-MS: *m/z* 787.17 M - Cl<sup>+</sup> .

### 3.5.7 [TcO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]Cl

H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (59 mg, 0.2 mmol) wurde in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und zu einer Lösung von (NBu<sub>4</sub>)[TcOCl<sub>4</sub>] (50 mg, 0.1 mmol) in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Die Reaktionslösung wurde für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen fiel das Produkt als hellgelbes Pulver aus. Dieses wurde abfiltriert.

Ausbeute: 25 mg (33 %, bezogen auf (NBu<sub>4</sub>)[TcOCl<sub>4</sub>]).

Elementaranalyse:

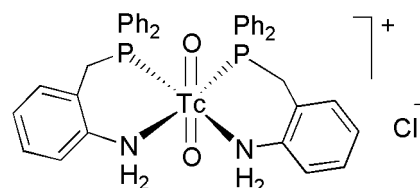
Gef.: Tc, 10.9 %.

Ber. für C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ClP<sub>2</sub>Tc · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Tc, 11.86 %.

IR (KBr): 3232 (m), 3051 (m), 2952 (w), 2916 (w), 1654 (m), 1577 (m), 1438 (m), 1261 (st), 1126 (st), 1084 (st), 802 (m), 748 (m), 694 (m), 520 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 4.27 (m, 4H, CH<sub>2</sub>,*Methylen*), 6.27 - 7.78 ppm (m, 28H, CH<sub>aromatisch</sub>).

<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 44.88 ppm.



### 3.5.8 [ReNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)]

[ReNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (80 mg, 0.1 mmol) und H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (59 mg, 0.2 mmol) wurden in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und für 2.5 Stunden am Rückfluss erhitzt. Während dieser Zeit wurde eine gelbe Lösung erhalten. Die Lösung wurde auf die Hälfte ihres Volumens eingengt. Durch weiteres langsames Verdampfen des Lösungsmittels bildeten sich gelbe Kristalle des Produkts [ReNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)].

Ausbeute: 49 mg (57 %, bezogen auf [ReNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 53.42 ; H, 2.64 ; N, 3.42 %.

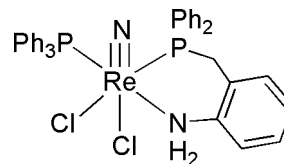
Ber. für  $C_{37}H_{33}N_2Cl_2P_2Re$ : C, 53.88; H, 4.03; N, 3.40 %.

IR (KBr): 3109 (m), 3051 (st), 2901 (w), 1616 (m), 1585 (st), 1435 (st), 1150 (st), 1096 (m), 1061 (m), 740 (st), 691 (st)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 3.56 (m, 1H,  $PCH_{2,Methylen}$ ), 4.41 (m, 1H,  $PCH_{2,Methylen}$ ), 6.58-7.52 ppm (m, 29H,  $CH_{aromatisch}$ ).

$^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 21.02, 29.28 ppm.

FAB-MS:  $m/z$  789.3  $M - Cl^{1-}$  (40 %).



### 3.5.9 $[ReNCl(H_2L^1)_2]Cl$

$[ReNCl_2(PPh_3)_2]$  (80 mg, 0.1 mmol) und  $H_2L^1$  (59 mg, 0.2 mmol) wurden in 3 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert. Nach der Zugabe von 3 Tropfen  $NEt_3$  wurde am Rückfluss erhitzt, bis aus der entstandenen, rotbraunen Lösung ein gelber Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Methanol erhalten.

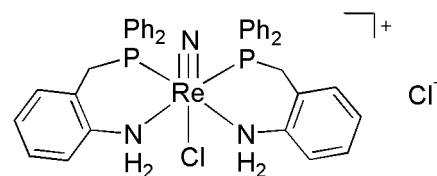
Ausbeute: 50 mg (53 %, bezogen auf  $[ReNCl_2(PPh_3)_2]$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 53.27 ; H, 4.08 ; N, 4.64 %.

Ber. für  $C_{38}H_{36}N_3Cl_2P_2Re$ : C, 53.46; H, 4.25; N, 4.92 %.

IR (KBr): 3244 (w), 3165 (w), 3051 (st), 2943 (m), 2835 (m), 2773 (m), 1612 (m), 1589 (st), 1497 (st), 1458 (st), 1434 (st), 1207 (w), 1165 (m), 1130 (m), 1099 (st), 1056 (m), 999 (w), 867 (m), 837 (m), 740 (st), 694 (st), 570 (m), 516(m), 482 (st), 447 (st)  $cm^{-1}$ .



$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.86 (m, 4H,  $\text{CH}_{2,\text{Methylen}}$ ), 6.57 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ) 6.72 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 6.85 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.00-7.26 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.42 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 8.14 (m, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 11.53 ppm (m, 2H,  $\text{NH}_2$ ).

$^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 33.41 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  782.19  $\text{M-2 Cl H}^+$ .

### 3.5.10 $[\text{TcNCl}(\text{HL}^1)_2]\text{Cl}$

$[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (70 mg, 0.1 mmol) und  $\text{H}_2\text{L}^1$  (59 mg, 0.2 mmol) wurden in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert. Nach der Zugabe von 3 Tropfen  $\text{NEt}_3$  wurde am Rückfluss erhitzt, bis aus der entstandenen, rotbraunen Lösung ein gelber Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen.

Ausbeute: 37 mg (48 %, bezogen auf  $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: Tc, 12.9 %.

Ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Tc}$ : Tc, 12.9 %.

IR (KBr): 3244 (w), 3174 (w), 3105 (m), 3051 (st),

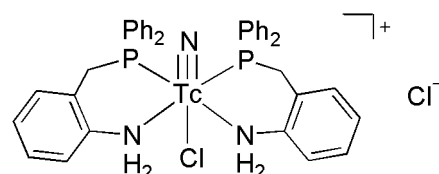
2943 (m), 2901 (m), 1612 (m), 1593 (m), 1497 (st),

1458 (m), 1435 (st), 1167 (w), 1095 (st), 1041 (m), 871 (m), 833 (m), 740 (st), 690 (st),

513 (st), 482 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.86 (m, 4H,  $\text{CH}_{2,\text{Methylen}}$ ), 6.57 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 6.72 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 6.85 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.00-7.26 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.42 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 8.14 (m, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 11.53 ppm (m, 2H,  $\text{NH}_2$ ).

$^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 54.44 ppm.



### 3.5.11 $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}_2$

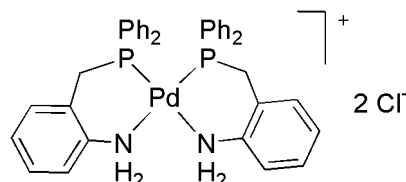
$[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (24 mg, 0.1 mmol) wurde in 10 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst. Dazu wurde  $\text{H}_2\text{L}^1$  (60 mg, 0.2 mmol) als Feststoff gegeben. Zu der hellgelben Suspension wurden 3 Tropfen

NEt<sub>3</sub> getropft, wodurch sich die Suspension orange-rot verfärbte. Diese wurde für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert. Ausbeute: 62 mg (81 %, bezogen auf [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 59.18; H, 2.85 ; N, 3.38 %.

Ber. für C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd: C, 60.06; H, 4.77; N, 3.69 %.



IR (KBr): 3406 (m), 3047 (st), 2954 (m), 2900 (m), 1616 (st), 1589 (st), 1492 (st), 1458 (st), 1435 (st), 1315 (w), 1103 (st), 875 (m), 840 (m), 744 (st), 690 (st), 551 (w), 516 (st), 486 (st), 455 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (δ, DMSO): 3.94 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>, *Methylen*), 6.49 (m, 2H, CH<sub>aromatisch</sub>), 6.72 (m, 2H, CH<sub>aromatisch</sub>), 7.16 (m, 10H, CH<sub>aromatisch</sub>), 7.27-7.38 (m, 13H, CH<sub>aromatisch</sub>), 7.70 (m, 2H, NH<sub>2</sub>), 8.59 ppm (m, 2H, NH<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (δ, DMSO): 64.21 ppm.

+ESI-MS: *m/z* 687.13 M - H<sup>1+</sup>.

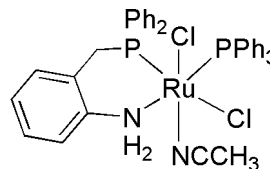
### 3.5.12 [RuCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (100 mg, 0.1 mmol) wurde unter Argonatmosphäre in 20 ml entgastem Acetonitril vorgelegt. Dazu wurde H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (29 mg, 0.1 mmol) in kleinen Portionen über einen Zeitraum von 15 Minuten gegeben und für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung verfärbte sich mit der Zeit von rot-braun nach gelb. Nach dem Einengen des Lösungsmittel auf die Hälfte seines Volumens fiel ein gelber Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Das Produkt ist nur unter Argonatmosphäre stabil. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethanolösung des gelben Pulvers unter Schutzgas erhalten.

Ausbeute: 37 mg (48 %, bezogen auf [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]).

IR (KBr): 3350 (w), 3102 (w), 3051 (st), 2908 (w), 2268 (w), 1577 (m), 1481 (m), 1435 (st), 1191 (m), 1153 (w), 1091 (st), 1064 (w), 1026 (m), 871 (m), 841 (w), 740 (st), 698 (st), 528 (st), 517 (st), 498 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .



$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.94 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 3.19 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.61 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 6.30 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 6.59 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 6.93 - 7.14 (m, 16H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.23 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.54 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.80 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ).

$^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 47.39 (d,  $J = 26.4$  Hz), 60.55 (d,  $J = 26.4$  Hz) ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  654.10  $\text{M} - \text{Cl} - \text{HCl} - \text{CH}_3\text{CN}^{1+}$ , 690.08  $\text{M} - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{CN}^{1+}$ , 731.11  $\text{M} - \text{Cl}^{1+}$ .

### 3.5.13 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^1)]_2$

Zu einer Lösung von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (100 mg, 0.1 mmol) in 20 ml entgastem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde portionsweise fester  $\text{H}_2\text{L}^1$  (30 mg, 0.11 mmol) zugegeben. Die Lösung verfärbte sich von orange-braun nach braun. Es wurde 4 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit fiel das Produkt als pink-farbener Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig Diethylether gewaschen.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden unter Inertbedingungen durch Übersichten einer Chloroformlösung von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  mit einer Lösung von  $\text{H}_2\text{L}^1$  in Diethylether erhalten.

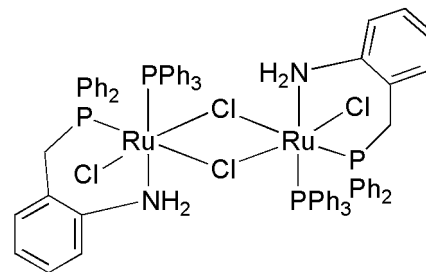
Ausbeute: 43 mg (59 %, bezogen auf  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 59.87; H, 2.92; N, 1.77 %.

Ber. für  $\text{C}_{74}\text{H}_{66}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_4\text{Ru}_2$ : C, 61.25; H, 4.58; N, 1.93 %.

IR (KBr): 3317 (w), 3224 (w), 3051 (st), 2958 (w), 2916 (w),





1562 (m), 1481 (m), 1434 (st), 1188 (w), 1157 (w), 1087 (m), 1034 (m), 871 (m), 841 (m), 744 (st), 694 (st), 524 (st), 501 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5.14 $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]$

$\text{H}_2\text{L}^1$  (60 mg, 0.2 mmol) wurde in 10 ml entgastem Dichlormethan unter Argonatmosphäre vorgelegt. Zu der farblosen Lösung wurde  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (100 mg, 0.1 mmol) gegeben. Innerhalb weniger Minuten verfärbte sich die Lösung rot. Die Reaktion wurde für vier Stunden am Rückfluss erhitzt. Dabei bildete sich ein blassgelber Feststoff, der unter Inertbedingungen abfiltriert wurde.

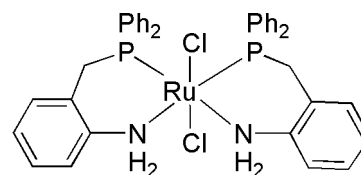
Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]$  wurden durch Übersichten einer Chloroformlösung von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (100 mg, 0.1 mmol) mit einer Diethyletherlösung  $\text{H}_2\text{L}^1$  (60 mg, 0.2 mmol) unter Inertbedingungen erhalten. Die zunächst gebildeten roten Kristalle gingen im Verlauf mehrerer Wochen wieder in Lösung und es bildeten sich gelbe Kristalle des Produkts.

Ausbeute: 35 mg (46 %, bezogen auf  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 59.97; H, 3.76; N, 3.34 %.

Ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$ : C, 60.48; H, 4.81; N, 3.71 %.



IR (KBr): 3283 (m), 3232 (w), 3133 (w), 3056 (w), 2946 (w), 2905 (w), 1613 (w), 1574 (m), 1496 (m), 1456 (m), 1433 (m), 1309 (w), 1262 (w), 1243 (m), 1220 (w), 1187 (w), 1091 (st), 1073 (m), 1048 (m), 1027 (st), 921 (w), 865 (m), 830 (st), 756 (st), 745 (m), 736 (st), 691 (st), 616 (m), 595 (st), 562 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , DMSO): 3.78 (m, 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 6.68 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 6.85 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 6.90-7.12 ppm (m, 16H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): 64.17 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  719.97  $\text{M} - \text{Cl}^{1+}$ , 797.11  $\text{M} - \text{Cl} + \text{DMSO}^{1+}$ .

### 3.5.15 [RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)]

[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>] (50 mg, 0.1 mmol) wurde in 10 ml entgastem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (30 mg, 0.11 mmol) wurde zugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis das blassgelbe Produkt ausfiel.

Für die Kristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden erhalten, indem [RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>] (50 mg, 0.1 mmol) in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit einer Lösung von H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (30 mg, 0.11 mmol) in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> überschichtet wurde. An der Phasengrenze bildeten sich durch langsame Diffusion Kristalle.

Ausbeute: 34 mg (48 %, bezogen auf [RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>]).

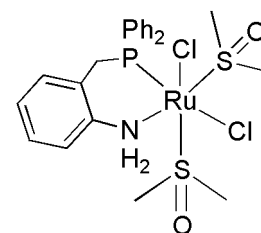
Elementaranalyse:

Gef.: C, 44.21; H, 3.51; N, 2.20; S, 10.75 %.

Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>Ru: C, 44.59; H, 4.88; N, 2.26; S, 10.35 %.

IR (KBr) : 3240 (m), 3190 (m), 3109 (st), 3058 (m), 3004

(m), 2916 (w), 1608 (m), 1581 (m), 1496 (m), 1458 (m), 1434 (st), 1404 (m), 1307 (w), 1137 (m), 1114 (st), 1087 (st), 1022 (m), 968 (m), 910 (m), 871 (m), 837 (m), 767 (st), 744 (m), 698 (st), 516 (st), 428 (m) cm<sup>-1</sup>.



### 3.5.16 [ReCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>)]

(NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>] (59 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 ml Acetonitril vorgelegt. Nach der Zugabe von H<sub>4</sub>L<sup>2</sup> (32 mg, 0.1 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäurehydrat (19 mg, 0.1 mmol) wurde die Lösung für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die grüne Lösung wurde mit Toluol zum Kristallisieren überschichtet. Das Produkt wurde in Form grüner Kristalle erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 36 mg (59 %, bezogen auf (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>]).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 40.32 ; H, 3.26 ; N, 4.41 %.

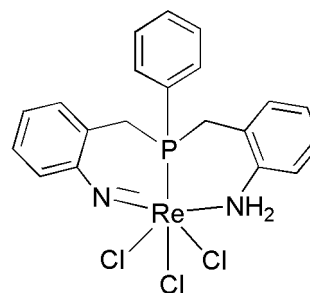
Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>PRe: C, 39.32; H, 3.13; N, 4.59 %.

IR (KBr): 3220 (m), 3201 (m), 3117 (st), 3059 (m), 2927 (m), 2881 (w), 1596 (st), 1496 (m), 1458 (m), 1435 (m), 1168 (st), 1103 (m), 1006 (w), 883 (w), 867 (w), 794 (w), 752 (st), 686 (m), 613 (m), 466 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (δ, DMSO): 3.07 (m, 2H, PCH<sub>2,Methylen</sub>), 3.88 (m, 2H, PCH<sub>2,Methylen</sub>), 6.60 - 7.65 (m, 13H, CH<sub>aromatisch</sub>), 11.34 ppm (m, 2H, NH<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (δ, DMSO): -10.06 ppm.

+ESI-MS: *m/z* 632.98 M + Na<sup>1+</sup>.



### 3.5.17 [ReOCl<sub>2</sub>(L<sup>13,Diethyl</sup>)]

Zu einer Lösung von (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>] (59 mg, 0.1 mmol) in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde eine Lösung von HL<sup>13,Diethyl</sup> (51 mg, 0.1 mmol) in 2 ml Dichlormethan getropft. Die Lösung verfärbte sich sofort grün. Nach 2 Stunden Rühren wurde Aceton zum Kristallisieren zu der Lösung gegeben. Das Produkt kristallisierte in Form grüner Blöcke aus.

Ausbeute: 45 mg (58 %, bezogen auf (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>]).

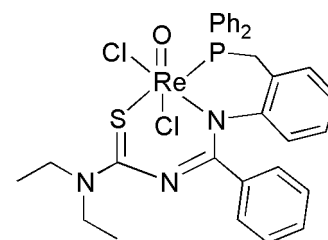
Elementaranalyse:

Gef.: C, 46.52 ; H, 2.88 ; N, 5.16 ; S, 4.48 %.

Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>OPRe: C, 47.63; H, 4.00; N, 5.38; S, 4.10 %.

IR (KBr): 3055 (w), 2974 (w), 2931 (w), 2866 (w), 1523 (st), 1481 (st), 1434 (st), 1354 (st), 1319 (w), 1253 (w), 1226 (m), 1191 (w), 1172 (w), 1137 (w), 1083 (m), 968 (st), 914 (w), 837 (m), 767 (m), 752 (m), 686 (st), 513 (st), 478 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 1.38 (m, 6H, 2·CH<sub>3</sub>), 3.58 (m, 1H, NCH<sub>2,Methylen</sub>), 3.81 (m, 1H,



NCH<sub>2,Methylen</sub>), 4.28 (m, 2H, PCH<sub>2,Methylen</sub>), 4.49 (m, 1H, NCH<sub>2,Methylen</sub>), 4.99 (m, 1H, NCH<sub>2,Methylen</sub>), 6.59 - 7.62 ppm (m, 34H, CH<sub>aromatisch</sub>).

<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 5.74 ppm.

+ESI-MS: *m/z* 742.17 M - 2 Cl + OMe<sup>1+</sup>.

### 3.5.18 [ReOCl<sub>2</sub>(L<sup>13,Morph</sup>)]

Zu einer Lösung von (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>] (59 mg, 0.1 mmol) in 4 ml Methanol wurde HL<sup>13,Morph</sup> (52 mg, 0.1 mmol) gegeben. Die tiefgrüne Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis das Produkt als grüner Niederschlag ausfiel.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Aceton erhalten.

Ausbeute: 45 mg (58 %, bezogen auf (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>]).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 46.52 ; H, 2.88 ; N, 5.16 ; S, 4.48 %.

Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>OPRe: C, 47.63; H, 4.00; N, 5.38; S, 4.10 %.

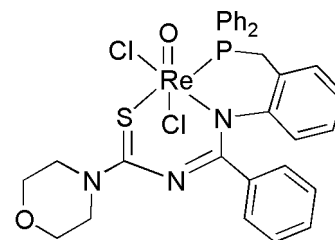
IR (KBr): 3051 (w), 2058 (w), 2904 (w), 2858 (w), 1512

(st), 1477 (st), 1435 (st), 1354 (m), 1307 (w), 1261 (m), 1222 (m), 1776 (w), 1026 (m), 972 (st), 829 (m), 775 (w), 740 (w), 690 (m), 509 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (δ, DMSO): 3.80 (m, 4H, 2·CH<sub>2,Methylen</sub>), 4.21 (m, 1H, CH<sub>2,Methylen</sub>), 4.39 (m, 3H, PCH<sub>2,Methylen</sub>, CH<sub>2,Methylen</sub>), 4.75 (m, 1H, CH<sub>2,Methylen</sub>), 5.20 (m, 1H, CH<sub>2,Methylen</sub>), 6.53 (m, 1H, CH<sub>aromatisch</sub>), 6.69 (m, 19, CH<sub>aromatisch</sub>), 6.86 (m, 1H, CH<sub>aromatisch</sub>), 7.23 - 7.99 ppm (m, 16H, CH<sub>aromatisch</sub>).

<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 7.07 ppm.

+ESI-MS: *m/z* 756.14 M - 2 Cl + OMe<sup>1+</sup>.



### 3.5.19 [ReN(L<sup>13,Diethyl</sup>)(PPh<sub>3</sub>)(OReO<sub>3</sub>)]

Zu einer Suspension von [ReNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (80 mg, 0.1 mmol) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde HL<sup>13,Diethyl</sup> (51 mg, 0.1 mmol) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Die Suspension wurde für eine Stunde bei 30 °C gerührt. Dann wurden 3 Tropfen NEt<sub>3</sub> zugegeben und für 2 weitere Stunden gerührt. Der Feststoff ging währenddessen vollständig in Lösung, wobei diese sich orange-braun färbte. Die Lösung wurde mit MeOH zum Kristallisieren überschichtet. Es bildeten sich orange-braune Kristalle.

Ausbeute: 35 mg (57 %, bezogen auf [ReNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 47.33 ; H, 3.30 ; N, 4.11 ; S, 2.93 %.

Ber. für C<sub>49</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Re: C, 48.18; H, 3.79; N, 4.59;

S, 2.63 %.

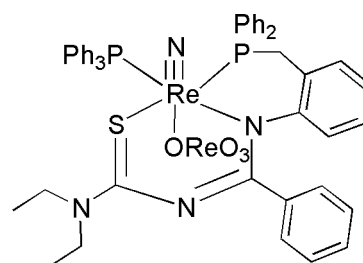
IR (KBr): 3051 (m), 2974 (w), 2927 (w), 2869 (w),

1496 (m), 1473 (st), 1427 (st), 1377 (w), 1350 (m), 1311 (w), 1253 (m) 1230 (m), 1188 (w), 1161 (w), 1095 (m), 1072 (m), 1026 (w), 999 (w), 921 (st), 860 (st), 740 (st), 694 (st), 528 (m), 497 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 1.34 (m, 6H, 2·CH<sub>3</sub>), 3.59 (m, 1H, NCH<sub>2,Methylen</sub>), 3.80 (m, 1H, NCH<sub>2,Methylen</sub>), 4.28 (m, 2H, PCH<sub>2,Methylen</sub>), 4.51 (m, 1H, NCH<sub>2,Methylen</sub>), 4.98 (m, 1H, NCH<sub>2,Methylen</sub>), 6.43 - 7.94 ppm (m, 19H, CH<sub>aromatisch</sub>).

<sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 21.60, 46.01 ppm.

+ESI-MS: *m/z* 971.25 M - ReO<sub>4</sub><sup>1+</sup>, 1221.19 M + H<sup>1+</sup>, 1243.19 M + Na<sup>1+</sup>.



### 3.5.20 [PdCl(L<sup>13,Morph</sup>)]

Zu einer Lösung von [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (70 mg, 0.1 mmol) in 10 ml CHCl<sub>3</sub> wurde HL<sup>13,Morph</sup> (51 mg, 0.1 mmol) gegeben. Die gelbe Lösung verfärbte sich bei der Zugabe von 3 Tropfen Triethylamin nach orange-rot. Nach 4 Stunden Rühren bei Raumtemperatur war die Lösung wieder gelb und wurde zum Kristallisieren mit Methanol überschichtet. Das

Produkt wurde in Form gelber Kristalle erhalten.

Ausbeute: 39 mg (57 %, bezogen auf  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 56.45; H, 4.32; N, 6.76; S, 4.99 %.

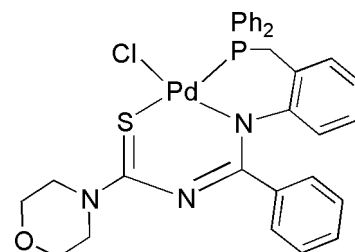
Ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{ClN}_3\text{OPPd}$ : C, 56.03; H, 4.40; N, 6.32; S, 4.83 %.

IR (KBr): 3051 (w), 2957 (w), 2924 (w), 2847 (w), 1477 (st), 1435 (st), 1346 (m), 1265 (m), 1223(m), 1107 (m), 1026 (m), 945 (w), 844 (w), 771 (w), 748 (w), 686 (w), 520 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): 3.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ,Methylen), 3.72 (m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ,Methylen), 3.88 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ,Methylen), 4.02 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ,Methylen), 4.15 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ,Methylen), 6.41 - 8.23 ppm (m, 19H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ).

$^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): 63.40 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  628.78 M -  $\text{Cl}^{1+}$ , 664.06 M +  $\text{H}^{1+}$ , 688.03 M +  $\text{Na}^{1+}$ .



### 3.5.21 $[\text{PdCl}(\text{L}^{15})]$

$[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (70 mg, 0.1 mmol) wurde in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert. Dazu wurde  $\text{HL}^{15}$  (57 mg, 0.1 mmol) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Nach der Zugabe von 3 Tropfen  $\text{NEt}_3$  verfärbte sich die Suspension von gelb nach rosa-rot. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und vom unlöslichen Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Toluol überschichtet. Das Produkt wurde in Form pink-farbener Kristalle erhalten.

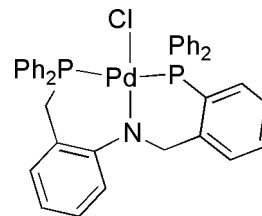
Ausbeute: 34 mg (48 %, bezogen auf  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 64.32; H, 4.25; N, 1.77 %.

Ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{ClNP}_2\text{Pd}$ : C, 64.60; H, 4.57; N, 1.98 %.

IR (KBr): 3043 (w), 296 (m), 2869 (w), 1581 (w), 1469 (m), 1435 (m), 1261 (st), 1095 (st), 1218 (w), 1188 (w), 1095 (st), 1026 (st), 802 (st), 744 (st), 690 (st), 505 (m), 455 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.23 (dd, 2H,  $\text{PCH}_2$ ,  $J = 9.76, 3.88$  Hz), 4.21 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.45-7.79 ppm (m, 28H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ).  
 $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 75.95 (d,  $J = 452.92$  Hz), 6.73 (d,  $J = 452.92$  Hz) ppm.



+ESI-MS:  $m/z$  670.11  $\text{M} - \text{Cl}^{1+}$ , 706.08  $\text{M} + \text{H}^{1+}$ .

### 3.5.22 $[\text{PdCl}(\text{L}^{17})]$

$[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (70 mg, 0.1 mmol) wurde in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  suspendiert. Dazu wurde  $\text{HL}^{17}$  (56 mg, 0.1 mmol) in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  gegeben. Nach der Zugabe von 3 Tropfen  $\text{NEt}_3$  verfärbte sich die Suspension von gelb nach weinrot. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und vom unlöslichen Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Toluol überschichtet. Das Produkt wurde in Form roter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 38 mg (55 %, bezogen auf  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 64.80; H, 2.28; N, 2.11 %.

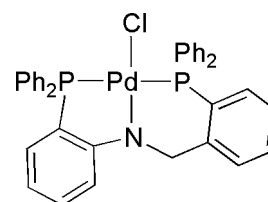
Ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{ClNP}_2\text{Pd}$ : C, 64.18; H, 4.37; N, 2.02 %.

IR (KBr): 3047 (m), 2916 (w), 2846 (w), 1577 (m), 1477

(m), 1450 (st), 1435 (st), 1323 (m), 1265 (m), 1215 (m), 1184 (w), 1165 (w), 1122 (st), 1060 (m), 1045 (m), 1026 (w), 999 (w), 817 (w), 748 (st), 721 (st), 694 (st), 644 (m), 559 (st), 532 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.27 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.19-7.76 ppm (m, 28H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 42.45 (d,  $J = 445.28$  Hz), 5.68 (d,  $J = 445.28$  Hz) ppm.



+ESI-MS:  $m/z$  656.09 M - Cl<sup>1+</sup>, 694.06 M + H<sup>1+</sup>.

### 3.5.23 [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(HL<sup>15</sup>)]

[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (100 mg, 0.1 mmol) wurde in 7 ml entgastem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Dazu wurde HL<sup>15</sup> (59 mg, 0.1 mmol) in kleinen Portionen über eine halbe Stunde verteilt gegeben. Die rotbraune Farbe der Lösung veränderte sich nur minimal, während eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach weiteren 3 Stunden Rühren unter Rückfluss war die Lösung dunkelrot und es bildete sich ein Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde auf 1 ml eingengt. Das Produkt wurde mit 40 ml entgastem Diethylether ausgefällt. Der altrosa farbene Niederschlag wurde mit Diethylether und Hexan gewaschen.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(HL<sup>15</sup>)] erhalten.

Ausbeute: 63 mg (63 %, bezogen auf [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]).

Elementaranalyse:

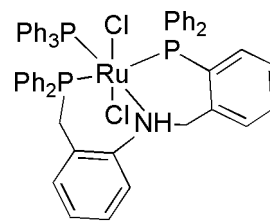
Gef.: C, 65.04; H, 3.31; N, 1.32 %.

Ber. für C<sub>56</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>NP<sub>3</sub>Ru: C, 67.26; H, 4.83; N, 1.40 %.

IR (KBr): 3209 (w), 3051 (st), 2966 (w), 2877 (w), 1481 (st), 1434 (st), 1188 (m), 1087 (m), 937 (m), 867 (m), 844 (w), 744 (st), 698 (vst), 516 (st) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 4.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.59 (m, 1H, CH<sub>aromatisch</sub>), 5.87 (m, 1H, CH<sub>aromatisch</sub>), 6.12 (m, 1H, CH<sub>aromatisch</sub>), 6.23 (m, 1H, CH<sub>aromatisch</sub>), 6.31 - 6.49 (m, 7H, CH<sub>aromatisch</sub>), 6.73 - 7.64 (m, 32H, CH<sub>aromatisch</sub>), 7.93 ppm. (m, 1H, NH).

<sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 15.27 (dd, J = 316.77, 31.06 Hz), 30.67 (dd, J = 316.77, 31.06 Hz), 33.165 ppm. (dd, J = 31.06, 31.06 Hz)





### 3.5.24 [ReOCl<sub>2</sub>(HL<sup>12</sup>)]

Zu einer Lösung von (NBu<sub>4</sub>)[ReOCl<sub>4</sub>] (59 mg, 0.1 mmol) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde eine Lösung von H<sub>2</sub>L<sup>12</sup> (40 mg, 0.1 mmol) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Die grüne Lösung wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und zum Kristallisieren in einem Reagenzglas mit Methanol überschichtet. Das Produkt wurde in Form von Kristallen erhalten, die mit Diethylether gewaschen wurden.

Ausbeute: 38 mg (57 %, bezogen auf (NBu<sub>4</sub>) [ReOCl<sub>4</sub>]).

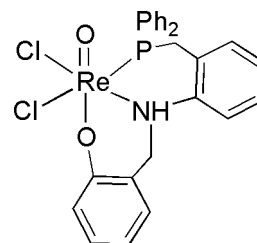
Elementaranalyse:

Gef.: C, 53.11 ; H, 1.71 ; N, 1.92 %.

Ber. für C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>5</sub>Re: C, 53.10; H, 3.90; N, 1.94 %.

IR (KBr): 3132 (st), 3047 (w), 2958 (m), 2920 (m), 2877 (w), 1597 (m), 1485 (st), 1450 (st), 1435 (st), 1404 (m), 1261 (st), 1103 (m),

972 (st), 887 (m), 825 (m), 791 (m), 763 (st), 736 (m), 694 (m), 632 (m), 513 (m), 459 (m) cm<sup>-1</sup>.



### 3.5.25 [ReO(L<sup>12</sup>)(malt)]

[ReOCl<sub>2</sub>(HL<sup>12</sup>)] (56 mg, 0.08 mmol) wurde in 3 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu wurde eine Lösung von Maltol (11 mg, 0.09 mmol) in 3 ml Dichlormethan und 3 Tropfen Triethylamin gegeben. Die Lösung verfärbte sich rot und wurde für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zum Kristallisieren wurde die Lösung mit Methanol überschichtet. Das Produkt kristallisierte in Form roter Blöcke.

Ausbeute: 47 mg (81 %, bezogen auf [ReOCl<sub>2</sub>(HL<sup>12</sup>)]).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 46.19 ; H, 1.15 ; N, 2.07 %.

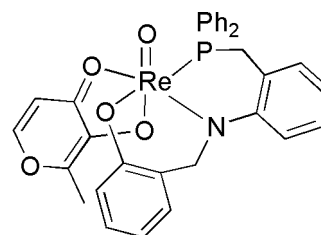
Ber. für  $C_{26}H_{23}NCl_2O_2P_2Re$ : C, 46.64; H, 3.46; N, 2.09 %.

IR (KBr): 3062 (m), 2985 (w), 2939 (w), 2800 (w), 1612 (m), 1585 (st), 1516 (m), 1481 (st), 1454 (m), 1435 (m), 1265 (st), 1246 (st), 1199 (st), 1099 (m), 1037 (w), 1010 (m), 987 (w), 941 (st), 894 (m), 879 (w), 852 (w), 763 (m), 690 (m), 628 (m), 609 (m), 517 (m), 486 (w)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 1.72 (s, 3H,  $CH_3$ ), 3.84 (m, 1H,  $PCH_{2,Methylen}$ ), 4.16 (m, 1H,  $PCH_{2,Methylen}$ ), 5.17 (d, 1H,  $NCH_{2,Methylen}$ ,  $J = 13.30$  Hz), 5.38 (d, 1H,  $NCH_{2,Methylen}$ ,  $J = 13.30$  Hz), 6.44 (d, 1H, OCH,  $J = 5.28$  Hz), 7.00 - 7.45 ppm (m, 19H,  $CH_{aromatisch}$ ,  $CH_{malt}$ ).

$^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 24.60 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  723.12  $M^{1+}$ , 746.11  $M + Na^{1+}$ , 762.08  $M + K^{1+}$ .

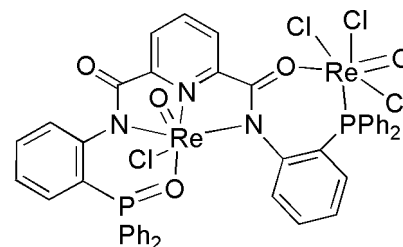


### 3.5.26 $[ReOCl\{\mu_2-(OL^3)\}ReOCl_3]$

$(NBu_4)[ReOCl_4]$  (59 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 ml Methanol gelöst. Zu der hellgrünen Lösung wurde  $H_2L^3$  (69 mg, 0.1 mmol) gegeben. Der Feststoff ging nach 10 Minuten Rühren bei Raumtemperatur in Lösung, welche sich dunkelrot verfärbte. Durch langsames Einengen wurden rote Kristalle erhalten, die die Verbindung  $[ReOCl\{\mu_2-(OL^3)\}ReOCl_3]$  darstellten. Weitere Produkte konnten nicht isoliert werden.

Weitere Produkte konnten nicht isoliert werden.

Ausbeute: 3 mg



**3.5.27**  $[\text{ReOCl}\{\mu_2\text{-(OL}^3)\}\text{ReOCl}_3]$ ,  
 $[\text{ReO}\{\text{OL}^3(\text{P-O,N,N,N,P})\}][\text{ReO}_4]$  und  
 $[\text{ReCl}\{\mu_2\text{-(O}_2\text{L}^3)\}(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-O})\text{ReCl}_3]$

Zu einer Lösung von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  (58 mg, 0.1 mmol) in 5 ml Methanol wurde  $\text{H}_2\text{L}^3$  (35 mg, 0.05 mmol) als Feststoff gegeben. Die Suspension wurde für drei Stunden am Rückfluss erhitzt, wobei  $\text{H}_2\text{L}^3$  in Lösung ging und ein grün-brauner Niederschlag ausfiel, von dem am Ende der Reaktion abfiltriert wurde. Der so erhaltene Feststoff wurde aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Dabei konnte  $[\text{ReCl}\{\mu_2\text{-(O}_2\text{L}^3)\}(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-O})\text{ReCl}_3]$  als dunkelgrüne Kristallnadeln und  $[\text{ReO}(\text{OL}_3(\text{P-O,N,N,N,P}))][\text{ReO}_4]$  als grüne Nadeln erhalten werden.  $[\text{ReOCl}\{\mu_2\text{-(OL}^3)\}\text{ReOCl}_3]$  kristallisiert aus der Mutterlösung in Form von roten Blöcken.

Ausbeute:

2 mg  $[\text{ReOCl}\{\mu_2\text{-(OL}^3)\}\text{ReOCl}_3]$

5 mg  $[\text{ReO}(\text{OL}_3(\text{P-O,N,N,N,P}))][\text{ReO}_4]$  und  $[\text{ReCl}\{\mu_2\text{-(O}_2\text{L}^3)\}(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-O})\text{ReCl}_3]$

+ESI-MS des Feststoffs:  $m/z$  902  $[\text{ReO}(\text{OL}_3(\text{P-O,N,N,N,P}))]^1+$ .



**3.5.28**  $[\text{ReO}\{\text{O}_2\text{L}^3(\text{P-O,N,N,N})\}\text{Cl}]$

Zu einer Lösung von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  (59 mg, 0.1 mmol) in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde eine Lösung von  $\text{H}_2\text{L}^3$  (69 mg, 0.1 mmol) in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 2 ml MeOH überschichtet.

Das Produkt wurde in Form blassgelber Blöcke erhalten.

Ausbeute: 39 mg (40 %, bezogen auf  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 52.94; H, 2.32; N, 4.05 %.

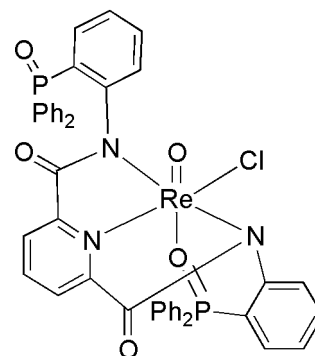
Ber. für  $\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{ClN}_3\text{O}_5\text{P}_2\text{Re}$ : C, 54.17; H, 3.28; N, 4.41 %.

IR (KBr): 3051 (w), 1655 (st), 1585 (w), 1462 (w), 1435 (m), 1327 (m), 1280 (w), 1196 (w), 1118 (st), 1084 (w), 1057 (w), 991 (m), 756 (w), 717 (w), 694 (m), 544 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.72 - 8.43 ppm (m, 31H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ).

$^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 30.52, 42.73 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  918 M -  $\text{Cl}^+$ .



### 3.5.29 $[\text{ReNCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$

$(\text{NBu}_4)[\text{ReNCl}_4]$  (58 mg, 0.1 mmol) wurde in 6 ml Dichlormethan vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von  $\text{H}_2\text{L}^3$  (68 mg, 0.1 mmol) in 2 ml Dichlormethan getropft. Nach 3-stündigem Erhitzen am Rückfluss wurde die Lösung mit Methanol überschichtet. Das Produkt wurde in Form roter Kristallblöcke erhalten. Das  $^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte zusätzlich zum Produktpeak nur noch Signale für  $\text{OH}_2\text{L}^3$  und  $\text{O}_2\text{H}_2\text{L}^3$ , jedoch nicht für weitere  $\text{Re(V)}$ -Produkte.

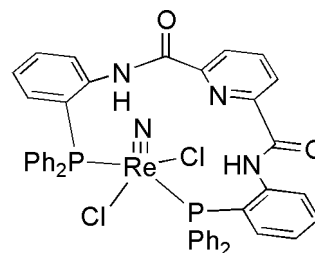
Ausbeute: 16 mg (17 % bezogen auf  $(\text{NBu}_4)[\text{ReNCl}_4]$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 53.48; H, 2.58; N, 5.49 %.

Ber. für  $\text{C}_{43}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Re}$ : C, 53.98; H, 3.48; N, 5.86 %.

IR (KBr): 3321 (st), 3066 (w), 1686 (st), 1589 (w), 1570 (w), 1504 (st), 1462 (w), 1435 (st), 1304 (w), 1230 (w), 1188 (w),



1161 (w), 1122 (w), 1095 (m), 999 (w), 829 (w), 748 (m),  
690 (m), 521 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , DMSO) : 7.04-8.17 (m, 31H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 12.08 ppm (s, 2H, NH).

$^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): 30.12 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  885 M - HCl -  $\text{Cl}^{1+}$ .

### 3.5.30 $[\text{TcNCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$

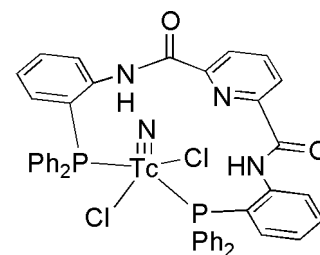
Zu einer Lösung von  $(\text{NBu}_4)[\text{TcNCl}_4]$  (50 mg, 0.1 mmol) in 2 ml Dichlormethan wurde eine Lösung von  $\text{H}_2\text{L}^3$  (68 mg, 0.1 mmol) in 2 ml Dichlormethan getropft. Die erhaltene Lösung wurde für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Methanol überschichtet. Das Produkt wurde als rosafarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 25 mg (27% bezogen auf  $(\text{NBu}_4)$   
 $[\text{TcNCl}_4]$ ).

IR (KBr): 3314 (st), 1686 (st), 1566 (st), 1504 (st),  
1461 (m), 1434 (st), 1096 (m), 1069 (m), 748 (m), 690 (m),  
613 (m), 521 (w), 514 (m), 490 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.86-8.13 (m, 31H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 10.73 ppm (s, 2H, NH).

$^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 26.18 ppm.



### 3.5.31 $[\text{Ni}\{\text{L}^3(\text{P},\text{N},\text{N},\text{N})\}]$

$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (24 mg, 0.1 mmol) wurde in 15 ml Methanol vorgelegt. Dazu wurde  $\text{H}_2\text{L}^3$  (69 mg, 0.1 mmol) als Feststoff gegeben. Die Suspension wurde 3 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Dabei ging  $\text{H}_2\text{L}^3$  in Lösung und es fiel das Produkt als orange farbener Feststoff aus. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einem Gemisch von Dichlormethan/Methanol erhalten.

Ausbeute: 58 mg (79%, bezogen auf  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 68.01; H, 3.55; N, 5.33 %.

Ber. für  $C_{43}H_{31}N_3O_2P_2Ni$ : C, 69.57; H, 4.21; N, 5.66 %.

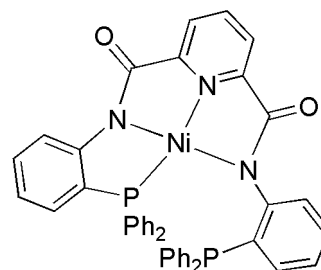
IR (KBr): 3051 (w), 1635 (st), 1601 (m), 1578 (m), 1458 (m), 1434 (m), 1350 (m), 1269 (w), 1099 (w), 744 (m), 694 (m), 536 (w), 505 (w)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): 6.34 - 8.02 ppm (m, 31H,  $CH_{aromatisch}$ ).

$^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$ , DMSO): 6.48 ppm.

$^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ,  $-50^\circ C$ ): -20.82, 7.06, 25.12, 29.35 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  742.13  $M + H^{1+}$ .



### 3.5.32 $[PdCl_2\{H_2L^3(P,P)\}]$

Zu einer Lösung von  $H_2L^3$  (69 mg, 0.1 mmol) in 3 ml  $CH_2Cl_2$  wurde festes  $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$  (26 mg, 0.1 mmol) gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende Lösung wurde in 20 ml n-Hexan gegossen. Der so erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und aus  $CH_2Cl_2/MeOH$  umkristallisiert.

Ausbeute: 55 mg (43 %, bezogen auf  $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 59.34; H, 2.13; N, 4.58 %.

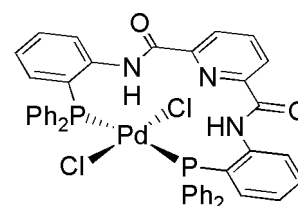
Ber. für  $C_{43}H_{33}N_3O_2Cl_2P_2Pd$ : C, 59.85; H, 3.85; N, 4.87 %.

IR (KBr): 3271 (st), 3059 (m), 2916 (w), 2850 (w), 1689 (st), 1631 (w), 1570 (m), 1508 (st), 1462 (m), 1435 (st), 1354 (w), 1296 (m), 1095 (m), 1003 (m), 906 (w), 833 (w), 748 (st), 694 (st), 648 (m), 594 (w), 517 (st), 428 (w)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 7.18-8.30 (m, 31H,  $CH_{aromatisch}$ ), 11.09 ppm (s, 2H, NH).

$^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 19.35 ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  790.10  $M - Cl - HCl^{1+}$ .



### 3.5.33 [Pd{L<sup>3</sup>(P,N,N,N)}]

Zu einer Lösung von H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> (69 mg, 0.1 mmol) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde eine Lösung von Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (23 mg, 0.1 mmol) in 5 ml MeOH gegeben und für drei Stunden unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Durch langsames Abkühlen und Verdampfen des Lösungsmittels wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

Ausbeute: 60 mg (76 %, bezogen auf Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 65.83; H, 4.07; N, 5.51 %.

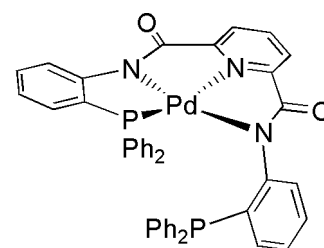
Ber. für C<sub>43</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd: C, 65.37; H, 3.95; N, 5.32 %.

IR (KBr): 3049 (w), 1686 (m), 1629 (st), 1607 (st), 1590 (st), 1575 (m), 1506 (w), 1477 (w), 1459 (m), 1433 (st), 1361 (m), 1330 (m), 1267 (m), 1231 (w), 1184 (w), 1145 (w), 1091 (m), 1060 (w), 1027 (m), 998 (w), 876 (m), 745 (st), 693 (st), 670 (st), 615 (m), 595 (m), 578 (w) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 6.30 - 8.39 ppm (m, 31H, CH<sub>aromatisch</sub>).

<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 35.03, -12.97 ppm.

+ESI-MS: *m/z* 790.10 M + H<sup>1+</sup>.



### 3.5.34 [CoCl{L<sup>3</sup>(P,N,N,N,P)}]

CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (24 mg, 0.1 mmol) wurde in 15 ml Methanol vorgelgt. Dazu wurde H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> (69 mg, 0.1 mmol) als Feststoff gegeben. Die Suspension wurde am Rückfluss erhitzt, bis eine grüne Lösung erhalten wurde. Durch langsames Abkühlen des Lösungsmittels wurden grüne Kristalle des Produkts erhalten.

Ausbeute: 56 mg (72 %, bezogen auf CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 65.97; H, 3.73; N, 5.21 %.

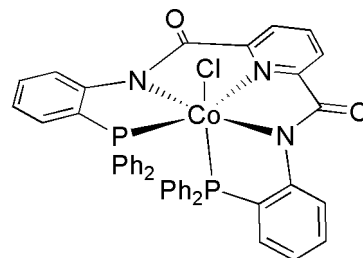
Ber. für C<sub>43</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Co: C, 66.38; H, 4.02; N, 5.40 %.

IR (KBr): 3051 (w), 2924 (w), 2854 (w), 1647 (st), 1624 (st),  
1577 (m), 1435 (m), 1342 (m), 1273 (w), 1091 (w), 748 (m),  
690 (w), 520 (m), 482 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.34 - 8.02 ppm (m, 31H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ).

$^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 37.31 (m), 31.48 (m) ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  742.12 M -  $\text{Cl}^{\dagger+}$ .



### 3.5.35 $[\text{CuCl}\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}] \cdot \text{O}_2\text{H}_2\text{L}^3$

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (17 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml Dichlormethan suspendiert. Dazu wurde  $\text{H}_2\text{L}^3$  (69 mg, 0.1 mmol) in 2 ml Dichlormethan gelöst gegeben. Es konnte beobachtet werden, wie  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  innerhalb von 1 Stunde in Lösung gezogen wurde, da hierbei violette Schwaden beobachtet werden konnten, die von dem blau-türkisen  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aufstiegen. Diese violette Verbindung entfärbte sich jedoch innerhalb von Sekunden unter Reduktion, wie EPR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Nach einem Tag wurde die nun vollständig farblose Lösung zum Kristallisieren mit Methanol überschichtet. Innerhalb einer Woche schieden sich farblose Kristalle eines Gemischs aus  $[\text{CuCl}\{\text{H}_2\text{L}^3(\text{P},\text{P})\}]$  und  $\text{O}_2\text{H}_2\text{L}^3$  ab. Die zurückbleibende Lösung verfärbte sich zu dunkelgrün und es bildete sich langsam  $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{L}^3(\text{P-O},\text{N},\text{N},\text{N},\text{P-O})\}]$ . Das konnte anhand des EPR-Spektrums der Lösung nachgewiesen werden.

Ausbeute: 30 mg (20 %, bezogen auf  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Elementaranalyse:

Gef.: C, 69.05; H, 3.96; N, 5.36 %.

Ber. für  $\text{C}_{43}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{ClP}_2\text{Cu} \cdot \text{C}_{43}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_2$ : C, 68.75; H, 4.43; N, 5.59 %.

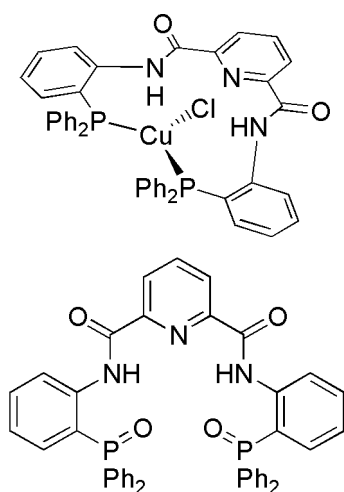
IR (KBr): 3232 (m), 3055 (w), 1686 (st), 1570 (m), 1504 (st), 1435 (m), 1284 (w), 1215 (w), 1122(m), 1026 (w), 906 (w), 829 (w), 748 (st), 694 (st), 648 (st), 594 (m), 516 (st), 478 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .



$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.90 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.09 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.22 (m, 14H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.56 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.75 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 7.84 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 8.15 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ ), 11.16 ppm (s, 2H, NH).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): -5.69 (m) ppm.

+ESI-MS:  $m/z$  740.18  $\text{C}_{43}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_2 + \text{Na}^{1+}$ , 748.13  $\text{C}_{43}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{Cu}^{1+}$ .



### 3.5.36 $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{L}^3(\text{P-O,N,N,N,P-O})\}]$

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (17 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 ml Methanol gelöst. Dazu wurde  $\text{H}_2\text{L}^3$  (69 mg, 0.1 mmol) gegeben. Die Suspension wurde 5 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Suspension wurde in einem geschlossenen Gefäß für 3 Wochen aufbewahrt. Der Feststoff ging in dieser Zeit vollständig in Lösung, wobei diese sich dunkelgrün färbte. Das Produkt kristallisierte in Form grüner Plättchen aus.

Ausbeute: 36 mg (46 %, bezogen auf  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Elementaranalyse:

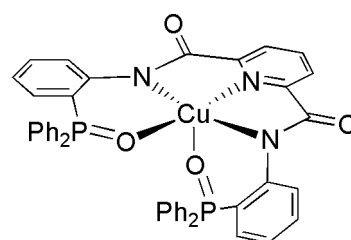
Gef.: C, 66.57; H, 3.96; N, 5.52 %.

Ber. für  $\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{Cu}$ : C, 66.28; H, 4.01; N, 5.39 %.

IR (KBr): 3055 (m), 1616 (st), 1581 (st),

1462 (st), 1435 (st), 1358 (st), 1307 (m), 1273 (w), 1126 (st), 1091 (m), 1068 (m), 1026 (w), 999 (w), 875 (w), 779 (m), 752 (m), 709 (m), 694 (m), 563 (st), 532 (st)  $\text{cm}^{-1}$ .

+ESI-MS:  $m/z$  779.12  $\text{M} + \text{H}^{1+}$ , 801.10  $\text{M} + \text{Na}^{1+}$ .



EPR (CHCl<sub>3</sub>, rt):  $g_0 = 2.128$ ,  $a_0^{Cu} = 61.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $a_0^N = 13.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.5.37 [Cu{OL<sup>3</sup>(P,N,N,N,P-O)}]

CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (17 mg, 0.1 mmol) wurden in 5 ml Methanol gelöst. Dazu wurde H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> (69 mg, 0.1 mmol) gegeben. Nach der Zugabe von 3 Tropfen Triethylamin wurde die dunkelgrüne Lösung für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch anschließendes, langsames Einengen der Lösung wurde das Produkt in Form grüner Kristalle erhalten.

Ausbeute: 32 mg (42 %, bezogen auf CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O).

Elementaranalyse:

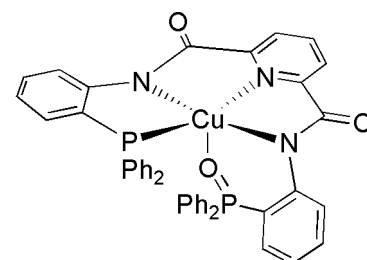
Gef.: C, 67.28; H, 3.68; N, 3.22 %.

Ber. für C<sub>43</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Cu: C, 67.67; H, 4.09; N, 3.51 %.

IR (KBr): 3055 (m), 1620 (st), 1577 (st), 1458 (st), 1434 (st), 1365 (st), 1307 (m), 1273 (w), 1161 (m), 1118 (w), 1099 (m), 1072 (m), 1026 (w), 999 (w), 964 (w), 918 (w), 871 (w), 775 (m), 744 (st), 694 (m), 613 (w), 528 (m), 486 (m) cm<sup>-1</sup>.

+ESI-MS:  $m/z$  763.12 M + H<sup>1+</sup>, 785.11 M + Na<sup>1+</sup>, 801.09 M + K<sup>1+</sup>.

EPR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rt):  $g_0 = 2.077$ ,  $a_0^{Cu} = 77.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $a_0^P = 110.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $a_0^N = 14.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .



## 4 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese mehrzähliger, funktionalisierter Phosphane und Untersuchungen zu ihrem Koordinationsverhalten mit unterschiedlichen Übergangsmetallen.

Im ersten Kapitel der Arbeit wird die Synthese des zweizähligen Phosphanamins  $\text{H}_2\text{L}^1$  beschrieben und dessen Reaktionen mit Rhenium-, Technetium-, Palladium- und Ruthenium-Verbindungen untersucht. In allen erhaltenen Komplexen koordiniert  $\text{H}_2\text{L}^1$  als zweizähliger Neutralligand. Damit unterscheidet sich  $\text{H}_2\text{L}^1$  in seinem Koordinationsverhalten sehr deutlich von dem schon länger bekannten 2-(Diphenylphosphino)anilin, das in seinen Komplexen sowohl zweizählig neutral koordinieren kann, aber auch sehr häufig ein- oder zweifach deprotoniert vorliegt. Das ist überraschend, da sich beide Verbindungen nur durch die zusätzlich eingeführte Methylengruppe in  $\text{H}_2\text{L}^1$  unterscheiden.

Es gelang, eine Vielzahl an Rhenium- und Technetium-Komplexen zu isolieren und strukturell zu charakterisieren (Abb. 4.1). Durch Reaktionen ausgehend von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  war es möglich, unterschiedliche Oxorhenium(V)-Zentraleinheiten zu stabilisieren. Ausgehend von den monomeren Monochelatkomplexen  $[\text{ReOCl}_3(\text{H}_2\text{L}^1)]$  und  $[\text{ReOCl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{OMe})]$  konnte durch Hydrolyse in wasserhaltigem Acetonitril der oxoverbrückte, dimere Komplex  $[(\text{ReOCl}_2\{\text{H}_2\text{L}^1\})_2\text{O}]$  erhalten werden. Durch Variation der Reaktionsbedingungen gelang es zudem, eine bisher unbekannte trimere Oxorhenium(V)-Zentraleinheit zu synthetisieren. Durch Zugabe von Triethylamin zu einer Reaktionslösung von  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  und  $\text{H}_2\text{L}^1$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden drei der vier Chloroliganden des Edukts abstrahiert. Das dadurch unterkoordinierte Rheniumatom stabilisier-

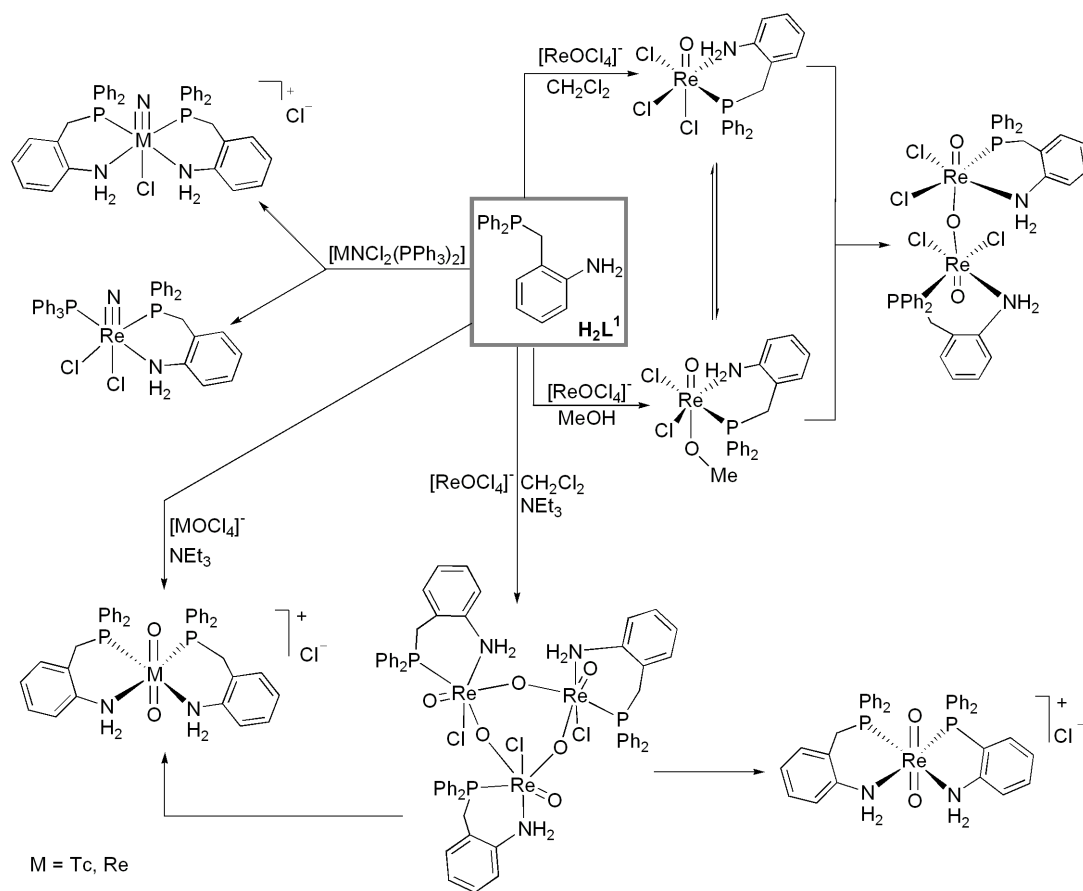


Abbildung 4.1: Überblick über durchgeführten Reaktionen von  $H_2L^1$  mit Re(V)- und Tc(V)-Komplexen.

te sich durch die Koordination eines organischen Liganden und die Ausbildung von zwei Oxobrücken zu dem dreikernigen Metallazyklus  $[(ReOCl\{H_2L^1\})O]_3$ . Dieser zeichnet sich durch eine große Instabilität aus, wodurch Zersetzungsreaktionen zu den Dioxykomplexen  $[ReO_2(H_2L^1)_2]Cl$  bzw. durch Zugabe von 2-(Diphenylphosphino)anilin zu  $[ReO_2(H_2L^1)(H_2L^{1b})]Cl$  stattfinden können.  $(NBu_4)[TcOCl_4]$  reagiert mit  $H_2L^1$  hingegen immer direkt zu dem Dioxytechnetium(V)-Komplex  $[TcO_2(H_2L^1)_2]Cl$ . Zwischenstufen konnten hierbei nicht isoliert werden. Mit den Nitrido-Edukten  $[MnCl_2(PPh_3)_2]$  ( $M = Tc, Re$ ) konnten mit Rhenium als Metallatom sowohl das Monochelat  $[ReNCl_2(PPh_3)(H_2L^1)]$  als auch das Bischelate  $[ReNCl(H_2L^1)_2]Cl$  dargestellt werden, während für Technetium wiederum die monochelatisierte Zwischenstufe nicht isoliert werden konnte, sondern direkt das

Bischelat  $[\text{TcNCl}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]\text{Cl}$  gebildet wurde.

Auch für Reaktionen von  $\text{H}_2\text{L}^1$  mit ausgewählten Ru(II)-Komplexen ergab sich ein Zusammenhang zwischen den Reaktionsbedingungen und den gebildeten Produkten (Abb. 4.2). Während aus einer Reaktion von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  mit  $\text{H}_2\text{L}^1$  in Acetonitril das monochelatisierte Acetonitriladdukt  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{L}^1)]$  isoliert wurde, lief die Reaktion in Dichlormethan zu dem zweifach chlorverbrückten, dimeren Komplex  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{L}^1)]_2$  ab. Dieser stellte das kinetisch stabilere Zwischenprodukt auf dem Weg zur Synthese des Bischelats  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]$  dar. Ausgehend von  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  wurden zwei DMSO-Liganden ausgetauscht und es wurde  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{L}^1)]$  isoliert.

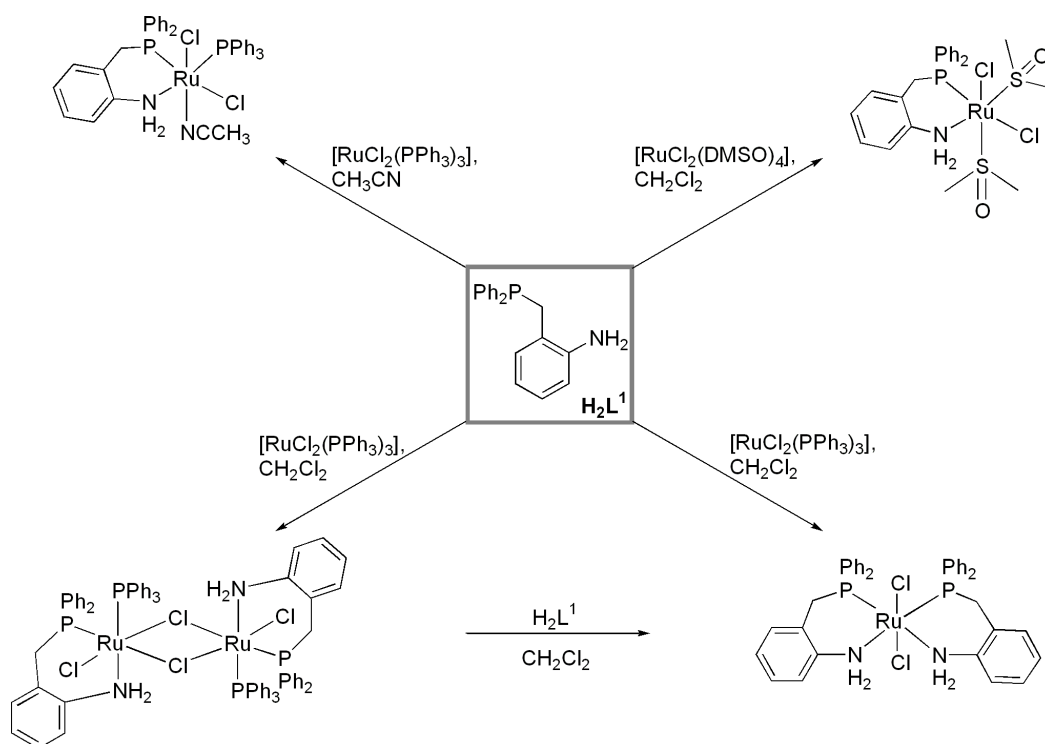


Abbildung 4.2: Überblick über die durchgeführte Reaktionen von  $\text{H}_2\text{L}^1$  mit Ru-Komplexen.

Im zweiten Kapitel werden neue, potentiell dreizählige Liganden, die ausgehend von  $\text{H}_2\text{L}^1$  und 2-(Diphenylphosphino)anilin hergestellt wurden, und ihre Komplexe mit den Übergangsmetallen Rhenium, Palladium und Ruthenium beschrieben (Abb. 4.3).

Dazu wurde  $H_2L^1$  mit Thiocarbamoylbenzimidoylchlorid zu  $HL^{13,Diethyl}$  und  $HL^{13,Morph}$  umgesetzt. Die so erhaltenen Produkte können potentiell über Phosphor-, ein Stickstoff- und das Schwefelatom koordinieren. Die Verbindungen  $HL^{15}$ ,  $HL^{17}$  und  $HL^{12}$ , die über die Donoratome P,N,P bzw. P,N,O verfügen, wurden über Imin-Kondensation mit anschließender Reduktion dargestellt. Analog zu der Synthese von  $H_2L^1$  konnte das "zweiarmige" Phosphanamin  $H_4L^2$  erhalten werden.

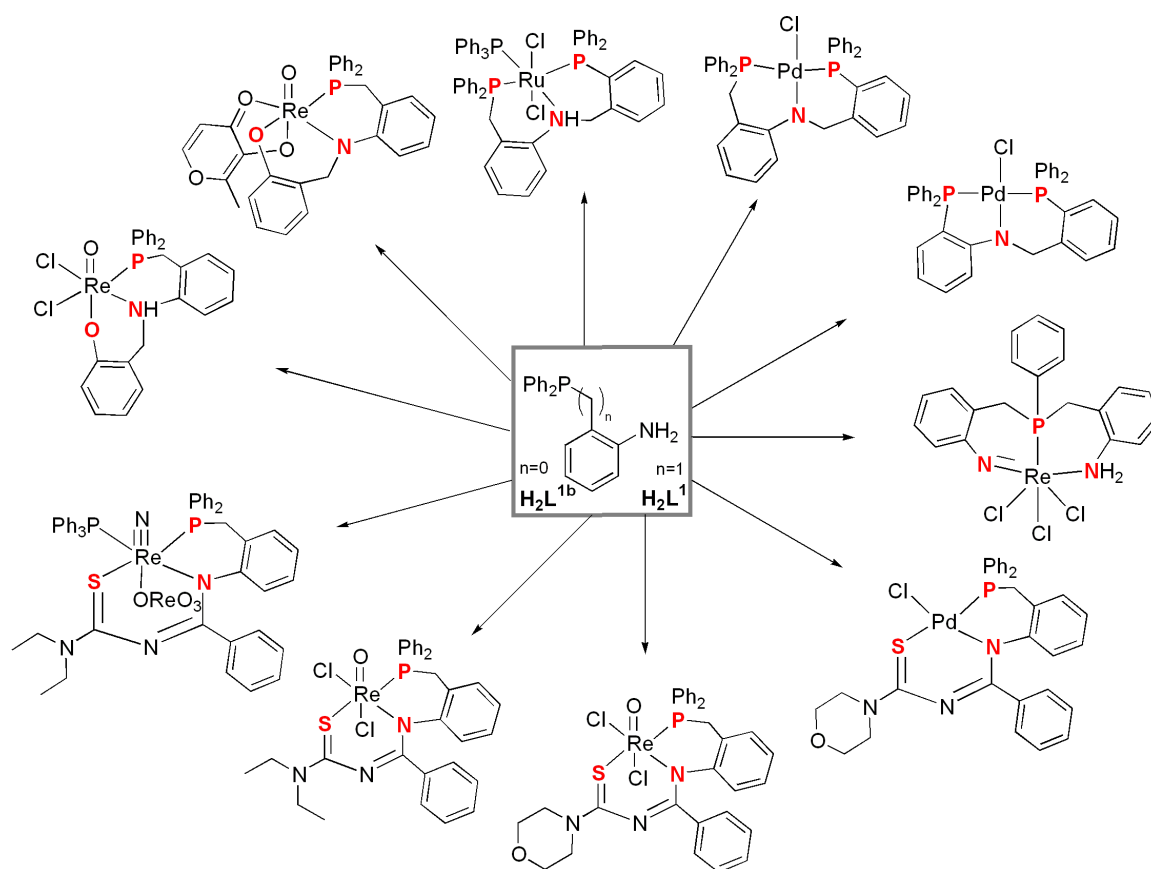


Abbildung 4.3: Überblick über die hergestellten Komplexe mit dreizähligen Liganden.

Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der neuen Liganden zeigten, dass die Verbindungen  $HL^{13,Diethyl}$  und  $HL^{13,Morph}$  bevorzugt einfach deprotoniert, dreizählig meridional über die Donoratome P, N und S koordinieren. Auf diesem Wege konnten der Palladiumkomplex  $[PdCl(L^{13,Morph})]$  sowie Oxo- und Nitridorhenium(V)-Komplexe der Zusammensetzung  $[ReOCl_2(L^{13})]$  und  $[ReN(L^{13,Diethyl})(PPh_3)(OReO_3)]$  erhalten werden. Auch die

Liganden  $\text{HL}^{15}$  und  $\text{HL}^{17}$ , die beide über einen Donoratomsatz P, N, P verfügen, koordinieren bevorzugt meridional. Mit  $\text{HL}^{17}$  konnte nur der Palladiumkomplex  $[\text{PdCl}(\text{L}^{17})]$  erhalten werden. Reaktionen mit  $\text{HL}^{15}$  lieferten jedoch sowohl den Palladiumkomplex  $[\text{PdCl}(\text{L}^{15})]$  als auch die Rutheniumverbindung  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{HL}^{15})]$ . Bemerkenswert ist bei diesen Reaktionen, dass zwar in allen Fällen eine dreizählige Koordination über die Donoratome P, N und P stattfindet, die organischen Liganden jedoch im Falle der Palladiumkomplexe einfach deprotoniert und im Falle des Rutheniumkomplexes neutral koordiniert vorliegen. Das spricht für eine gewisse Flexibilität der organischen Liganden sich an die verschiedenen Metallzentren anzupassen.

Eine bemerkenswerte Anpassungsfähigkeit bezüglich seiner Koordinationsmöglichkeiten wurde auch für  $\text{H}_2\text{L}^{12}$  gefunden. In den beiden Komplexen  $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}^{12})]$  und  $[\text{ReO}(\text{L}^{12})(\text{malt})]$  koordiniert der organische Ligand zwar jeweils dreizählig über die Donoratome P, N und O. Im Falle von  $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}^{12})]$  liegt jedoch eine faciale Koordination nach einfacher Deprotonierung vor, während bei dem Komplex  $[\text{ReO}(\text{L}^{12})(\text{malt})]$  eine meridionale Koordination nach zweifacher Deprotonierung beobachtet werden kann. Offensichtlich lässt sich der Deprotonierungsgrad und der Koordinationsmodus durch die Co-Liganden beeinflussen. Das Koordinationsverhalten von  $\text{H}_2\text{L}^{12}$  steht somit im Einklang mit dem Koordinationsverhalten von analogen, organischen Liganden, die ausgehend von 2-(Diphenylphosphino)anilin hergestellt wurden. Mit  $\text{H}_4\text{L}^2$  konnte nur der Rheniumkomplex  $[\text{ReCl}_3(\text{H}_2\text{L}^2)]$  isoliert werden. Interessantweise ist  $\text{H}_4\text{L}^2$  in diesem Beispiel deprotoniert. Dabei koordiniert der organische Ligand dreizählig facial und zweifach negativ unter Ausbildung einer Phenyylimidorhenium(V)-Zentraleinheit.

Im dritten Kapitel wird das Augenmerk auf die Synthese von potenziell fünfzähligen Liganden und deren Komplexe gelegt. Zunächst wurde das Reaktionsverhalten des Phosphanamids  $\text{H}_2\text{L}^3$  mit Rhenium- und Technetiumkomplexen untersucht (Abb. 4.4). Dabei wurde eine maximal fünfzählige Koordination und eine bis zu zweifache Deprotonierung erwartet. Jedoch zeigen die erhaltenen Komplexe eine unerwartete Vielfalt an Koordinationsvarianten, die sehr stark von den Reaktionsbedingungen und den eingesetz-

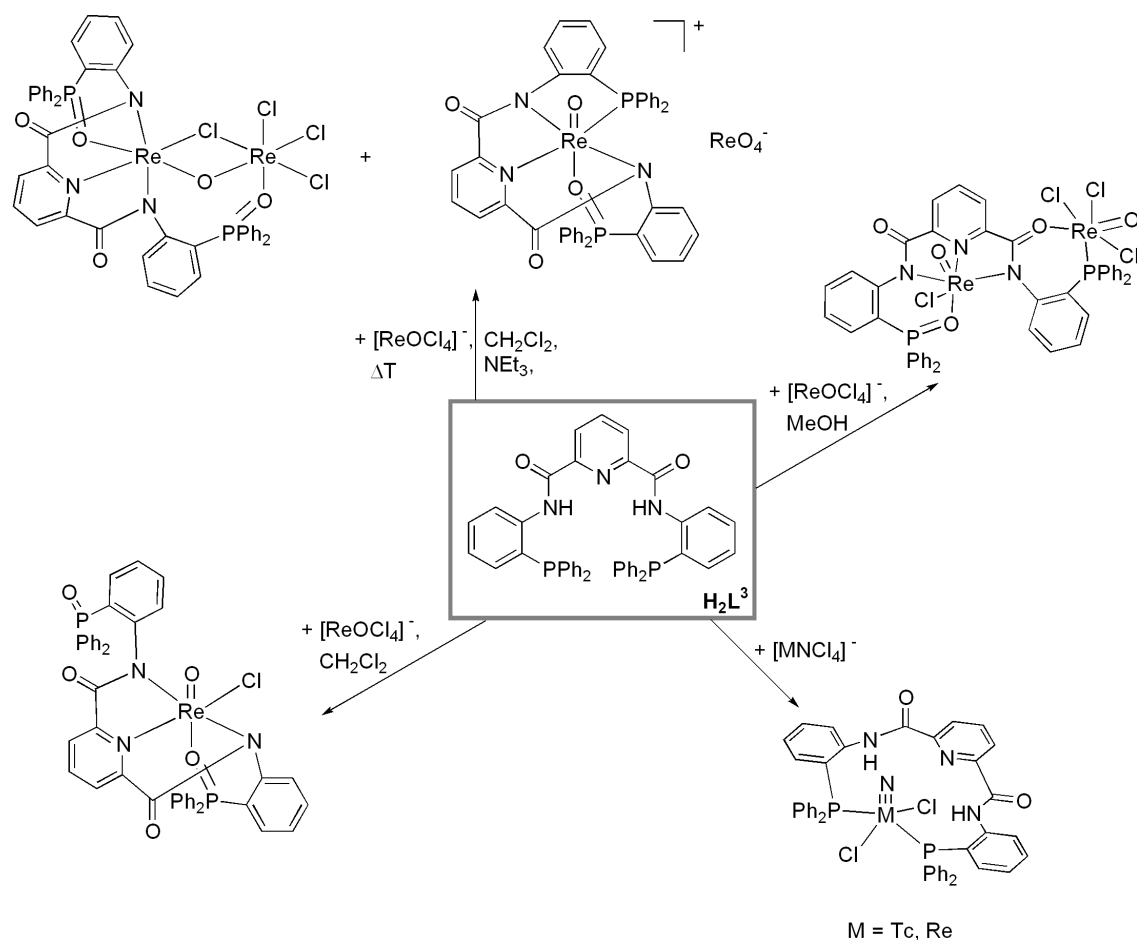


Abbildung 4.4: Überblick über die dargestellten Rhenium- und Technetiumkomplexe mit  $H_2L^3$ .

ten Komplexen abhing. Ausgehend von  $(NBu_4)[ReOCl_4]$  in Methanol mit  $H_2L^3$  entstand eine Vielzahl an Produkten; isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten die Komplexe  $[ReOCl\{\mu_2-(OL^3)\}ReOCl_3]$ ,  $[ReO\{OL^3(P-O,N,N,N,P)\}][ReO_4]$  und  $[ReCl\{\mu_2-(O_2L^3)\}(\mu_2-Cl)(\mu_2-O)ReCl_3]$ . In dem dimeren Komplex  $[ReOCl\{\mu_2-(OL^3)\}ReOCl_3]$  liegt nach einfacher Oxidation des organischen Liganden eine sechs-zählige, verbrückende Koordination über das Sauerstoffatom des Phosphanoxid, die beiden Amidstickstoffatome, das Stickstoffatom des Pyridinrings, ein Carbonylsauerstoffatom und das verbleibende Phosphoratom vor. In dem Komplex  $[ReO\{OL^3(P-O,N,N,N,P)\}][ReO_4]$  koordiniert der organische Ligand an ein Rheniumatom nach einfacher Oxidation und zweifacher Depro-



tonierung über die Amidstickstoffatome, das Pyridinstickstoffatom, ein Phosphoratom und das Sauerstoffatom der Phosphanoxidgruppe. Mit dem Komplex  $[\text{ReCl}\{\mu_2\text{-(O}_2\text{L}^3)\}\text{-(}\mu_2\text{-Cl)(}\mu_2\text{-O)ReCl}_3]$  wurde ebenfalls ein dimerer Komplex isoliert, in dem jedoch eine Reduktion der Rheniumatome von der Oxidationsstufe (V) zu (IV) stattfand. Auch in diesem Beispiel koordiniert der organische Ligand verbrückend, allerdings über ein Sauerstoffatom eines Phosphanoxids an das eine Rheniumatom und über die beiden Amidstickstoffatome, das Pyridinstickstoffatom und das Sauerstoffatom des zweiten Phosphanoxids an das zweite Rheniumatom. Ein weiteres Produkt wurde durch Wechsel des Lösungsmittels erhalten. In diesem Komplex,  $[\text{ReO(O}_2\text{L}^3\text{(P-O,N,N,N))Cl}]$ , koordiniert der organische Ligand nach zweifacher Oxidation nur vierzählig, zweifach deprotoniert über die drei Stickstoffatome und ein Sauerstoffatom eines der Phosphanoxidgruppen. Ein gänzlich anderes Koordinationsschema wurde ausgehend von den Nitridokomplexen  $(\text{NBu}_4)[\text{MNCl}_4]$  ( $\text{M} = \text{Tc, Re}$ ) erhalten. Dabei fand nur eine Koordination über die beiden Phosphoratome statt, was auch schon in der Literatur für einen Platinkomplex mit dem gleichen Liganden beschrieben wurde.

Da für die Koordinationschemie von Rhenium und Technetium mit  $\text{H}_2\text{L}^3$  eine große Anzahl an Koordinationsmöglichkeiten gefunden wurde, wurden Komplexe von  $\text{H}_2\text{L}^3$  mit anderen Übergangsmetalle hergestellt und strukturell untersucht (Abb. 4.5). Ziel dieser Arbeiten war es, einen systematischen Überblick über das Komplexbildungsverhalten von  $\text{H}_2\text{L}^3$  zu erhalten. Aber auch bei Reaktionen mit Ni(II)-, Pd(II)-, Co(II)- und Cu(II)-Verbindungen zeigte sich wiederum eine Vielfalt an Koordinationsmöglichkeiten in Abhängigkeit von den eingesetzten Metallionen. Während für Palladium in Abhängigkeit von dem Eduktkomplex entweder eine zweizählige Koordination über die Phosphordonoratome, wie bei den Nitridorhenium- oder Nitridotechnetiumkomplexen oder eine vierzählige Koordination über ein Phosphoratom und die drei Stickstoffatome beobachtet wurde, konnte für Nickel unabhängig von den Reaktionsbedingungen und den verwendeten Edukten ausschließlich eine vierzählige P,N,N,N-Koordination beobachtet werden. Nach einer Reaktion mit Cobalt(II)-Chlorid konnte die Bildung eines Produktes

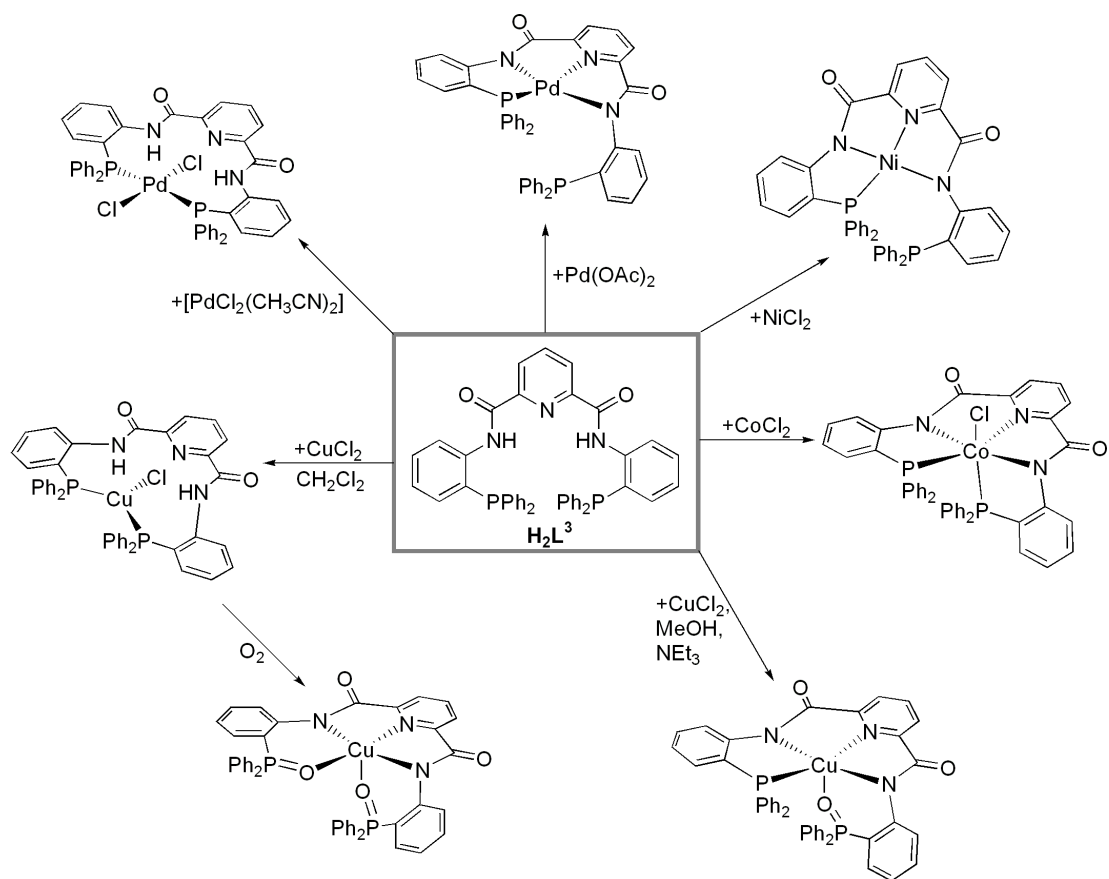


Abbildung 4.5: Überblick über die Komplexe ausgehend von weiteren Übergangsmetallen mit  $H_2L^3$ .

mit einer fünfzähligen P,N,N,N,P-Koordination bei gleichzeitiger Oxidation des Metalls beobachtet werden. Reaktionen mit Kupfer(II)-Chlorid wiederum sind sehr abhängig von den Reaktionsbedingungen. Es wurden der Cu(I)-Komplex  $[CuCl\{H_2L^3(P,P)\}]$  und die Cu(II)-Komplexe  $[Cu\{O_2L^3(P-O,N,N,N,P-O)\}]$  und  $[Cu\{OL^3(P,N,N,N,P-O)\}]$  erhalten.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass schon die strukturell gesehen kleine Modifikation des arylsubstituierten 2-(Diphenylphosphino)anilins zu den alkylylsubstituierten Verbindungen  $H_2L^1$  und  $H_4L^2$  einen sehr großen Unterschied für die Koordinationschemie ausmacht und zu unerwarteten Produkten führt, während das Koordinationsverhalten der dreizähligen Ligandensysteme eher der Erwartungshaltung entspricht. Für das

Koordinationsverhalten von  $\text{H}_2\text{L}^3$  lässt sich feststellen, dass die Komplexbildung zum Teil steuerbar ist entweder über eine Steuerung der Reaktionsbedingungen oder eine gezielte Wahl der Eduktverbindungen. Jedoch lässt die Koordinationsvielfalt von  $\text{H}_2\text{L}^3$  noch keine Erwartungshaltung für weitere Reaktionen zu.



## 5 Summary

This thesis contains the syntheses and characterization of multidentate, functionalized phosphines and studies of their coordination behavior with different transition metals.

In the first section of this thesis the synthesis of the bidentate aminophosphine  $H_2L^1$  is described as well as its reactions with common rhenium, technetium, palladium and ruthenium precursors. In all cases,  $H_2L^1$  reacts as a bidentate, neutral ligand. This coordination behavior of  $H_2L^1$  remarkably differs from that of the already known 2-(diphenylphosphino)aniline, that can also act in its complexes as bidentate, neutral ligand, but can coordinate as well singly or doubly deprotonated. This different behavior is surprising, since both compounds just differ in the additional methylene group of  $H_2L^1$ .

A series of rhenium and technetium complexes with  $H_2L^1$  could be isolated and structurally characterized (Fig. 5.1). Reactions starting from  $(NBu_4)[ReOCl_4]$  resulted in the formation and stabilization of different oxorhenium(V) cores. The oxo-bridged dimeric complex  $[(ReOCl_2\{H_2L^1\})_2O]$  was obtained by hydrolysis of the monochelates  $[ReOCl_3(H_2L^1)]$  and  $[ReOCl_2(H_2L^1)(OMe)]$  in wet acetonitrile. An unprecedented trimeric oxorhenium(V) core was synthesized by variation of the reaction conditions. Addition of triethylamine to a solution of  $(NBu_4)[ReOCl_4]$  and  $H_2L^1$  in  $CH_2Cl_2$  led to the abstraction of three chloro ligands in the precursor. The undercoordinated Re atom was stabilized by the coordination of one organic ligand and the formation of the trinuclear metallacycle  $[(ReOCl\{H_2L^1\})O]_3$ . This compound is highly unstable and rapidly decomposes under formation of the dioxo compounds. Reactions between  $(NBu_4)[TcOCl_4]$  and  $H_2L^1$  give the dioxo compound  $[TcO_2(H_2L^1)_2]Cl$ . Different products were isolated starting from the com-

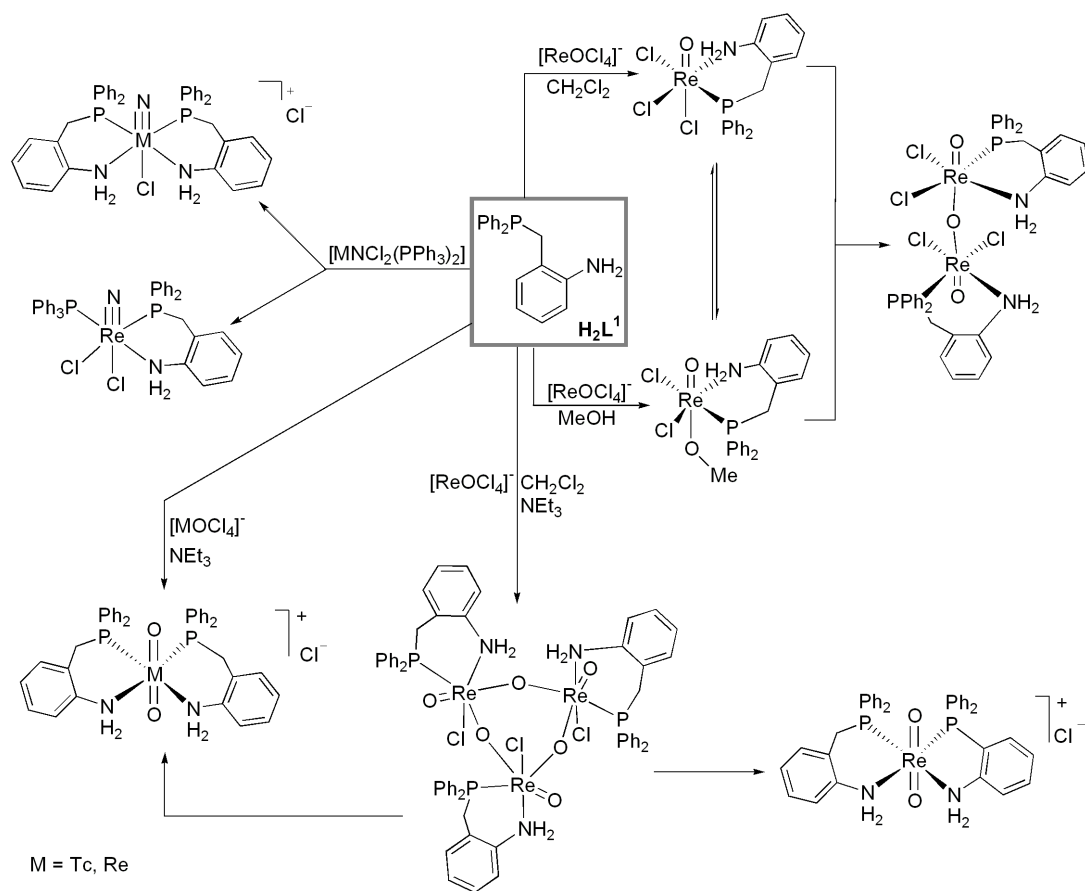


Figure 5.1: Reactions of  $H_2L^1$  with Re(V) and Tc(V) complexes.

mon nitrido precursors  $[MnCl_2(PPh_3)_2]$  ( $M = Tc, Re$ ). Whereas with Re the monochelate  $[ReNCl_2(PPh_3)(H_2L^1)]$  as well as the bischelate  $[ReNCl(H_2L^1)_2]Cl$  could be synthesized, reactions with  $[TcNCl_2(PPh_3)_2]$  directly yielded in the bis-chelate  $[TcNCl(H_2L^1)_2]Cl$ .

Reactions of  $H_2L^1$  with selected Ru(II) precursors showed a correlation of reaction conditions and products obtained (Fig. 5.2)  $[RuCl_2(PPh_3)(CH_3CN)(H_2L^1)]$  was isolated from a reaction of  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  with  $H_2L^1$  in acetonitrile, whereas a similar reaction in dichloromethane gave the dimeric, chloro-bridged complex  $[RuCl_2(PPh_3)(H_2L^1)]_2$ . The latter complex is the kinetic more stable intermediate on the way to the formation of the bis-chelate  $[RuCl_2(H_2L^1)_2]$ . Starting from  $[RuCl_2(DMSO)_4]$ , two DMSO ligands were replaced and  $[RuCl_2(DMSO)_2(H_2L^1)]$  could be isolated.

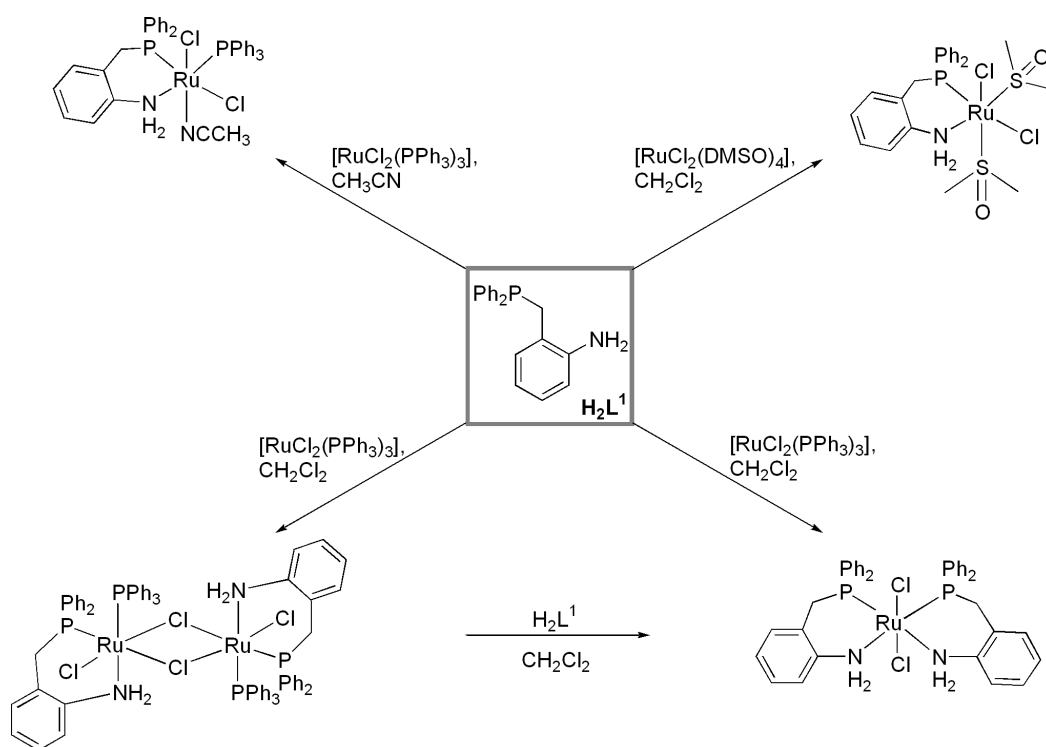


Figure 5.2: Reactions of  $H_2L^1$  with Ru-complexes.

In the second section of this thesis, the syntheses of novel, potentially tridentate ligands starting from  $H_2L^1$  or 2-(diphenylphosphino)aniline and some of their complexes with the transition metals rhenium, palladium and ruthenium are discussed (Fig. 5.3). Reactions of thiocarbamoylbenzimidoylchlorides with  $H_2L^1$  gave the compounds  $HL^{13,Diethyl}$  and  $HL^{13,Morph}$ . They can potentially coordinate via one phosphorus-, one nitrogen- and one sulfur atom. The compounds  $HL^{15}$ ,  $HL^{17}$  and  $HL^{12}$ , which possess either the donor atoms P, N and P or P, N, and O, were obtained by imine condensations with subsequent reductions. In analogy to the synthesis of  $H_2L^1$ , the „two arm“ aminophosphine  $H_4L^2$  was isolated. Studies of the coordination behavior of these new ligands revealed, that the compounds  $HL^{13,Diethyl}$  and  $HL^{13,Morph}$  preferentially coordinate singly deprotonated, tridentate via P, N and S in meridional arrangements, as was proven by the isolation and structural characterization of the Pd complex  $[PdCl(L^{13,Morph})]$  as well as of the oxo- and nitridorhenium(V) complexes  $[ReOCl_2(L^{13})]$  and  $[ReN(L^{13,Diethyl})(PPh_3)(OReO_3)]$ .

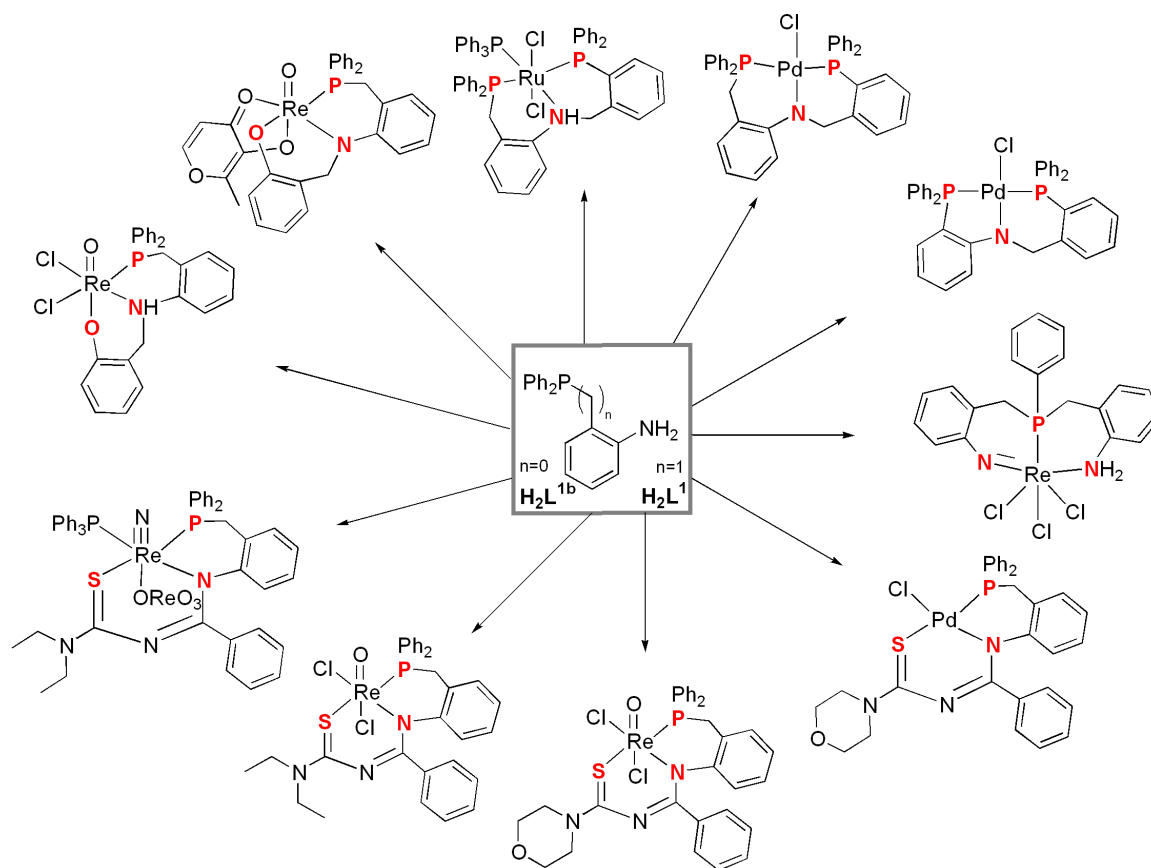


Figure 5.3: Complexes with tridentate ligands.

Likewise the ligands  $\text{HL}^{15}$  and  $\text{HL}^{17}$  with their donor atom sets P, N and P coordinate preferentially meridional. One Pd complex  $[\text{PdCl}(\text{L}^{17})]$  was isolated using  $\text{HL}^{17}$ . Reactions of  $\text{HL}^{15}$  yielded the Pd complex  $[\text{PdCl}(\text{L}^{15})]$  as well as the Ru-compound  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{HL}^{15})]$ . It is remarkable, that in both cases a tridentate coordination is observed using the donor atoms P, N and P. The ligand is deprotonated in the Pd compound, but acts as neutral ligand in the Ru complex. This indicates a flexibility of the coordination behavior of the organic ligand and its ability to adopt the requirements different metal centers.

A remarkable flexibility concerning its coordination modes shows as well  $\text{H}_2\text{L}^{12}$ . The ligand coordinates tridentate via its donor atoms P, N and O in both of the complexes  $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}^{12})]$  and  $[\text{ReO}(\text{L}^{12})(\text{malt})]$ . In the complex  $[\text{ReOCl}_2(\text{HL}^{12})]$ , a facial coordina-



tion and single deprotonation is observed, whereas a meridional coordination and double deprotonation is found in the complex  $[\text{ReO}(\text{L}^{12})(\text{malt})]$ . Obviously, the coordination mode as well as the deprotonation pattern of the ligand is controlled by the co-ligands. The observed coordination behavior of  $\text{H}_2\text{L}^{12}$  is in agreement with analogous, organic ligands, which were synthesized starting from 2-(diphenylphosphino)aniline.

Using  $\text{H}_4\text{L}^2$ , the complex  $[\text{ReCl}_3(\text{H}_2\text{L}^2)]$  was isolated. A surprising finding is the deprotonation of  $\text{H}_4\text{L}^2$  in this case. The ligand coordinates tridentate facially after double deprotonation and formation of a phenylimidorhenium(V) core.

The third section of the thesis focuses to the syntheses of potentially pentadentate ligands and their complexes. First, the coordination behavior of  $\text{H}_2\text{L}^3$  with Re- and Tc complexes was studied (Fig. 5.4). The obtained complexes showed an unexpected variability in the coordination possibilities. The composition of the products is mainly influenced by the applied reaction conditions and the starting compounds. Starting from  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$  in methanol, several products were obtained:  $[\text{ReOCl}\{\mu_2-(\text{OL}^3)\}\text{ReOCl}_3]$ ,  $[\text{ReO}\{\text{OL}^3(\text{P-O,N,N,N,P})\}][\text{ReO}_4]$  and  $[\text{ReCl}\{\mu_2-(\text{O}_2\text{L}^3)\}(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-O})\text{ReCl}_3]$ . In the dimeric compound  $[\text{ReOCl}\{\mu_2-(\text{OL}^3)\}\text{ReOCl}_3]$ , the ligand coordinates after single oxidation as bridging ligand via the oxygen atom of the phosphine oxide, both of the amide nitrogen atoms, the nitrogen atom of the pyridine ring, one carbonyl oxygen atom and the remaining phosphorus atom. The second complex,  $[\text{ReO}\{\text{OL}^3(\text{P-O,N,N,N,P})\}][\text{ReO}_4]$ , shows a coordination of the ligand after single oxidation and double deprotonation via its amide nitrogen atoms, the nitrogen atom of the pyridine ring, one phosphorus atom and the oxygen atom of the phosphine oxide. A second dimeric compound,  $[\text{ReCl}\{\mu_2-(\text{O}_2\text{L}^3)\}(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-O})\text{ReCl}_3]$ , was isolated. In this case, the rhenium atoms are reduced from the oxidation state (V) to (IV). Also in this example, the organic ligand coordinates in a bridging mode, but only with the oxygen atom of a phosphine oxide to the one of the Re atoms, and with both of the amide nitrogen atoms, the pyridine nitrogen atom and the oxygen atom of the second phosphine oxide to the second Re atom. Another complex  $[\text{ReO}(\text{O}_2\text{L}^3(\text{P-O,N,N,N}))\text{Cl}]$  was obtained when the reaction between  $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$

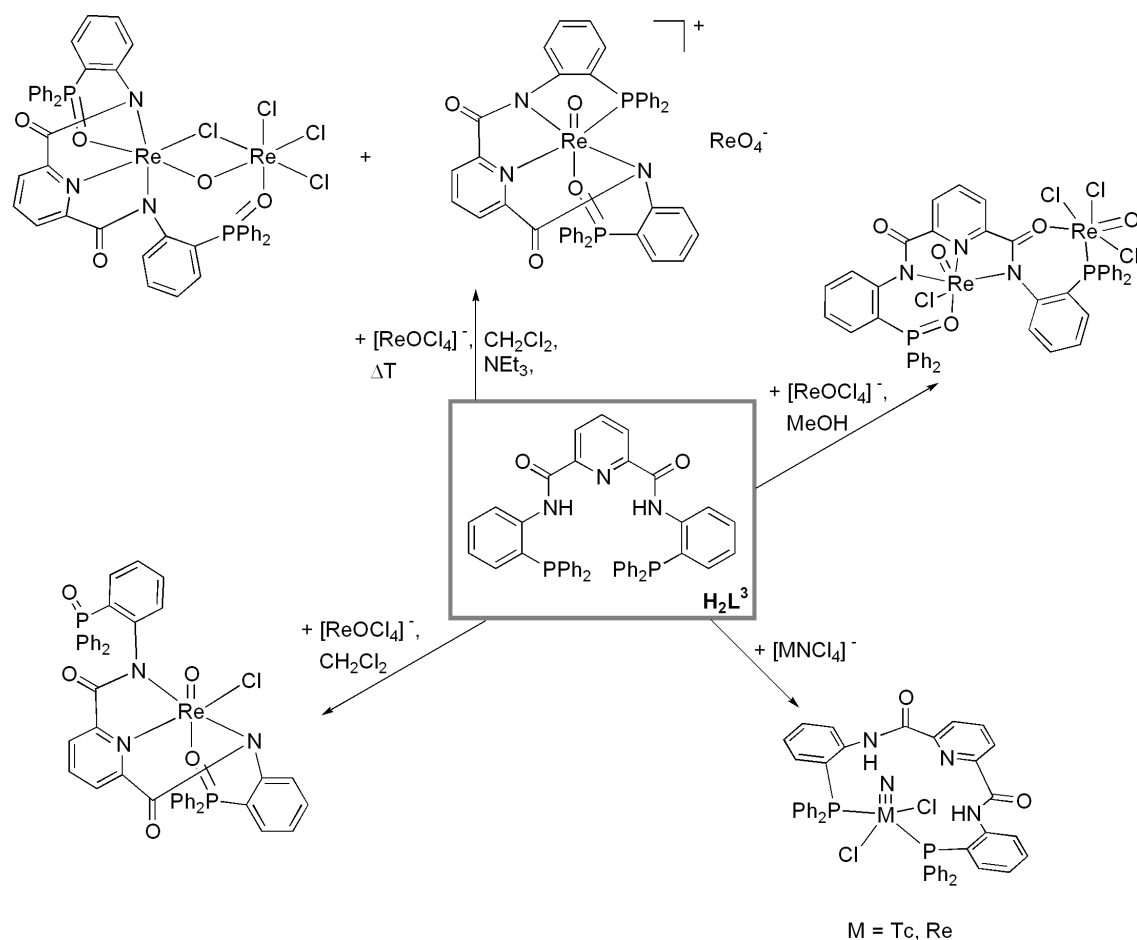


Figure 5.4: Rhenium and technetium complexes with  $H_2L^3$ .

and  $H_2L^3$  was performed in  $CH_2Cl_2$ . The organic ligand is doubly oxidized in the complex and coordinates tetradentate after double deprotonation via its three nitrogen atoms and one oxygen atom of one of the phosphine oxides. A completely different coordination pattern for  $H_2L^3$  was observed in the products of reactions starting from the nitrido precursors  $(NBu_4)[MnCl_4]$  ( $M = Tc, Re$ ). An exclusively bidentate coordination via the two phosphorus atoms is observed, which is already known from a previously prepared Pt complex.

As a high flexibility in the coordination chemistry of  $H_2L^3$  with rhenium and technetium was observed, complexes of  $H_2L^3$  with different transition metals were synthesized

and structurally characterized (Fig. 5.5). The aim of this work was to get a systematic

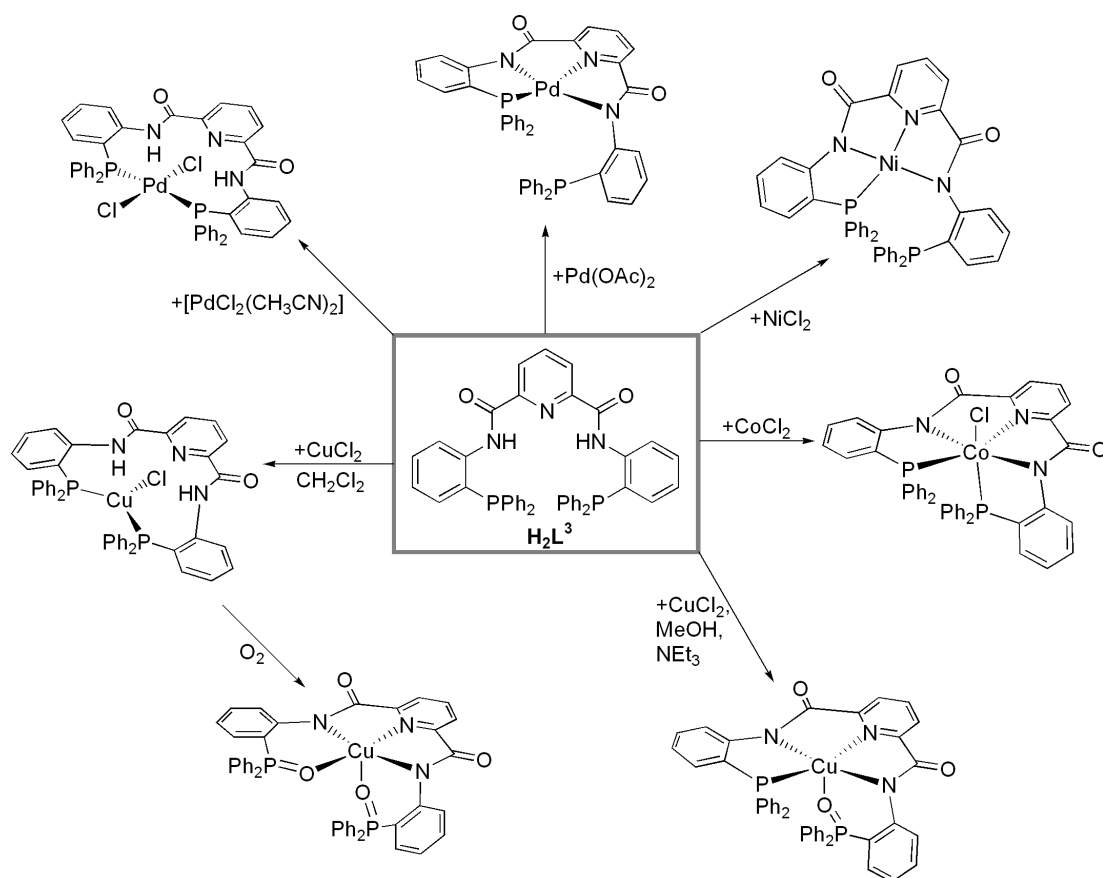


Figure 5.5: Complexes starting from different transition metals with  $H_2L^3$ .

overview over the complexation behavior of  $H_2L^3$ . But even in reactions with Ni(II), Pd(II), Co(II) and Cu(II) starting compounds, a big variety of coordination possibilities was revealed depending on the applied metal ions and the reaction conditions applied. Whereas either a bidentate coordination via the two phosphorus atoms or a tetradentate coordination via one phosphorus atom and three nitrogen atoms was observed in palladium complexes, an exclusively tetradentate P,N,N,N coordination was observed for Ni(II). Using  $CoCl_2$  as precursor, a complex of the composition  $[CoCl\{L^3(P,N,N,N,P)\}]$  was isolated. In this complex,  $H_2L^3$  coordinates pentadentate and is double deprotonated. Co(II) was oxidized to Co(III) during the reaction. The Cu(I) complex  $[CuCl\{H_2L^3(P,P)\}]$  and the Cu(II) complexes  $[Cu\{O_2L^3(P-O,N,N,N,P-O)\}]$  und  $[Cu\{OL^3(P,N,N,N,P-O)\}]$

could be isolated from reactions of  $\text{CuCl}_2$  and  $\text{H}_2\text{L}^3$  depending on the reaction conditions.

In summary one can resume, that even small modifications from the structural point of view of the aryl substituted 2-(diphenylphosphino)aniline to the alkyl aryl substituted compounds  $\text{H}_2\text{L}^1$  and  $\text{H}_4\text{L}^2$  make a big difference in the coordination chemistry and lead to unexpected products. In contrast, the observed coordination behavior of the tridentate ligand systems correlate more with the expected behavior. The studies of the coordination behavior of  $\text{H}_2\text{L}^3$  clearly show, that the complexation behavior can be controled by either the reaction conditions or by a careful selection of the precursors.

# Literaturverzeichnis

- [1] A. Pascariu, S. Iliescu, A. Popa, G. Iliu, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 3982.
- [2] a) J.-C. Hierso, R. Amardeil, E. Bentabet, R. Broussier, B. Gautheron, P. Meunier, P. Kalck, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *236*, 143. b) I. Santos, A. Paulo, J. D. G. Correia, *Top. Curr. Chem.*, **2005**, *252*, 45. c) W. A. Volkert, T. J. Hoffmann, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2269. d) S. L. Buchwald, D. S. Surry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 6338. *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 6438. e) P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 680. *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 702. f) L. J. Hounjet, M. Bierenstiel, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 4288.
- [3] E. Deutsch, A. R. Ketring, K. Libson, J.-L. Vanderheyden, W. W. Hirth, *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part B*, **1989**, *16*, 191.
- [4] J. D. Kelly, A. M. Forster, B. Higley, C. M. Archer, F. S. Booker, L. R. Canning, K. W. Chiu, B. Edwards, H. K. Gill, M. McPartlin, K. R. Nagle, I. A. Latham, R. D. Pickett, A. E. Stoery, P. M. Webbon, *J. Nucl. Med.*, **1993**, *34*, 222.
- [5] A. Cagnolini, D. Whitener, S. Jurrison, *Nucl. Med. Biol.*, **1998**, *25*, 435.
- [6] R. Taube, *Homogene Katalyse*, WTB, Akademie Verlag Berlin **1988**.
- [7] E. Riedel, *Moderne anorganische Chemie*, Walther de Gruyter GmbH & Co. KG, **2007**.
- [8] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 100.

- [9] E. L. Dias, SonBinh T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3887.
- [10] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 18.
- [11] a) M. A. A. F. de C. T. Carrondo, A. M. T. S. Domingos, G. A. Jeffrey, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *289*, 377. b) A. J. L. Pombeiro, D. L. Hughes, C. J. Pickett, R. L. Richards, *Chem. Commun.*, **1986**, 246. c) J.-L. Vanderheyden, M. J. Heeg, E. Deutsch, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1666. d) F. Barli-Robert, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.*, **2003**, *81*, 1326.
- [12] a) N. Mantovani, P. Bergamini, A. Marchi, L. Marvelli, R. Rossi, V. Bertolasi, V. Ferreti, I. de los Rios, M. Peruzzini, *Organomet.*, **2006**, *25*, 416. b) N. Mantovani, L. Marvelli, R. Rossi, V. Bertolasi, C. Bianchini, I. de los Rios, M. Peruzzini, *Organomet.*, **2002**, *21*, 2382. c) E. J. Schelter, J. K. Bera, J. Basca, J. R. Galan-Mascaros, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4256. d) M. T. Costello, P. E. Fanwick, M. A. Green, R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 2359. e) A. M. Bond, R. Colton, R. W. Gable, M. F. Mackay, J. N. Walter, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 1181.
- [13] a) A. Shellenbarger-Jones, T. Nicholson, W. M. Davis, A. Davison, A. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 3559. b) Ming Li, A. Ellern, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10436. c) C. A. Grapperhaus, K. Ouch, M. S. Mashuta, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 64. d) J. R. Dilworth, A. J. Hudson, S. Moton, M. Harman, M. B. Hursthouse, J. Zubieta, C. M. Archer, J. D. Kelly, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 2151. e) J. R. Dilworth, D. V. Griffiths, S. J. Parrott, Y. Zheng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2931.
- [14] a) F. Tisato, F. Refosco, M. Porchia, C. Bolzati, G. Bandoli, A. Dolmella, A. Duatti, A. Boschi, C. M. Jung, H.-J. Pietzsch, W. Kraus, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 8617. b) C. Bolzati, A. Boschi, L. Uccelli, F. Tisato, F. Refosco, A. Cagnolini, A. Duatti, S. Prakash, G. Bandoli, A. Vittadini, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 11468. c) F. Refosco, C. Bolzati, F. Tisato, G. Bandoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 923.

- d) F. Tisato, F. Refosco, C. Bolzati, A. Cagnolini, S. Gatto, G. Bandoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1421. e) C. Bolzati, F. Tisato, F. Refosco, G. Bandoli, A. Dolmella, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6221.
- [15] B. Nock, T. Maina, F. Tisato, M. Papadopoulos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Chiotellis, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 2178.
- [16] a) L. Dahlenburg, K. Herbst, G. Liehr, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1997**, *53*, 1545. b) L. Dahlenburg, K. Herbst, H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *585*, 225. c) J. Pietsch, A. Wolski, L. Dahlenburg, M. Moll, H. Berke, D. Veghini, I. L. Eremenko, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *472*, 55. d) J. Pietsch, L. Dahlenburg, A. Wolski, H. Berke, I. L. Eremenko, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *495*, 113. e) V. D. Fester, P. J. Houghton, L. Main, b. K. Nicholson, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 430. f) J. Peng, Yuh-Sheng Wen, Ling-Kang Liu, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2001**, *48*, 833. g) A. Bacchi, M. Balordi, R. Cammi, I. Elviri, C. Pelizzi, F. Pchioni, V. Verdolini, K. Goubitz, R. Peschar, P. Pelagatti, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4462. h) C. J. Adams, M. I. Bruce, P. A. Duckworth, P. A. Humphrey, O. Kuhl, E. R. T. Tiekink, W. R. Cullen, P. Braunstein, S. C. Cea, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *467*, 251. i) E. W. Ainscough, A. M. Brodie, S. L. Ingham, J. M. Waters, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *468*, 229. j) H.-F. Klein, R. Beck, U. Florke, H.J. Haupt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 240. k) G. J. Organ, M. K. Cooper, K. Henrick, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2377. l) L. Dahlenburg, K. Herbst, A. Zahl, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *616*, 19. m) L. Dahlenburg, K. Herbst, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3935. n) C. W. G. Ansell, M. McPartlin, P. A. Tasker, M. K. Cooper, P. A. Duckworth, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *76*, 135. o) L. Crociani, F. Tisato, F. Refosco, G. Bandoli, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1689. p) K. R. Reddy, Wei-Wen Tsai, K. Srekha, Gene-Hsiang Lee, Shie-Ming Peng, Jwu-Ting Chen, Shiuh-Tzung Liu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1776. q) M. K. Cooper, J. M. Downes, H. J. Goodwin, M. McPartlin, J. M. Rosalky, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *76*, 155. r) M. K. Cooper, J. M. Downes, H. J. Goodwin, M. McPartlin, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *76*, 157. s) P. Papathansiou, G.

- Salem, P. Waring, A. C. Willis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3435. t) E. J. Fernandez, M. Gil, M. E. Olmos, O. Crespo, A. Laguna, P. G. Jones, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3018.
- [17] K. Kellner, S. Rothe, E.-M. Steyer, A. Tzschach, *Phosphorus and Sulfur*, **1980**, *8*, 269.
- [18] S. V. Chankeshwara, A. K. Chakraborti, *Organic Letters*, **2006**, *8*, 3259.
- [19] J. M. Muchowski, M. C. Venuti, *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 4799.
- [20] R. D. Clark, J. M. Muchowski, M. Souchet, D. R. Repke, *Syn. Letters*, **1990**, 207.
- [21] U. Abram, *Rhenium* in „*Comprehensive Coordination Chemistry II*“, Elsevier **2004**, Vol. 5, 271.
- [22] G. Patsis, I. Pirmettis, C. Tsoukalas, M. Pelecanou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, M. Papadopoulos, E. Chiotellis, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *342*, 272.
- [23] H. H. Nguyen, U. Abram, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5310.
- [24] M. R. A. Pillai, C. L. Barnes, E. O. Schlemper, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 701.
- [25] H.-J. Pietzsch, H. Spies, P. Leibnitz, G. Reck, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 1849.
- [26] F. Refosco, F. Tisato, G. Bandoli, C. Bolzati, A. Dolmella, A. Moresco, M. Nicolini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 605.
- [27] F. Refosco, F. Tisato, A. Moresco, G. Bandoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3475.
- [28] F. Refosco, C. Bolzati, A. Moresco, G. Bandoli, A. Dolmella, U. Mazzi, M. Nicolini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 3043.
- [29] M. T. Ahmet, B. Coutinho, J. R. Dilworth, J. R. Miller, S. J. Parrott, Yifan Zheng, M. Harman, M. B. Hursthouse, A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3041.
- [30] B. Machura, R. Kruszynski, J. Kusz, *Inorg. Chem. Comm.*, **2007**, *14*, 605.



- [31] S. R. Fletcher, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1073.
- [32] U. Abram, A. Voigt, R. Kirmse, K. Ortner, R. Hübener, R. Carballo, E. Vazquez-Lopez, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, *624*, 1662.
- [33] P. D. Benny, C. L. Barnes, P. M. Piekarski, J. D. Lydon, S. S. Jurrison, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6519.
- [34] C. Bolzati, F. Tisato, F. Refosco, G. Bandoli, A. Dolmella, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6221.
- [35] J. Bennett, A. D. Rae, G. Salem, N. C. Ward, P. Waring, K. Wells, A. C. Willis *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 234.
- [36] A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, *New. J. Chem.*, **1999**, *23*, 777.
- [37] P. Pelagatti, A. Bacchi, M. Balordi, S. Bolano, F. Calbiani, L. Elviri, L. Gonsalvi, C. Pelizzi, M. Peruzzini, D. Rogolino, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2422.
- [38] E. S. F. Ma, S. J. Rettig, B. R. James, *Chem. Commun.*, **1999**, 2463.
- [39] L. Dahlenburg, C. Kühnlein, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 1.
- [40] V. F. Kuznetsov, G. P. A. Yap, H. Alper, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1300.
- [41] A. Morris, A. Habtemariam, Z. Guo, S. Parsons, P. J. Sadler, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *339*, 551.
- [42] D. C. Mudalige, S. J. Rettig, B. R. James, W. R. Cullen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 830.
- [43] A. M. Joshi, I. S. Thorburn, S. J. Rettig, B. R. James, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *198-200*, 283.
- [44] E. Mothes, S. Semtets, M.A. Luquin, R. Mathieu, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics*, **2008**, *27*, 1993.

- [45] M. Käß, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 905.  
*Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 847.
- [46] J. D. Gilbert, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (a)*, **1969**, 1749.
- [47] L. Dahlenburg, C. Kühnlein, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 2785.
- [48] Z. Guo, A. Habtemariam, P. J. Sadler, B. R. James, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *273*, 1.
- [49] P. Bhattacharyya, M. L. Loza, J. Parr, A. M. Z. Slawin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2917.
- [50] Nguyen Hung Huy, J. Grewe, J. Schroer, B. Kuhn, U. Abram, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5136.
- [51] J. Schroer, U. Abram, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 2277.
- [52] J. Schroer, U. Abram, *Inorg. Chem. Comm.*, **2010**, *13*, 26.
- [53] R. Bloch, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 1407.
- [54] R. Hernandez-Molina, A. Mederos in „*Comprehensive Coordination Chemistry II*“, Elsevier **2003**, Vol. 1, 411.
- [55] F. Tisato, F. Refosco, G. Bandoli, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *135/136*, 325.
- [56] J. R. Dilworth, P. Jobanputra, R. M. Thompson, D. C. Povey, C. M. Archer, J. D. Kelly, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1251 .
- [57] A. Barandov, U. Abram, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1155.
- [58] A. Barandov, U. Abram, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 8072.
- [59] S. Doherty, J. G. Knight, T. H. Scanlan, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *650*, 231.

- [60] E. W. Ainscough, A. M. Brodie, P. D. Buckley, A. K. Burrell, S. M. F. Kennedy, J. M. Waters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2663.
- [61] U. Wittern, J. Strähle, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623, 218.
- [62] I. Booyesen, T. I. A. Gerber, E. Hosten, P. Mayer, Z. R. Tshentu, *J. Coord. Chem.*, **2007**, 60, 1771.
- [63] P. Mayer, K. C. Potgieter, T. I. A. Gerber, *Polyhedron*, **2010**, 29, 1423.
- [64] T. I. A. Gerber, D. G. Luzipo, P. Mayer, *J. Coord. Chem.*, **2006**, 16, 1801.
- [65] G. V. Goeden, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 157.
- [66] X. Couillens, M. Gressier, R. Turpin, M. Dartiguenave, Y. Coulais, A. L. Beauchamp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 914.
- [67] H. H. Nguyen, V. M. Deflon, U. Abram, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3179.
- [68] U. Abram, A. Voigt, R. Kirmse, *Polyhedron*, **2000**, 19, 1741.
- [69] H. Braband, E. Yegen, E. Oehlke, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2408.
- [70] J. Storch, J. Cermak, M. Posta, J. Sykora, I. Cisarova, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3092.
- [71] Nguyen Hung Huy, Nham Hoang, U. Abram, *Transition Met. Chem.*, **2010**, 89.
- [72] A. Barandov, U. Abram, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [73] A. G. de A. Fernandez, P. I. da S. Maia, E. J. de Souza, S. S. Lemos, A. A. Batista, U. Abram, J. Ellena, E. E. Castellano, V. M. Deflon, *Polyhedron*, **2008**, 27, 2983.
- [74] F. Tisato, F. Refosco, U. Mazzi, G. Bandoli, M. Nicolini, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 189, 97.

- [75] A. S. M. Al-Shihri, J. R. Dilworth, S. D. Howe, J. Silver, R. M. Thompson, J. Davies, D. C. Povey, *Polyhedron*, **1993**, *12*, 1993.
- [76] A. Kramer, R. Alberto, A. Egli, I. Novak-Hofer, K. Hegetschweiler, U. Abram, P. V. Bernhardt, P. A. Schubiger, *Bioconjugate Chem.*, **1998**, *9*, 691.
- [77] E. K. van den Beuken, A. Meetsma, H. Kooijman, A. L. Spek, B. L. Feri, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *264*, 171.
- [78] G. Rouschias, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1966**, 465.
- [79] F. A. Cotton, R. Eiss, B. M. Foxman, *Inorg. Chem.*, **1968**, *8*, 950.
- [80] C. Powell, A. K. Burrell, *Acta Cryst.*, **1999**, *55*, IU9900171.
- [81] F. A. Cotton, B. M. Foxman, *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 1784.
- [82] Jhy-Der Chen, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5857.
- [83] M. K. Cooper, P. A. Duckworth, T. W. Hambley, G. J. Organ, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1989**, 1067.
- [84] T. Kawamoto, B. S. Hammes, R. Ostrander, A. L. Rheingold, A. S. Borovik, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3424.
- [85] P. V. Bernhardt, G. A. Lawrance, *Cobalt* in „*Comprehensive Coordination Chemistry II*“, Elsevier **2005**, Vol. 6, 1.
- [86] J. Bennett, R. J. Doyle, G. Salem, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **2006**, 4614.
- [87] S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.*, **1993**, *48b*, 4614.
- [88] M. Ray, D. Ghosh, Z. Shirin, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3568.
- [89] M. Mamais, P. J. Cox, P. Aslanidis, *Polyhedron*, **2008**, *27*, 175.

- [90] J. C. Thomas, J. C. Peters, *Polyhedron*, **2004**, *23*, 2901.
- [91] S. Daly, M. F. Haddow, A. G. Orpen, G. T. A. Rolls, D. F. Wass, R. L. Wingad, *Organometallics*, **2008**, *27*, 3196.
- [92] E. L. Mutterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 1752.
- [93] A. W. Addison, T. N. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1984**, 1349.
- [94] T. Kawamoto, O. Prakash, R. Ostrander, A. L. Rheingold, A. S. Borovik, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4294.
- [95] Feng Li, R. Delgado, J. Costa, M. G. B. Drew, V. Felix, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**, 82.
- [96] F. Tisato, G. Pilloni, F. Refosco, G. Bandoli, C. Corvaja, B. Corain, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *275-276*, 401.
- [97] G. Pilloni, G. Bandoli, F. Tisato, B. Corain, *Chem. Commun.*, **1996**, 434.
- [98] M. Leschke, M. Melter, B. Walfort, A. Driess, G. Huttner, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 2022.
- [99] G. Izzet, X. Zeng, D. Over, B. Douziech, J. Zeitouny, M. Giorgi, I. Jabin, Y. Le Mest, O. Reinaud, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 375.
- [100] F. Tisato, F. Vallotto, G. Pilloni, F. Refosco, C. Corvaja, B. Corain, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2397.
- [101] A. Jagst, *Doktorarbeit, FU Berlin*, **2007**.
- [102] R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, P. A. Schubiger, W. A. Hermann, G. Artus, U. Abram, T. A. Kaden, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *493*, 119.
- [103] W. Preetz, G. Peters, *Z. Naturforsch.*, **1990**, *35b*, 1355.
- [104] N. P. Johnson, C. J. L. Lock, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **1967**, 145.

- [105] P. Sullivan, J. C. Brewer, H. B. Gray, *Inorg. Synth.*, **1992**, *29*, 146.
- [106] U. Abram, M. Braun, S. Abram, R. Kirmse, A. Vogt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 231.
- [107] J. Baldas, J. F. Boas, J. Bonnyman, G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2395.
- [108] J. Baldas, J. Bonnyman, G. A. Williams, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 150.
- [109] A. P. Shaw, B. I. Ryland, J. R. Norton, D. Buccella, A. Moscatelli, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5805.
- [110] G. Canard, C. Piguet, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3511.
- [111] M. Noskowska, E. Sliwinska, W. Duczmal, *Transition Met. Chem.*, **2003**, *28*, 756.
- [112] R. A. Michelin, L. Zanutto, D. Braga, P. Sabatino, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **1998**, *27*, 85.
- [113] A. Heßler, K. W. Kottsieper, S. Schenk, M. Tepper, O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B: Chem Sci.*, **2001**, *56*, 347.
- [114] A. Barandov, *Doktorarbeit, FU Berlin*, **2009**.
- [115] L. Beyer, J. Hartung, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 405.
- [116] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.*, **2006**, *178*, 42.
- [117] CHECK, *ein Programm zum Auffinden von systematischen Auslöschungen von Reflexgruppen.*, M. Kretschmar, Universität Tübingen **1998**.
- [118] SHELXS86, *ein Programm zur Lösung von Kristallstrukturen.* G.M. Sheldrick, Universität Göttingen **1986**, G. M. Sheldrick, *Acta. Cryst.*, **1990**, *A46*, 467.
- [119] SHELXS97, *ein Programm zur Lösung von Kristallstrukturen.* G.M. Sheldrick, Universität Göttingen **1997**, G. M. Sheldrick, *Acta. Cryst.*, **1990**, *A46*, 462.

- [120] SHELXL97, *ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*. G.M. Sheldrick, Universität Göttingen **1997**.
- [121] WinGX-Version 1.64.05, *ein integriertes System von Windows-Programmen zur Lösung, Verfeinerung und Analyse von Einkristallröntgenstrukturdaten.*, L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.