

Nitrosylkomplexe des Technetiums

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Janine Ackermann
aus Berlin

August 2016

*„Wer glaubt, etwas zu sein,
hat aufgehört, etwas zu werden.“*

-Sokrates-

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von 05.2012 – 08.2016 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ulrich Abram am Institut für Chemie und Biochemie angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Abram

2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Müller

Disputation am 22.09.2016

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Abram für das interessante Thema, die permanente Unterstützung und hilfreichen Diskussionen während meiner Promotionszeit, das nicht abbrechende Interesse am Fortschritt meiner Arbeiten und die stete Motivation, wenn es mal nicht so gut lief. Für die Möglichkeit einen Teil meiner Doktorarbeit in Brasilien anfertigen zu dürfen, bedanke ich mich ganz herzlich.

Prof. Dr. Christian Müller möchte ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachten danken.

Ein großer Dank gilt Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang für die tolle Unterstützung und eine großartige Zeit während meiner Forschungsaufenthalte in Brasilien. Ich danke ihm von ganzem Herzen für die liebevolle Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und in seine Familie.

Frau Dr. Adelheid Hagenbach danke ich nicht nur herzlich für die zahlreichen Hilfestellungen in kristallographischen Angelegenheiten und lustigen Praktikumsdiensten, sondern auch für den erholsamen Aufenthalt im Pantanal.

Ich danke Jacqueline Grewe und Detlef Wille für all die vielen Taten, Messungen und Bestellungen, die augenscheinlich immer nebenbei liefen.

Der gesamten AG Abram danke ich für die schöne Zeit und all die Unterstützung. Besonders danke ich den ehemaligen Mitgliedern, Dr. Samundeswari Sendil Kumar, Dr. Juan Castillo Gomez, Dr. Jacob J. Jegathesh und Philip Schweighöfer für die freundliche Aufnahme in ihre Mitte.

Dr. Samundeswari Sendil Kumar danke ich des Weiteren für ihre unglaubliche Unterstützung und ihre unendliche Geduld, mir die EPR-Spektroskopie näher zu bringen.

Für die durchgeführten DFT-Rechnungen bedanke ich mich an dieser Stelle bei Christelle Njiiki Noufele. Mathias Ellwanger danke ich für das Auffinden des ein oder anderen Fehlers in dieser Arbeit und die eine oder andere unterhaltsame Kaffeepause.

Ein großes Dankeschön möchte ich an Sarah Breslau richten, die nicht nur eine tolle Arbeitsehefrau, Labor- und Büronachbarin ist, sondern auch im Laufe der Zeit eine sehr gute Freundin wurde. Für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen, vor allem aber gerade in der letzten Phase meiner Doktorarbeit bedanke ich mich herzlich.

Ich danke meinen Forschungspraktikanten Sarah Breslau, Nithiya Nirmalanathan, Silke Plachetta, Nadja Passing, Simon Rackow und Bachelorstudenten Amina Ramadan und Jill Krüger für ihre Mitarbeit und Interesse an meiner Forschung.

Meinen Freunden danke ich für die schöne Zeit vor allem neben dem Laboralltag. Basti, Lisa, Jan, Steffi, Sará, Karsten und Rieke danke ich von ganzem Herzen für eine unvergessliche Studienzeit und diese ganz besondere Freundschaft. Besonders Isabel Köhl danke ich für die unglaublich enge Freundschaft trotz der großen Entfernung.

Meinem Freund und treuen Wegbegleiter Michael Willenbrock möchte ich an dieser Stelle einen ganz besonderen Dank aussprechen für die wundervollen Jahre und die großartige Unterstützung auch in schwierigen Zeiten.

Der größte Dank gebührt meiner Familie für ihre bedingungslose Liebe, ihren starken Halt und für ihre tatkräftige Unterstützung.

Für die Liebe und das schier unendliche Vertrauen meiner Eltern finde ich nicht die richtigen Worte. Vielen lieben Dank, dass es euch gibt!

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|-----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Ergebnisse und Diskussion..... | 5 |
| 2.1 | Nitrosylkomplexe mit einzähnigen Liganden | 6 |
| 2.1.1 | Technetium(II)-Nitrosylverbindungen | 6 |
| 2.1.2 | Technetium(I)-Nitrosylverbindungen | 17 |
| 2.2 | Technetiumnitrosylverbindungen mit <i>P,N</i> -Liganden | 19 |
| 2.2.1 | Komplexe mit (2-Aminomethylphenyl)diphenylphosphan, H ₂ L1 | 20 |
| 2.2.2 | Komplexe mit 2-Diphenylphosphinoanilin, H ₂ L2 | 31 |
| 2.3 | Metallorganische Chemie an Nitrosylverbindungen..... | 38 |
| 2.3.1 | Komplexe mit <i>N</i> -heterocyclischen Carbenen..... | 38 |
| 2.3.2 | Komplexe mit Cyclopentadienylliganden..... | 45 |
| 2.4 | Thioharnstoffkomplexe mit Rhenium und Technetium | 71 |
| 2.4.1 | Pyrrloyl- und Furanoylbis(<i>N,N</i> -dialkylthioarnstoffe) | 73 |
| 2.4.2 | Technetiumnitrosylkomplexe mit Aroylthioharnstoffen..... | 74 |
| 2.4.3 | Oxidotechnetium(V)-Komplexen mit Aroylthioharnstoffen | 77 |
| 2.4.4 | Oxidorhenium(V)-Komplexe mit Aroylthioharnstoffen..... | 82 |
| 3 | Experimenteller Teil..... | 91 |
| 3.1 | Ausgangsmaterialien | 91 |
| 3.2 | Untersuchungsmethoden | 91 |
| 3.3 | Strahlenschutz | 93 |
| 3.4 | Synthesen | 93 |
| 3.4.1 | Liganden..... | 93 |
| 3.4.2 | Technetiumkomplexe | 95 |
| 3.4.3 | Rheniumkomplexe | 116 |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---|----------------------------------|-----|
| 4 | Zusammenfassung..... | 121 |
| 5 | Literaturverzeichnis..... | 129 |
| 6 | Publikationsliste | 135 |
| 7 | Kristallographischer Anhang..... | 137 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------|---|
| Äq. | äquivalent |
| Abb. | Abbildung |
| abs. | absolut |
| arom. | aromatisch |
| ber. | berechnet |
| br. | broad (breit) |
| d | Dublett |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DMF | Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| EI | Elektronenionisation |
| EPR | Electron Paramagnetic Resonanz (Elektronenspinresonanz) |
| Et | Ethyl |
| EtOH | Ethanol |
| ESI | Elektrosprayionisierung |
| gef. | gefunden |
| IR | Infrarot |
| LM | Lösungsmittel |
| m | medium (IR), Multiplett (NMR) |
| Me | Methyl |
| MeCN | Acetonitril |
| MeOH | Methanol |
| MS | Massenspektrometrie |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz) |
| Ph | Phenyl |
| ppm | parts per Million |
| s | strong (stark, IR), Singulett (NMR) |
| RT | Raumtemperatur |
| t | Triplett |
| THF | Tetrahydrofuran |
| UV | Ultraviolett |
| Vis | Visible (sichtbar) |
| vs | very strong (sehr stark) |
| w | weak (schwach) |

1 Einleitung

In der Nuklearmedizin ermöglichen diagnostische Verfahren eine detaillierte Bildgebung der Struktur von Organen und deren Funktionen. In etwa 80 % der Fälle werden dazu Technetiumverbindungen verwendet.^[1] Die β^- -strahlenden Isotope des höheren Homologen Rhenium (^{186}Re : $E_{\beta\text{max}} = 1.1 \text{ MeV}$ und ^{188}Re : $E_{\beta\text{max}} = 2.1 \text{ MeV}$) werden seit einiger Zeit für Anwendungen in der Radioimmuntherapie diskutiert.^[2] Bisher gibt es eine ganze Reihe an klinischen Studien zur Anwendung von $^{186/188}\text{Re}$ -markierten Reagenzien, jedoch werden diese bisher nicht routinemäßig in der Klinik eingesetzt.^[3-7] Die Anwendung von $^{99\text{m}}\text{Tc}$ in der Nuklearmedizin kann vor allem mit der guten und preiswerten Zugänglichkeit des Isotopes über ein Generatorsystem, aber auch mit den hervorragenden physikalischen Eigenschaften des Nuklids ($^{99\text{m}}\text{Tc}$: $E_{\gamma} = 140 \text{ keV}$, $t_{1/2} = 6 \text{ h}$) erklärt werden.^[1]

Für Forschungszwecke wird auf das langlebige, β^- -strahlende Isotop ^{99}Tc ($E_{\beta\text{max}} = 294 \text{ keV}$, $t_{1/2} = 210000 \text{ a}$) zurückgegriffen, da $^{99\text{m}}\text{Tc}$ nicht in makroskopischen Mengen verfügbar ist. Des Weiteren schließen die sehr hohe Aktivität (100 mg $\text{Na}^{99\text{m}}\text{TcO}_4$ besitzen eine Aktivität von 10^{13} Bq) und die ausgesprochen kurze Halbwertszeit die Verwendung des metastabilen Kernisomers in der präoperativen Chemie praktisch aus. Das homologe Element Rhenium wird durch seine ähnlichen chemischen Eigenschaften sehr häufig als Model für Technetium verwendet.^[3,8]

Ein grundlegendes Verständnis der Koordinationschemie des Technetiums und Rheniums ist für die Entwicklung neuer Radiopharmaka von großer Bedeutung. Viele Bausteine in der klinischen Anwendung bestehen aus einem Tc(V) -Oxido- oder Tc(V) -Dioxido-Core. Ein Beispiel für eine solche Verbindung stellt die Neutralverbindung Ceretec[®] dar (Abb. 1.1.a), die durch ihre hohe Lipophilie gut vom Gehirn aufgenommen werden kann.^[8] Bei dem anionischen $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -MAG3-Komplex (MAG3: Mercaptoacetyltriglycin) handelt es sich ebenfalls um eine Tc(V) -Oxido-Verbindung, die durch ihre hohe Hydrophilie in der Nierenzintigraphie eingesetzt wird (Abb. 1.1.b). Sie stellt damit ein Schlüsselpräparat für die nuklearmedizinische Diagnostik der renalen Ausscheidung dar. Das bisher erfolgreichste, bildgebende Radiopharmazeutikum ist das Cardiolite[®] (Abb. 1.1.c). Wie bereits der Name verrät, wird es zur Darstellung des Herzmuskels eingesetzt. Es handelt sich dabei um einen kationischen Isocyanidkomplex, in dem das Technetium in der Oxidationsstufe +I vorliegt.

1 Einleitung

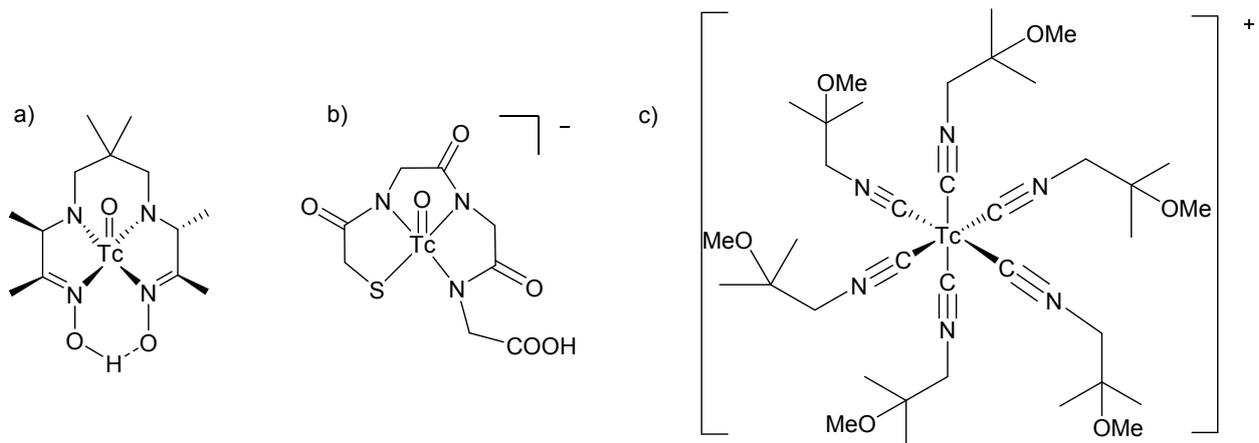


Abb. 1.1: a) Ceretec[®], b) ^{99m}Tc-MAG3 und c) Cardiolite[®].

Für die Stabilisierung von Metallzentren in niedrigen Oxidationsstufen sind besonders gut Carbonyl- oder Nitrosylliganden geeignet. Durch die vergleichsweise einfache Synthese von *fac*-[M(CO)₃X₃]²⁻-Komplexen (M = ^{99m}Tc, Re; X = Cl, Br) durch Alberto *et al.* nehmen die Carbonylverbindungen eine besondere Rolle in der nuklearmedizinischen Forschung ein.^[9–13] Nitrosylkomplexe der Übergangsmetalle sind seit vielen Jahren bekannt und wurden eingehend untersucht.^[14,15] Das NO-Molekül koordiniert für gewöhnlich über das Stickstoffatom als Nitrosylligand an das Metallion. Eine Koordination über das Sauerstoffatom als Isonitrosylligand wird weit weniger häufig beobachtet.^[16,17] Die hohe Stabilität der Ligand-Metall-Bindung in Nitrosylkomplexen basiert auf der σ -Hin- und der starken π -Rückbindung. In Nitrosylverbindungen kann der NO-Ligand als Nitrosoniumion (NO⁺), in der neutralen Form oder als Nitroxidation (NO⁻) an das Metallzentrum binden (siehe Abb. 1.2).

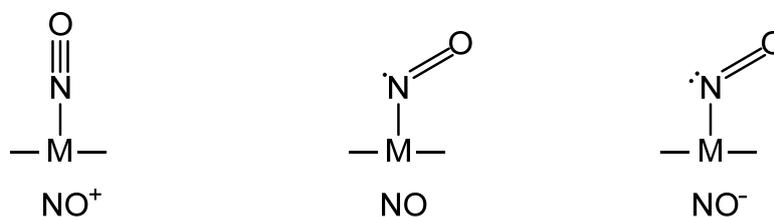


Abb. 1.2: Mögliche Bindungsarten des NO-Moleküls.

Das Nitrosoniumion (NO⁺) ist isoelektronisch zum Carbonylliganden und koordiniert linear an das Metallzentrum, wohingegen das anionische Nitroxidation (isoelektronisch zum O₂²⁻-Ion) und das neutrale NO-Molekül (isoelektronisch zu O₂) unterschiedlich stark gewinkelt koordinieren. Die

Spezies können durch Einkristallstrukturanalyse oder ^{15}N -NMR-Spektroskopie unterschieden werden. Etwas schwieriger ist die Unterscheidung allein durch IR-Spektroskopie, da es bei den Absorptionsbereichen zu Überschneidungen kommt. So befinden sich die Valenzschwingungen des NO^+ -Liganden in einem Bereich von 1450 cm^{-1} bis 1950 cm^{-1} . Liegt eine gewinkelte Form vor, verschiebt sich der Absorptionsbereich zu 1420 cm^{-1} bis 1710 cm^{-1} .

Bereits in den 60iger und 70iger Jahren machte man sich die Eigenschaften des NO-Moleküls zu Nutze und verwendete es als EPR-aktiven Sensor zur Untersuchung von Häm-Verbindungen und anderen Biomolekülen.^[14] Die fundamentale Rolle des Stickstoffmonoxides im menschlichen Körper wurde bereits in den 80iger Jahren erkannt.^[18] Seither gibt es zahlreiche Veröffentlichungen in physiologischen, medizinischen, physikalischen und auch biochemischen Zeitschriften. Durch eine Vielzahl an Untersuchungen in Arterien, Gehirn, Immunsystem, Leber, Lungen, Pankreas und Uterus wurde entdeckt, dass NO an zahlreichen biologischen Prozessen beteiligt ist.^[18] Es kann durch seine geringe Größe gut durch biologische Membranen diffundieren und so lokal verschiedene Funktionen ausüben. Für die Entdeckung des Stickstoffmonoxides als Signalmolekül in Herzkranzgefäßen wurden R. F. Furchgott, L. J. Ignarro und F. Murad im Jahre 1998 mit dem Nobelpreis für Medizin ausgezeichnet.^[19]

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung neuer Technetiumnitrosylverbindungen in den Oxidationsstufen +I und +II. Dazu wurden zunächst literaturbekannte Synthesen geeigneter Technetiumstartverbindungen optimiert und teilweise neu erarbeitet. Zum besseren Verständnis der Koordinationschemie von niedervalenten Technetiumverbindungen wurden Ligandenaustauschreaktionen mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Ligandensystemen durchgeführt und die resultierenden Produkte analysiert und charakterisiert. Der Großteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Organometallchemie des Technetiums, da auf diesem Gebiet, vor allem im Bereich der niedrigen Oxidationsstufen, bisher sehr wenig bekannt ist.

1 Einleitung

2 Ergebnisse und Diskussion

Die erste Technetiumnitrosylverbindung wurde 1963 von Eakins *et al.* aus Hexachloridotechnetat(IV), $[\text{TcCl}_6]^{2-}$, und Hydroxylamin (NH_2OH) dargestellt. Die Verbindung wurde jedoch fälschlicherweise als $[\text{Tc}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ publiziert.^[20] Erst Jahre später konnten Armstrong und Taube die Verbindung als $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ identifizieren, was später durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.^[21] Das Technetium besitzt in der beschriebenen diamagnetischen Verbindung die formale Oxidationsstufe +I. Die entsprechende Technetium(II)-Verbindung konnte durch Oxidation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ erhalten werden. Der entstandene paramagnetische Komplex wurde eingehend mittels EPR-Spektroskopie untersucht.^[22] Ligandenaustauschexperimente in 2M Salzsäure zeigten, dass die NH_3 -Liganden durch Cl^- -Liganden austauschbar sind.^[21]

Zur Darstellung von Technetiumnitrosylverbindungen werden gebräuchliche Startverbindungen wie Technetiumdioxid (TcO_2), Pertechnetat (TcO_4^-), Technetium(III)-Phosphankomplexe oder Hexahalogenidotechnetate(IV) verwendet. Als NO-Quelle dient häufig reines NO-Gas.^[23–29] In speziellen Fällen wird der Nitrosylligand durch andere Quellen wie NO^+ -Salze, HNO_3 , NaNO_2 oder NO_2 in die Verbindung eingeführt.^[30–32] Ein weiteres mögliches Nitrosylierungsreagenz ist die Acetohydroxamsäure (AHA).^[33] Dabei wird $(\text{NH}_4)[\text{TcO}_4]$ mit AHA umgesetzt. Diese Synthese wurde aufgegriffen, um weitere Technetiumnitrosylverbindungen darzustellen. Somit gelang es durch den Einsatz von AHA als NO-Quelle, die ersten Technetiumnitrosylfluoride zu synthetisieren.^[34] In den meisten Technetiumnitrosylkomplexen hat Technetium die formale Oxidationsstufen +I oder +II und der NO-Ligand ist linear als NO^+ koordiniert. In nur wenigen Fällen besitzt Technetium die Oxidationsstufe +III, wie z.B. bei $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{tmbt})_3]$, das bei der Reaktion von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4]$ und 2,3,5,6-Tetramethylbenzenethiolat entsteht.^[35] Bisher sind nur wenige Technetiumnitrosylkomplexe strukturell charakterisiert.

In den folgenden Kapiteln wird zunächst die Synthese von Technetium-Nitrosylkomplexen mit einzähnigen Liganden wie Halogeniden oder Triphenylphosphan (PPh_3) beschrieben. Im weiteren Verlauf werden Ligandenaustauschreaktionen mit unterschiedlichen Ligandensystemen vorgestellt. Dabei geht es von Reaktionen mit unterschiedlichen *P,N*-Liganden über die Synthesen von Organotechnetiumverbindungen zu großen Ligandensystemen mit mehr als zwei Donoratomen, die in der Lage sind supramolekulare Netzwerke auszubilden.

2.1 Nitrosylkomplexe mit einzähnigen Liganden

2.1.1 Technetium(II)-Nitrosylverbindungen

Viele der publizierten Technetiumnitrosylverbindungen wurden ausgehend von Technetium(II)-Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{X})]$ (X = Lösungsmittel) oder $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ dargestellt, wobei Synthese und exakte Zusammensetzung der verwendeten Komplexe häufig nicht genau bekannt sind. Die dabei am häufigsten zitierte Publikation stammt von Cheah *et al.*, bezieht sich jedoch nur auf die Synthese der analogen $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Verbindung.^[36] Die Optimierung dieser Synthese für das ^{99}Tc -Isotop stellt einen fundamentalen Schritt für die Synthese neuer Technetiumnitrosylkomplexe mit unterschiedlichen Ligandensystemen, dar. Ammoniumpertechnetat, $(\text{NH}_4)[\text{TcO}_4]$, dient als Ausgangsverbindung und Hydroxylaminhydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) als NO-Quelle. In Schema 2.1 ist ein möglicher Reaktionsverlauf für die Synthese von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4]$ beschrieben. Es sind je nach postulierter Zielverbindung ($(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4]$, $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$) auch andere Beschreibungen möglich.



Schema 2.1: Mögliche Synthese von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4]$.

Deswegen sollte zu Beginn der geplanten Arbeiten auf der Basis von Hydroxylaminhydrochlorid eine geeignete und reproduzierbare Synthese für eine universell einsetzbare Tc-Nitrosylverbindung entwickelt werden. Dabei konnte festgestellt werden, dass ein wenigstens siebenfacher Überschuss an $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ benötigt wird, um optimale Ausbeuten an der Zielverbindung zu erhalten. Hydroxylamin ist ein redoxaktives Reagenz, das dazu neigt, Elektronen an Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen abzugeben und diese durch die Ausbildung eines Metall-NO-Cores zu reduzieren. Bei der Umsetzung von $(\text{NH}_4)[\text{TcO}_4]$ mit $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in konzentrierter HCl wird eine grüne Reaktionslösung erhalten. Während der Reaktion fällt eine erhebliche Menge (bis zu 40 %) eines gelben kristallinen Feststoffes aus, der als $(\text{NH}_4)_2[\text{TcCl}_6]$ identifiziert wurde. Aus der zurückbleibenden Lösung konnte nach Zusatz von Methanol reines $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ isoliert werden. Dazu wurde der Technetiumkomplex aus der grünen Lösung nach Zugabe von Tetrabutylammoniumchlorid (NBu_4Cl) in CH_2Cl_2 extrahiert und mit MeOH kristallisiert. Der

grüne, kristalline Feststoff wurde gründlich mit Wasser gewaschen, um letzte Verunreinigungen mit $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ -Salzen sicher zu entfernen. Dabei wird die leichte Hydrolysierbarkeit von $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ zu unlöslichem TcO_2 ausgenutzt. Das IR-Spektrum von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ weist eine starke Absorptionsbande für den Nitrosylliganden bei 1803 cm^{-1} auf, was im typischen Bereich für Tc(II)-Nitrosylverbindungen liegt. Die Struktur des Komplexes wurde bereits 1987 von Brown *et al.* veröffentlicht.^[27]

Eine weitere mögliche Startverbindung für die Synthese eines sauberen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4]^{-(2-)}$ -Salzes wäre $(\text{AsPh}_4)[\text{TcO}_4]$ anstelle von $(\text{NH}_4)[\text{TcO}_4]$. Damit könnte unter Umständen die Bildung von $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ -Salzen verhindert werden. In einer analog zur oben beschriebenen Synthese durchgeführten Reaktion wurde die wässrige HCl-Lösung mit AsPh_4Cl in CH_2Cl_2 extrahiert. Durch Einengen der Lösung konnten sowohl grüne Kristalle von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ als auch gelbe Kristalle von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{TcCl}_6]$ erhalten werden. Bei der Einkristallstrukturanalyse wurde festgestellt, dass es sich weder bei den grünen noch bei den gelben Kristallen um reine Verbindungen handelt. In beiden Fällen wurden Mischkristalle gebildet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Synthese ausgehend von $(\text{NH}_4)[\text{TcO}_4]$ mit $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in konzentrierter HCl trotz der relativ großen Mengen an anfallendem $(\text{NH}_4)_2[\text{TcCl}_6]$ die geeignetste Synthese zur Darstellung von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ ist, da der Tc(IV)-Komplex quantitativ abgetrennt werden kann.

Technetium(II)-Verbindungen können aufgrund ihrer d^5 -„low spin“-Konfiguration gut mittels EPR-Spektroskopie untersucht werden. $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ liefert durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin des Technetiums ($I = 9/2$), ein EPR-Spektrum mit 10 Linien. Das erhaltene axial-symmetrische EPR-Spektrum kann allgemein durch den Spin-Hamilton-Operator beschrieben werden.

$$H_{\text{sp}} = \beta_e [g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)] + A_{\parallel}^{Tc} S_z I_z + A_{\perp}^{Tc} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (1)$$

Die Symbole weisen die üblichen Bedeutungen auf. Die X-Band-EPR-Spektren von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur und bei 77 K sind in Abb. 2.1 dargestellt.

2 Ergebnisse und Diskussion

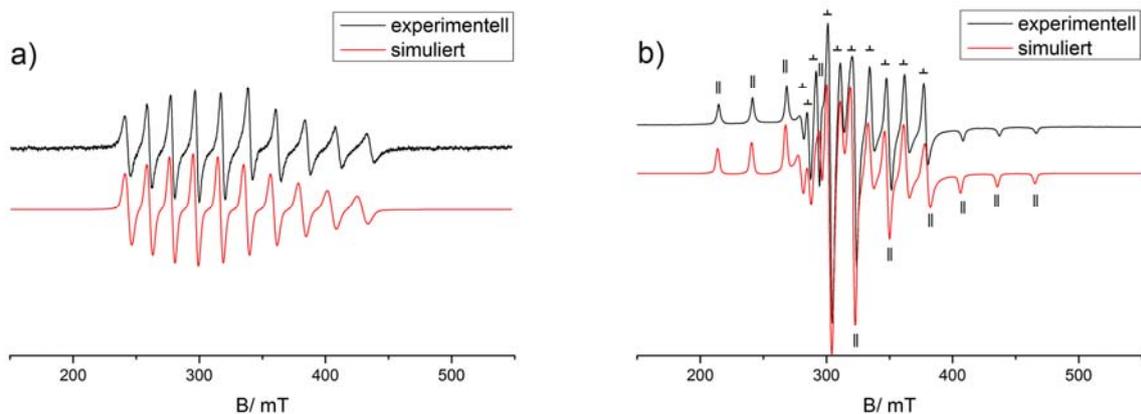


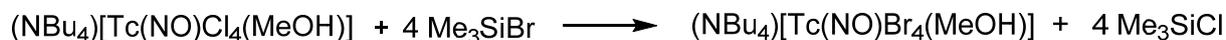
Abb. 2.1: X-Band Spektren von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur (a) und bei 77 K (b).

Das Spektrum bei Raumtemperatur zeigt das typische 10-Linien-Muster der Technetium-hyperfeinstruktur (hfs). Das EPR-Spektrum bei 77 K zeigt ein typisches axial-symmetrisches Spektrum mit je 10 aufgelösten Hyperfeinstrukturlinien in Parallel- und Senkrechtteil des Spektrums (Abb. 2.1.b). Durch die großen Linienbreiten sind Superhyperfeinstrukturwechselwirkungen (shfs) mit den Chloridoliganden nicht zu beobachten. Eine ausführliche Beschreibung der EPR-Spektroskopie an Technetium(II)-Nitrosylkomplexen mit Halogenidoliganden kann der Literatur entnommen werden.^[29,37]

Die entsprechende Nitrosylbromidoverbindung, $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{MeOH})]$, konnte analog zu $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ aus $(\text{NH}_4)[\text{TcO}_4]$, HBr und Hydroxylammoniumhydrochlorid dargestellt werden. Das farblose Reaktionsgemisch färbt während zweistündigen Erhitzens am Rückfluss rot. Nach fünfstündigem Erhitzen wurde die Reaktionslösung mit $(\text{NBu}_4)\text{Br}$ in CH_2Cl_2 extrahiert. Die nach Kristallisation aus Methanol erhaltenen roten Kristalle wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht und die Absorptionsbande der NO-Valenzschwingung konnte im erwarteten Bereich bei 1803 cm^{-1} beobachtet werden. Es ist zu erkennen, dass der Halogenidoligand nahezu keinen Einfluss auf die NO-Bindung hat. Die analytischen Daten entsprechen denen, die für die Verbindung bereits früher publiziert wurden.^[27]

Im Gegensatz zur Synthese von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ fiel bei der Reaktion in HBr kein Hexahalogenidotechnetat(IV) als Nebenprodukt an.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{MeOH})]$ ist mit der Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ mit Me_3SiBr gegeben (Schema 2.2).



Schema 2.2: Synthese von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{MeOH})]$ aus $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ und Me_3SiBr .

Die anfänglich grüne Lösung färbt sich bei Zugabe von Me_3SiBr schlagartig rot. Das entstehende, leicht flüchtige Me_3SiCl kann am Vakuum entfernt werden. $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{MeOH})]$ kann ebenfalls mittels der EPR-Spektroskopie gut charakterisiert werden. Die EPR-Spektren wurden in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur und in gefrorener Lösung gemessen und sind in Abb. 2.2 dargestellt. Sie belegen eindeutig den quantitativen Verlauf der Ligandenaustauschreaktion.

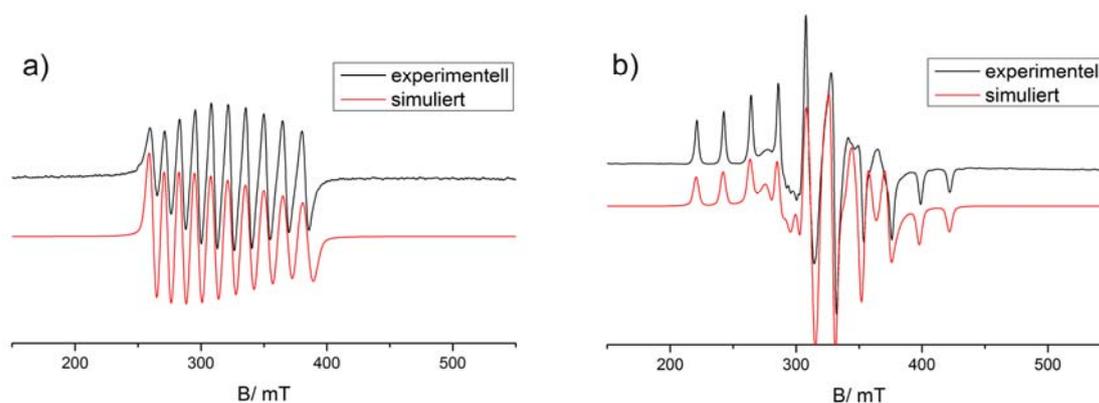


Abb. 2.2: X-Band-EPR-Spektren von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{MeOH})]$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur (a) und bei 77 K (b).

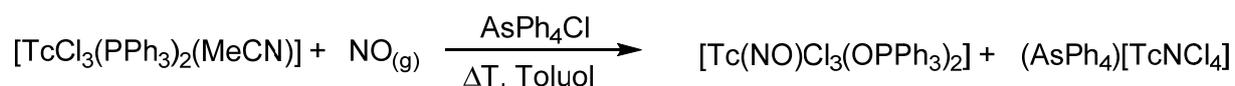
Auf eine ausführliche Diskussion der aufgenommenen EPR-Spektren soll mit Blick auf die umfangreiche Literatur dazu an dieser Stelle verzichtet werden. Das isolierte Methanol-Addukt und der beschriebene Komplex $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_4]$ unterscheiden sich EPR-spektroskopisch praktisch nicht.^[38]

Neben den Halogenidverbindungen des Technetiums stellen auch Phosphankomplexe gute Ausgangsverbindungen für Ligandenaustauschreaktionen dar. Bereits im Jahre 1989 veröffentlichte die Gruppe um Davison die Synthese einer Verbindung, die als $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ beschrieben wurde ausgehend von der Technetium(III)-Verbindung $[\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$.^[26] Der schwerlösliche Tc(III)-Komplex wurde in Toluol suspendiert und im Wasserbad erhitzt. In die Suspension wurde in der Hitze für 30 min NO-Gas eingeleitet. Das grüne Produkt dieser Reaktion

2 Ergebnisse und Diskussion

wurde mittels IR-Analyse und FAB-Massenspektrometrie charakterisiert und daraus eine Zusammensetzung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ abgeleitet. Die angegebenen EPR-Parameter stammen wegen der schweren Löslichkeit des Feststoffes ausschließlich aus der Reaktionslösung.^[26]

Versuche, die Synthese zu reproduzieren und $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ als Edukt für weitere Reaktionen zu erhalten, scheiterten zunächst. Bei einer Reaktion in siedendem Toluol ergab sich ein komplexer Reaktionsverlauf mit unerwarteten Produkten (Schema 2.3).



Schema 2.3: Umsetzung von $[\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ mit NO-Gas in siedendem Toluol.

Die Suspension von $[\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ in siedendem Toluol färbte sich, anders als unter den mildereren Bedingungen aus der Literaturstelle [26], während der Reaktion tiefrot. Aus der roten Reaktionslösung kristallisierten zunächst grüne Kristalle, die kristallographisch als $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ identifiziert werden konnten. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine charakteristische Absorptionsbande bei 1796 cm^{-1} , was der NO-Valenzschwingung zugeordnet werden kann und im erwarteten Bereich für Technetium(II)-Verbindungen liegt. Die Absorptionsbande der P-O-Schwingung kann bei 1125 cm^{-1} beobachtet werden. Die paramagnetische Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ wurde mittels EPR-Spektroskopie untersucht. Die EPR-Spektren in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur und bei 77 K sind in Abb. 2.3 dargestellt. Die EPR-Parameter sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

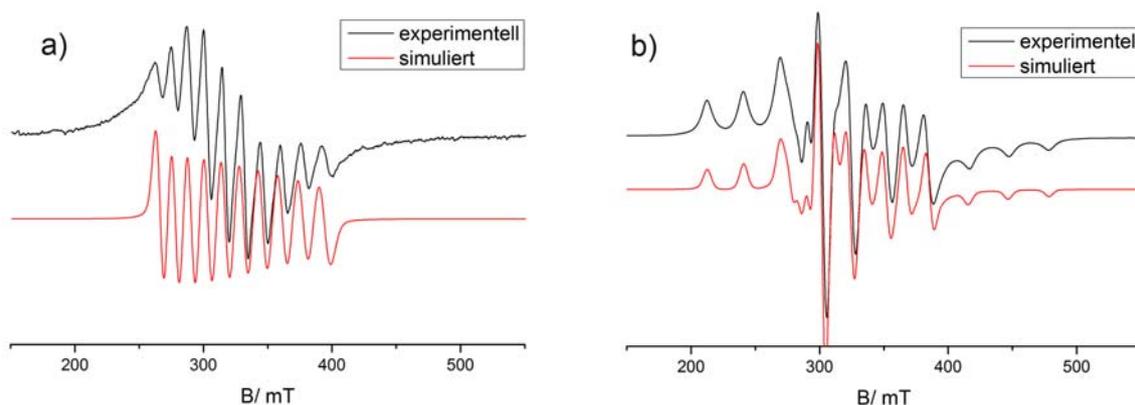


Abb. 2.3: X-Band-EPR-Spektren von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur (a) und bei 77 K (b).

Das EPR-Spektrum bei Raumtemperatur zeigt das typische 10-Linienmuster. Im axial-symmetrischen Spektrum in gefrorener Lösung kann eine Aufspaltung in einen Parallel- und Senkrechtteil beobachtet werden. Eine shfs-Wechselwirkung mit den Chloridoliganden kann durch die großen Linienbreiten nicht aufgelöst werden.

Tabelle 2.1: EPR-Parameter der Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$

| Verbindung | LM | g_{\parallel} | g_{\perp} | A_{\parallel} | A_{\perp} | g_0 | a_0^{Tc} |
|--|--------------------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-------|-------------------|
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ | CH_2Cl_2 | 1.946 | 2.013 | 268.99 | 111.78 | 1.981 | 173.18 |

A in 10^{-4} cm^{-1} , $\Delta g = \pm 0.001$, $\Delta A = \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Die Molekülstruktur der Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ ist in Abb. 2.4 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$) sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

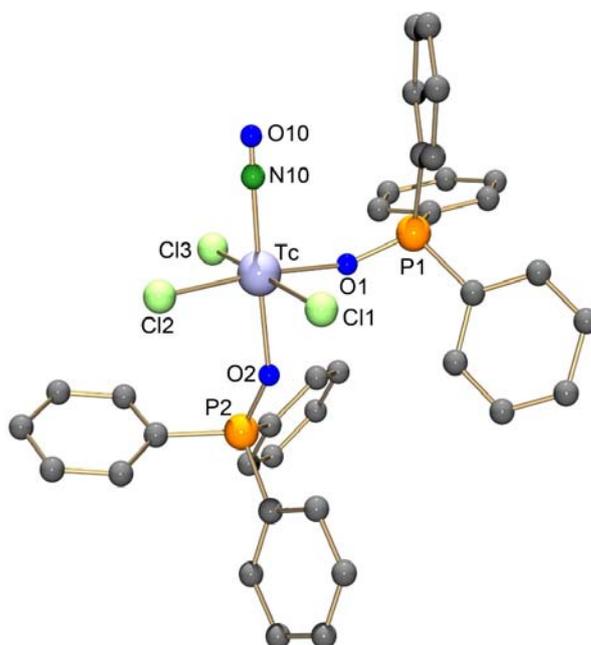


Abb. 2.4: Molekülstruktur von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das Technetiumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die OPPh_3 -Liganden sind über die Sauerstoffatome O1 und O2 an das Technetiumatom mit Abständen von 2.056(5) Å und 2.076(5) Å koordiniert. Die Bindung zum Atom O2 ist etwas länger als die zu O1, was durch einen geringen *trans*-Einfluss des NO-Liganden hervorgerufen wird. Die Abstände zu

2 Ergebnisse und Diskussion

den äquatorial koordinierten Chloratomen liegen im erwarteten Bereich. Die Tc-N10-O10-Einheit ist mit $178.6(7)^\circ$ nahezu linear koordiniert und der NO-Ligand kann somit formal als NO^+ betrachtet werden.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$. Werte jeweils für zwei unabhängige Moleküle

| Bindungslängen | | | | | |
|----------------|---------------------|------------|---------------------|------------|-----------------------|
| Tc-N10 | 1.733(7)/1.901(9) | Tc-Cl3 | 2.365(2)/2.372(2) | Tc-O2 | 2.076(5)/2.079(5) |
| Tc-Cl1 | 2.363(2)/2.367(2) | Tc-O1 | 2.056(5)/2.077(5) | N10-O10 | 1.127(8)/0.82(1) |
| Tc-Cl2 | 2.337(2)/2.265(3) | | | | |
| Bindungswinkel | | | | | |
| N10-Tc-Cl1 | 93.2(2)/ 94.2(3) | N10-Tc-Cl3 | 90.5(2)/ 91.5(3) | N10-Tc-O2 | 178.4(3)/ 179.8(4) |
| N10-Tc-Cl2 | 93.5(2) 88.4(3) | N10-Tc-O1 | 97.5(3) 97.8(3) | Tc-N10-O10 | 178.6(7) 172.6(1) |

Nach dem Abfiltrieren der grünen Kristalle von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ aus der Reaktion von $[\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ mit NO-Gas in siedendem Toluol wurde zu der roten Reaktionslösung AsPh_4Cl gegeben und es wurden rote Kristalle isoliert, die als $(\text{AsPh}_4)[\text{TcNCl}_4]$ charakterisiert werden konnten. Die IR-Daten, EPR-Parameter und die Einkristallstrukturanalyse stimmen mit denen in der Literatur überein.^[39]

Auf der Suche nach der Quelle des Nitridoliganden in $[\text{TcNCl}_4]^-$ wurden weiterführende Experimente durchgeführt. Grundsätzlich kommen mehrere Prozesse als Quelle für das Stickstoffatom in Betracht: (i) die Zersetzung des MeCN-Liganden in $[\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ bei den hohen Reaktionstemperaturen, (ii) die Zersetzung des NO-Liganden von $[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ oder $[\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ oder (iii) eine katalytische Zersetzung von NO-Gas an einer Tc-Spezies im Laufe der Reaktion. Beim 5-stündigen Erhitzen von $[\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ in siedendem Toluol ohne NO-Einleitung wurde die Lösung in regelmäßigen Abständen mittels EPR-Spektroskopie untersucht. Es konnte dabei keine $[\text{TcNCl}_4]^-$ -Bildung nachgewiesen werden. Auch beim Erhitzen der Tc(I)-Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ in siedendem Toluol konnte über einen Zeitraum von 5 Stunden keine

Spaltung des NO-Liganden beobachtet werden. Es liegt also nahe, dass es sich um eine Zersetzung des eingeleiteten NO-Gases an einer reaktiven Tc-Spezies handelt.

Wegen der grundsätzlichen Bedeutung solcher Prozesse für die technische Behandlung von Stickoxiden wurde ein weiteres Experiment mit der analogen Rheniumverbindung durchgeführt. $[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ wurde analog zur Technetiumverbindung in Toluol suspendiert und mit NO-Gas versetzt. Die Lösung färbt sich, auch im Falle der Rheniumverbindung, tiefrot und aus der Reaktionslösung konnten grüne Kristalle von $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ isoliert werden. Eine NO-Spaltung und die Bildung von $[\text{ReNCl}_4]^-$ wurde jedoch nicht beobachtet. Das IR-Spektrum von $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ zeigt eine starke Absorptionsbande bei 1735 cm^{-1} , was einer NO-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Die P-O-Valenzschwingung kann bei 1123 cm^{-1} beobachtet werden. Die Molekülstruktur der Verbindung wird in Abb. 2.5 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

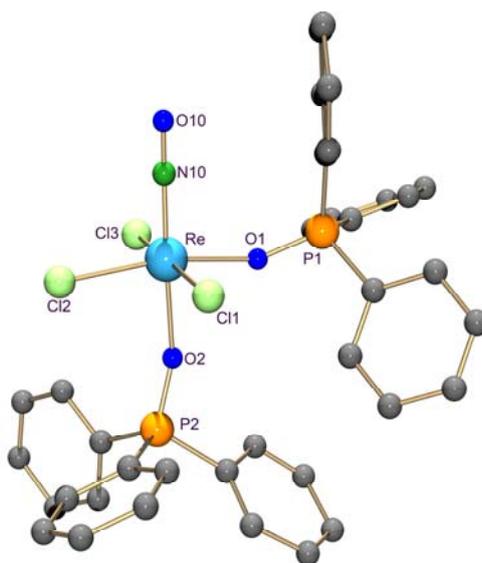


Abb. 2.5: Molekülstruktur von $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

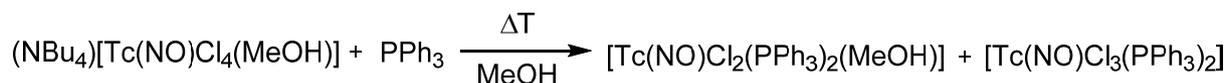
Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und das Rheniumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Wie auch schon bei der analogen Technetiumverbindung sind die OPPh_3 -Liganden über die Sauerstoffatome O1 ($2.056(5)\text{ \AA}$) und O2 ($2.076(5)\text{ \AA}$) an das Metallzentrum gebunden. Der Nitrosylligand ist mit einem Winkel von $178.6(7)^\circ$ koordiniert und kann somit auch hier als NO^+ -Ligand betrachtet werden.

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [Re(NO)Cl₃(OPPh₃)₂]

| Bindungslängen | | | | | |
|----------------|----------|------------|----------|------------|----------|
| Re-N10 | 1.733(7) | Re-Cl3 | 2.337(2) | Tc-O2 | 2.076(5) |
| Re-Cl1 | 2.363(2) | Re-O1 | 2.056(5) | N10-O10 | 1.127(8) |
| Re-Cl2 | 2.365(2) | | | | |
| Bindungswinkel | | | | | |
| N10-Re-Cl1 | 93.2(2) | N10-Re-Cl3 | 90.5(2) | N10-Re-O2 | 178.4(3) |
| N10-Re-Cl2 | 93.5(2) | N10-Re-O1 | 97.5(3) | Re-N10-O10 | 178.6(7) |

Durch den unerwarteten Verlauf der Reaktion von [TcCl₃(PPh₃)₂(MeCN)] mit NO-Gas wurde für die Synthese der Technetium(II)-Verbindung [Tc(NO)Cl₃(PPh₃)₂] ein anderer Syntheseweg verfolgt. Er ist in Schema 2.4 dargestellt. Die Technetium(II)-Verbindung [Tc(NO)Cl₃(PPh₃)₂] wurde direkt aus (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] mit einem Überschuss an PPh₃ in MeOH hergestellt. Bekannt ist die Synthese bereits für den Technetium(I)-Komplex [Tc(NO)Cl₂(PPh₃)₂(MeOH)], der auch hier in einer Ausbeute von ca. 40 % aus der Reaktionslösung ausfällt.^[40] Aus dem Reaktionsrückstand wurde mit einem Lösungsmittelgemisch von CH₂Cl₂/MeOH die Technetium(II)-Verbindung [Tc(NO)Cl₃(PPh₃)₂] mit einer Ausbeute von 30 % isoliert.



Schema 2.4: Synthese von [Tc(NO)Cl₂(PPh₃)₂(MeOH)] und [Tc(NO)Cl₃(PPh₃)₂].

Das IR-Spektrum von [Tc(NO)Cl₃(PPh₃)₂] zeigt für die NO-Valenzschwingung eine starke Absorptionsbande bei 1784 cm⁻¹. [Tc(NO)Cl₃(PPh₃)₂] ist in gängigen organischen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ oder CHCl₃ nicht löslich, jedoch in DMF oder DMSO. Es musste daher auf die Aufnahme eines EPR-Spektrums bei Raumtemperatur verzichtet werden. Im axial-symmetrischen Spektrum bei 77 K (Abb. 2.6) können im Parallelteil die shfs-Wechselwirkungen mit den beiden P-Atomen beobachtet werden. Die Aufspaltung in Triplets belegt die Anwesenheit von zwei P-Atomen in der äquatorialen Koordinationssphäre. Im Senkrechtheil des Spektrums kann keine shfs-Wechselwirkung aufgelöst werden.

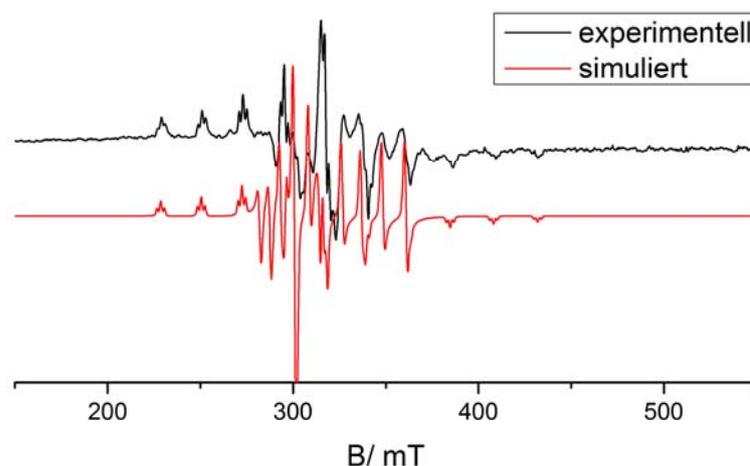


Abb. 2.6: X-Band-EPR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ in DMSO bei 77 K.

Die EPR-Parameter sind in Tabelle 2.4 und mit denen der strukturanalogen Verbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ verglichen.^[23] Es bleibt festzustellen, dass es sich bei der von Pearlstein *et al.* EPR-spektroskopisch vermessenen Verbindung vermutlich wirklich um $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ handelt.^[26] Das im Anhang der Publikation abgebildete Spektrum ist jedoch von sehr geringer Intensität und deswegen auch schlecht aufgelöst. Die in Literaturstelle [26] isolierte grüne Verbindung ist jedoch sehr wahrscheinlich ebenfalls $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ und nicht wie angegeben der orange-rote Phosphankomplex $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$.

Tabelle 2.4: EPR-Parameter der Verbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$

| Verbindung | LM | g_{\parallel} | g_{\perp} | A_{\parallel} | A_{\perp} | A_{\parallel}^p | g_0 | a_0^{Tc} |
|---|--------------------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-------------------|-------|-------------------|
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ | DMSO | 2.039 | 2.085 | 215.29 | 85.18 | 19.1 | - | - |
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ ^[23] | CH_2Cl_2 | 2.034 | 2.053 | 215.5 | 88.0 | 19.1 | 2.045 | 124.9 |

A in 10^{-4} cm^{-1} , $\Delta g = \pm 0.001$, $\Delta A = \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Aus einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ -Lösung konnten orange-rote Kristalle von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abb. 2.7 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$) sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

2 Ergebnisse und Diskussion

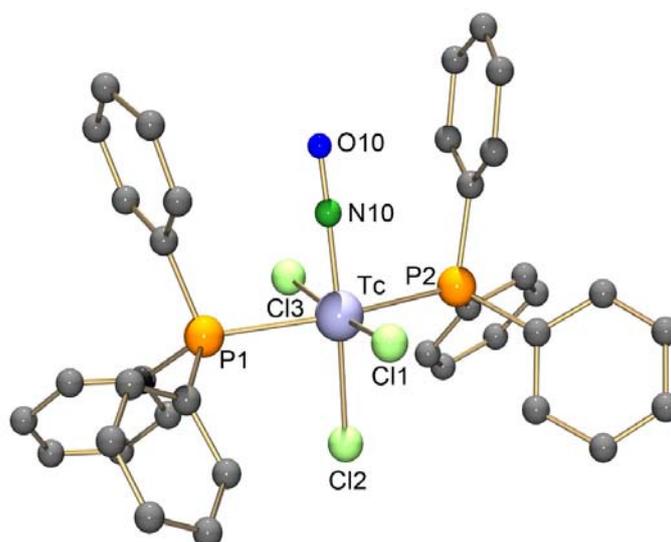


Abb. 2.7: Molekülstruktur von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Technetiumatom ist leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert und in der äquatorialen Koordinationsebene befinden sich zwei Chlorido- und zwei PPh_3 -Liganden. Der NO-Ligand ist mit einem Winkel von $172(1)^\circ$ linear koordiniert und somit kann die NO-Gruppe formal als NO^+ betrachtet werden.

Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

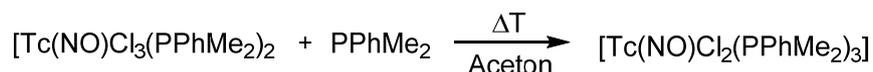
| Bindungslängen | | | | | |
|----------------|----------|------------|----------|------------|----------|
| Tc-N10 | 1.805(8) | Tc-Cl3 | 2.128(2) | Tc-P2 | 2.522(3) |
| Tc-Cl1 | 2.340(3) | Tc-P1 | 2.533(3) | N10-O10 | 1.15(1) |
| Tc-Cl2 | 2.405(4) | | | | |
| Bindungswinkel | | | | | |
| N10-Tc-Cl1 | 85.0(4) | N10-Tc-Cl3 | 95.2(5) | N10-Tc-P2 | 89.5(3) |
| N10-Tc-Cl2 | 175.8(4) | N10-Tc-P1 | 90.0(3) | Tc-N10-O10 | 172(1) |

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Darstellung einer Technetium(II)-Nitrosylverbindung mit PPh_3 -Liganden möglich ist, jedoch nur in relativ geringen Ausbeuten verläuft. Die Verwendung des deutlich basischeren Liganden PPhMe_2 liefert hingegen die Technetium(II)-Nitrosylverbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ mit sehr guter Ausbeute.^[23] Zur Untersuchung von Ligandenaustauschreaktionen, ausgehend von Technetium(II)-Komplexen,

stellt daher $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ die bessere Startverbindung dar. Die Halogenverbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]^-$ und $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{MeOH})]^-$ sind ebenfalls gut zugängliche Technetium(II)-Nitrosylverbindungen, die von eventuell anfallenden Nebenprodukten gut isoliert werden können und somit für weiterführende Reaktionen eingesetzt werden können.

2.1.2 Technetium(I)-Nitrosylverbindungen

Bereits im vorherigen Kapitel wurde die literaturbekannte Technetium(II)-Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ vorgestellt. Durch die Umsetzung dieser Technetium(II)-Verbindung mit einem Überschuss an PPhMe_2 kann die entsprechende Technetium(I)-Nitrosylverbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPhMe}_2)_3]$ erhalten werden (Schema 2.5). Bereits bekannt ist eine ähnliche Synthese für die analoge Thionitrosylverbindung $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_2(\text{PPhMe}_2)_3]$.^[41]

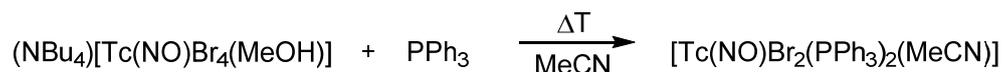


Schema 2.5: Synthese von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPhMe}_2)_3]$ aus $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ und PPhMe_2 .

Die dunkelgrüne Reaktionslösung färbte sich im Verlauf der Reaktion orangefarben und es konnte ein orange-roter Feststoff aus der Lösung isoliert werden. Das IR-Spektrum der Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPhMe}_2)_3]$ zeigt eine starke Absorptionsbande bei 1699 cm^{-1} , die der NO-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Im ^{99}Tc -NMR-Spektrum kann ein Signal bei -157 ppm detektiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum können die Methylsignale bei 0.98 ppm , sowie bei 0.69 ppm und 0.56 ppm beobachtet werden. Die Wasserstoffatome der Phenylringe werden im erwarteten Bereich bei 6.23 ppm als Multipletts detektiert. Eine ungewöhnlich starke Verschiebung des Signals ins Tieffeld konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden. Das sehr breite und schlecht aufgelöste Signal der P-Atome kann bei 0.38 ppm beobachtet werden. Diese extrem starke Verschiebung und Verbreiterung der Resonanzlinien wurde auch schon bei anderen Technetiumverbindungen beobachtet und resultiert aus der Kopplung des ^{31}P -Kerns mit dem Quadrupolmoment von ^{99}Tc .^[42]

Eine der am häufigsten eingesetzten Technetium(I)-Verbindungen für Ligandenaustauschreaktionen ist der Chloridokomplex $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$. Die Verbindung wird aus $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ und einem Überschuss an PPh_3 in MeCN dargestellt.^[40] Die analoge Bromidverbindung ist bisher nicht beschrieben. In Schema 2.6 ist der zum Chloridokomplex analoge Reaktionsverlauf dargestellt.

2 Ergebnisse und Diskussion



Schema 2.6: Synthese von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ aus $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{MeOH})]$ und PPh_3 .

Das IR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ ist identisch zu dem von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ und die Absorptionsbande der NO-Valenzschwingung kann bei 1721 cm^{-1} beobachtet werden. Es zeigt deutlich, dass der Halogenligand keinen Einfluss auf die NO-Gruppe ausübt. Durch die extrem schwere Löslichkeit von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ in den meisten Lösungsmitteln konnten bisher keine Kristalle erhalten werden, die die Struktur der Verbindung mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigen könnten.

2.2 Technetiumnitrosylverbindungen mit *P,N*-Liganden

Die Phosphanamine H₂L1 - H₂L3 gehören zu einer Klasse von Liganden, die mit ihren Stickstoff- und Phosphoratomen sowohl harte als auch weiche Donoren besitzen. Somit können Übergangsmetalle in hohen und niedrigen Oxidationsstufen stabilisiert werden. Das Koordinationsverhalten solcher Verbindungen wurden mit einer Reihe von Übergangsmetallen eingehend untersucht.^[43–47] Die meisten Studien wurden mit der Verbindung H₂L2 durchgeführt (Abb. 2.8).

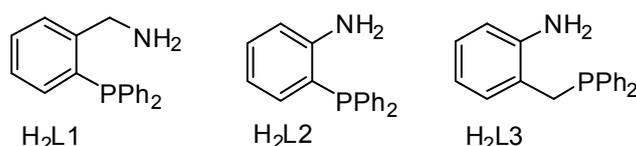


Abb. 2.8: Unterschiedliche aromatische und aliphatische *P, N*-Ligandensysteme.

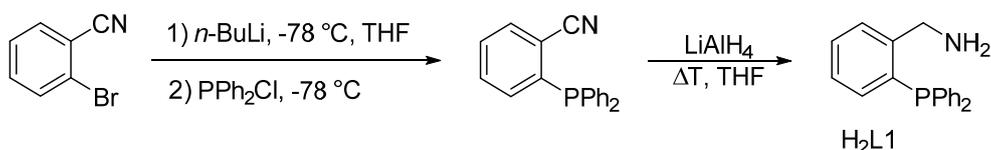
In der Koordinationschemie von Technetium und Rhenium fanden insbesondere die Liganden H₂L2 und H₂L3 Beachtung. Reaktionen mit H₂L2 wurden ausgehend von MO₄⁻ (M = Re, Tc) oder anderen gängigen Oxidorhenium(V)- und Oxidotechnetium(V)-Verbindungen durchgeführt. Neutrale Verbindungen der Form [MO(HL₂)₂X] (M = Re, Tc; X = Halogenid-, Hydroxid-, Alkoxid- oder Carboxylliganden) konnten isoliert werden.^[44] Darüber hinaus wurden aber auch neutrale oder kationische Verbindungen der Form [Tc^{III}(HL₂)₃] oder [Tc^{III}(H₂L₂)(HL₂)₂] mit nur einfach protoniertem Aminophosphan erhalten.^[45] Unter bestimmten Bedingungen deprotoniert der Ligand H₂L2 doppelt und ersetzt den Oxidoliganden unter der Bildung eines Phenylimidoliganden.^[45,46] Die Bildung so unterschiedlicher Verbindungen zeigt die hohe Flexibilität des Liganden. Der Ligand H₂L3 bildet ebenfalls Oxidorheniumverbindungen aus, jedoch wird der Ligand dabei nicht deprotoniert.^[47] Auch die Einwirkung von Base führt nicht zu einer Deprotonierung des Liganden, sondern ausschließlich zur Chloridabstraktion und zur Bildung eines trimeren Komplexes [{ReOCl(H₂L₃)}O]₃.^[47] Die unterschiedliche Reaktivität der Verbindungen H₂L2 und H₂L3 basiert auf der besseren Delokalisierung der Elektronen in den fünfgliedrigen Chelatringen der H₂L2-Verbindungen. Dagegen wird in den sechsgliedrigen Chelatringen der H₂L3-Komplexe, die eine CH₂-Gruppen enthalten, eine mögliche π-Konjugation erschwert. Interessanterweise ist über Übergangsmetallkomplexe mit dem Liganden H₂L1 erstaunlich wenig bekannt. Die Tatsache, dass es sich bei dieser Verbindung um ein aliphatisches Amin handelt, macht einen Vergleich mit den aromatischen Aminen H₂L2 und H₂L3 interessant. Strukturell charakterisiert wurde bisher ausschließlich ein einziger Übergangsmetallkomplex mit

2 Ergebnisse und Diskussion

dem unsubstituierten Liganden H₂L1. Es handelt sich dabei um den kationischen Ruthenium(II)-Komplex [Ru(H₂L1)(py)(Cp*)]⁺.^[48] Dementgegen wurden bereits zahlreiche Komplexe mit dem entsprechenden NMe₂-Derivat oder mit tri- oder tetradentaten *P,N*-Liganden, die H₂L1-Bausteine enthalten, publiziert.^[49]

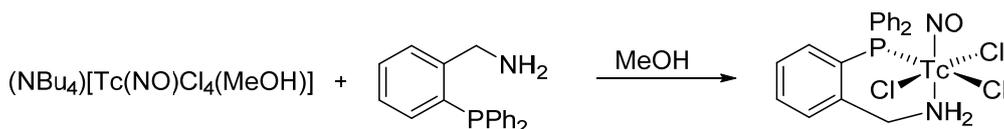
2.2.1 Komplexe mit (2-Aminomethylphenyl)diphenylphosphan, H₂L1

H₂L1 wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[50] Die Synthese ist in Schema 2.7 gezeigt.



Schema 2.7: Synthese von (2-Aminomethylphenyl)diphenylphosphan (H₂L1).

Bei der Umsetzung von (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] mit einem Äquivalent H₂L1 in MeOH konnte das erwartete 1:1-Ligandenaustauschprodukt [Tc(NO)Cl₃(H₂L1-κ_{N,P})] erhalten werden (siehe Schema 2.8). Die anfänglich grüne Reaktionslösung färbt sich nach zweistündigem Erhitzen am Rückfluss orange-braun. Das Reaktionsprodukt konnte durch Einengen der Lösung erhalten werden. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt bei 1798 cm⁻¹ eine starke Absorptionsbande, die der NO-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Die Bande befindet sich im typischen Bereich für Technetium(II)-Verbindungen.



Schema 2.8: Reaktion von (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] mit H₂L1 in MeOH.

Das Technetiumatom liegt in der formalen Oxidationsstufe +II vor. Damit kann das Produkt, das eine d⁵-„Low spin“-Konfiguration aufweist, mittels EPR-Spektroskopie untersucht werden. [Tc(NO)Cl₃(H₂L1-κ_{N,P})] ist in gängigen organischen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ oder CHCl₃ nicht löslich, löst sich jedoch in DMF und kann somit ausschließlich in gefrorener Lösung EPR-spektroskopisch untersucht werden. Das erhaltene axial-symmetrische EPR-Spektrum ist in Abb. 2.9 dargestellt. Die ⁹⁹Tc-Hyperfeinstrukturereignisse (hfs) sind im Parallelteil des Spektrums durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem äquatorialen Phosphoratom (³¹P-Kernspin *I* = 1/2),

in Dubletts aufgespalten. Die Superhyperfeinwechselwirkung (shfs) ist im Senkrechteil schlecht aufgelöst. Die aufgelösten ^{31}P -shfs reflektieren ein erhebliches Maß an Spindichte am Phosphoratom und ist ein experimenteller Beweis, dass sich nur ein Phosphoratom in der äquatorialen Koordinationsebene befindet. Ein Vergleich mit der Thionitrosylverbindung $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)(\text{OPPhMe}_2)]$ bestätigt diese Aussage.^[51] Die EPR-Parameter der Verbindung stimmen relativ gut überein und sind in Tabelle 2.6 vergleichend mit $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ dargestellt.

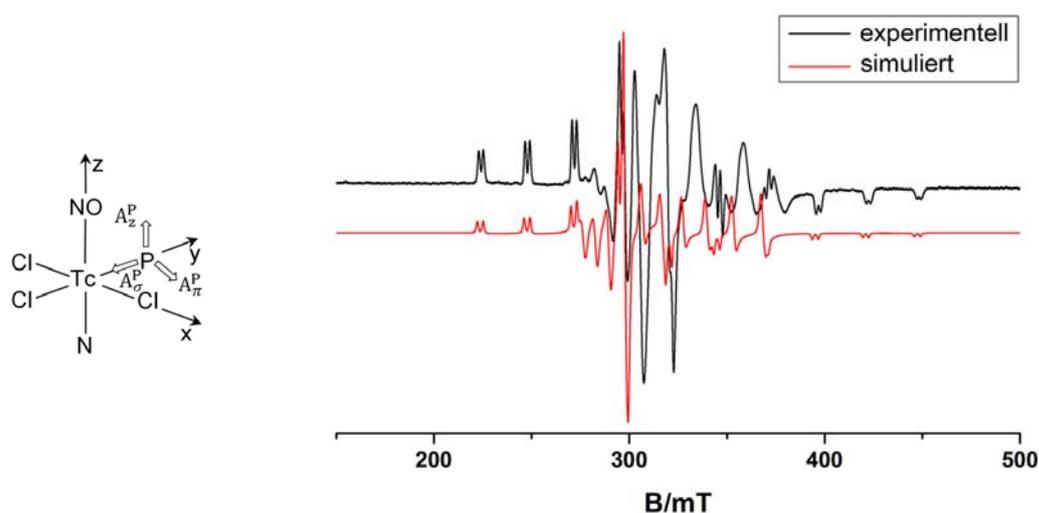


Abb. 2.9: Experimentelles und simuliertes X-Band-EPR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L}1-\kappa\text{N},\text{P})]$ in DMF bei 77 K.

Tabelle 2.6: EPR-Parameter der Verbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L}1-\kappa\text{N},\text{P})]$, $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ und $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)(\text{OPPhMe}_2)]$

| Verbindung | LM | g_{\parallel} | g_{\perp} | A_{\parallel} | A_{\perp} | A_{\parallel}^{P} |
|--|--------------------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|----------------------------|
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L}1-\kappa\text{N},\text{P})]$ | DMF | 2.021 | 2.091 | 234.9 | 99.6 | 28.3 |
| $[\text{Tc}(\text{NS})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)(\text{OPPhMe}_2)]$ ^[51] | CH_2Cl_2 | 1.985 | 2.037 | 259.8 | 111.0 | 23.7 |
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ ^[52] | CH_2Cl_2 | 2.034 | 2.053 | 214.5 | 88.0 | 19.1 |

A in 10^4 cm^{-1} , $\Delta g = \pm 0.001$, $\Delta A = \pm 1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$,

Aus einem Lösungsmittelgemisch aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1:1) konnten orange-braune Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. In Abb. 2.10 ist die

2 Ergebnisse und Diskussion

Molekülstruktur von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L1-}kN,P)]$ dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.7 zusammengefasst.

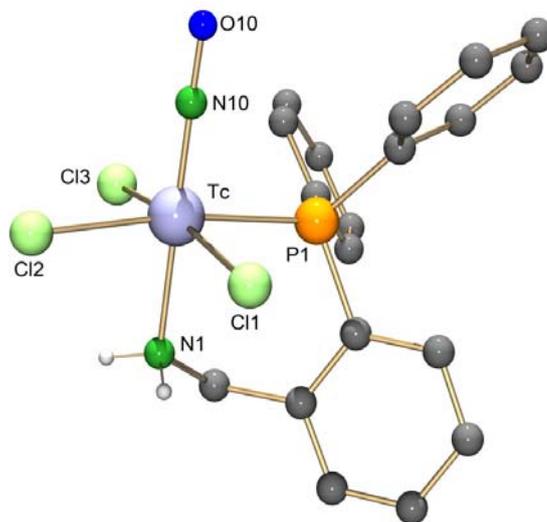


Abb. 2.10: Molekülstruktur von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L1-}kN,P)]$. Zur besseren Übersichtlichkeit werden nur die an N1 gebundenen Wasserstoffatome dargestellt.

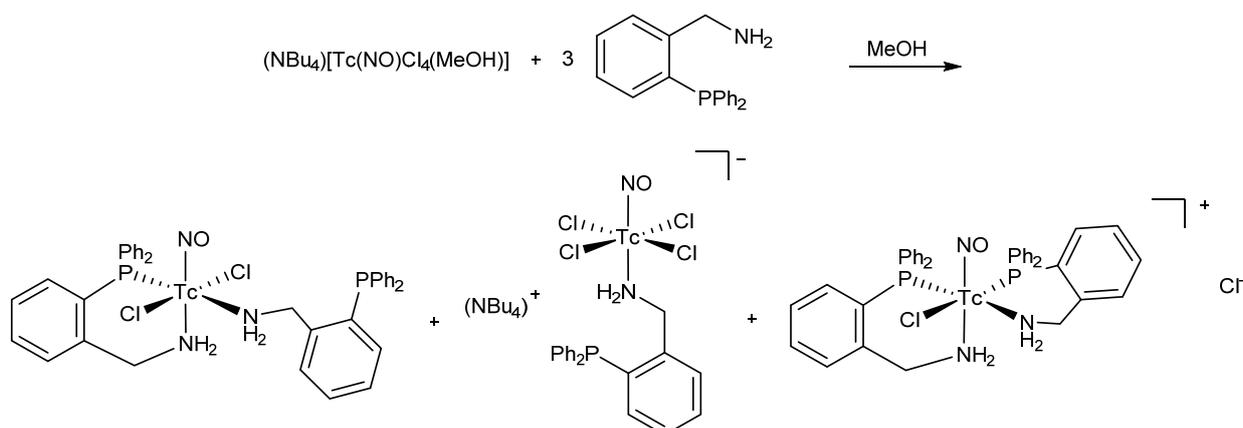
Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Technetiumatom liegt im Molekül verzerrt oktaedrisch koordiniert vor. Der neutrale Ligand $\text{H}_2\text{L1}$ koordiniert als Chelatligand an das Technetium. Das Stickstoffatom N1 koordiniert in *trans*-Stellung zum linear gebundenen Nitrosylliganden. Der Tc-N10-O10 Bindungswinkel beträgt $177.9(7)^\circ$ und somit ist der Nitrosylligand formal als NO^+ zu betrachten. Die Winkel zwischen N10, dem Technetiumatom und den Donoratomen in der äquatorialen Ebene sind größer als 90° .

Tabelle 2.7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und-winkel ($^\circ$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L1-}kN,P)]$

| Bindungslängen | | | | | |
|----------------|----------|-----------|----------|------------|----------|
| Tc-N10 | 1.745(6) | Tc-Cl3 | 2.357(2) | Tc-N1 | 2.175(6) |
| Tc-Cl1 | 2.357(2) | Tc-P1 | 2.470(2) | N10-O10 | 1.175(8) |
| Tc-Cl2 | 2.401(2) | | | | |
| Bindungswinkel | | | | | |
| N10-Tc-Cl1 | 97.5(2) | N10-Tc-P1 | 92.0(2) | N10-Tc-Cl3 | 94.8(2) |
| N10-Tc-Cl2 | 95.2(2) | N10-Tc-N1 | 179.3(3) | Tc-N10-O10 | 177.9(7) |

Die geringe Ausbeute von 40 % lässt auf die Bildung weiterer Reaktionsprodukte schließen. Bisher ist es jedoch nicht gelungen, weitere Verbindungen, in reiner Form, zu isolieren. EPR-Untersuchungen des Reaktionsverlaufes lassen ausschließlich die Aussagen zu, dass $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})]$ das einzige Technetium(II)-Produkt ist. Die Verfolgung des Reaktionsverlaufes mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt hingegen eine Vielzahl an neuen Signalen. Zum einen wird vermutlich ein Teil des Liganden oxidiert, zum anderen entstehen neue Technetium(I)-Verbindungen, die bisher nicht isoliert werden konnten.

Die Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ mit einem 3-fachen Überschuss des Liganden $\text{H}_2\text{L1}$ führte zur parallelen Bildung einer Reihe an Technetiumverbindungen mit dem Metall in unterschiedlichen Oxidationsstufen (Schema 2.9).



Schema 2.9: Reaktion von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ mit 3 Äquivalenten $\text{H}_2\text{L1}$ in MeOH .

Die grüne Reaktionslösung färbt sich nach zweistündigem Erhitzen am Rückfluss orange-rot. Als Hauptprodukt konnte mit einer Ausbeute von 40 % die orangefarbene diamagnetische Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{M})]$ als Feststoff erhalten werden. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt die NO-Valenzschwingung bei 1717 cm^{-1} und damit im typischen Bereich von Technetium(I)-Nitrosylverbindungen.^[52] Der Wert ist deutlich kleiner als bei der bereits diskutierten Technetium(II)-Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})]$. Die Ergebnisse stimmen mit anderen strukturähnlichen Tc(II)- und Tc(I)-Paaren überein und spiegeln die höhere Rückbindung in Tc(I)-Komplexen wider.^[21,22,53] Das ^1H -NMR-Spektrum der Tc(I)-Verbindung zeigt die erwarteten Signalgruppe für die unterschiedlichen Methylenprotonen bei 3.13 ppm und 1.01 ppm. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ausschließlich ein schmales Signal bei -17.1 ppm zu beobachten, was dem unkoordinierten P-Atom des Liganden zugeordnet werden kann. Das Signal des koordinierten

2 Ergebnisse und Diskussion

P-Atoms konnte nicht aufgelöst werden, was für Technetiumphosphankomplexe nicht ungewöhnlich ist und früher bereits mit einer skalaren Kopplung zwischen ^{31}P - und dem ^{99}Tc -Kern erklärt wurde.^[42] Ein ^{99}Tc -NMR-Signal der Verbindung konnte ebenfalls nicht aufgelöst werden.

Kristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus CH_2Cl_2 und MeOH erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abb. 2.11 dargestellt. In Tabelle 2.9 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

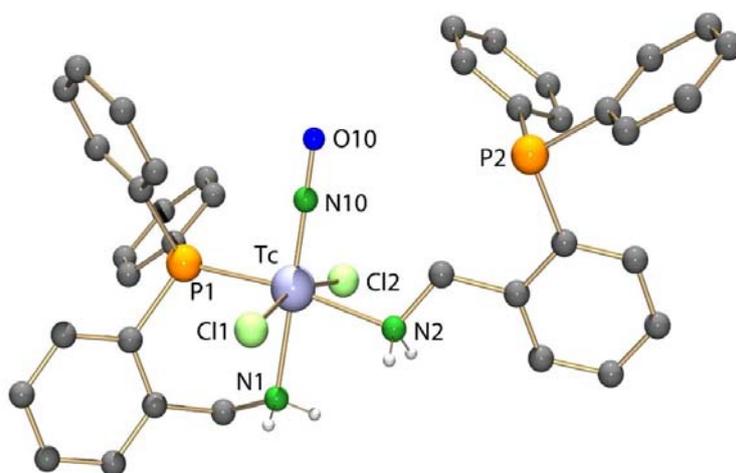


Abb. 2.11: Molekülstruktur von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur die an N1 und N2 gebundenen Wasserstoffatome dargestellt.

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$. Das Technetiumatom liegt verzerrt oktaedrisch koordiniert vor. Einer der beiden neutralen $\text{H}_2\text{L1}$ -Liganden koordiniert als P,N -Chelator, während der zweite einzähnig über das N2-Atom koordiniert ist. Das Stickstoffatom N1 des zweizähnig koordinierten Phosphanamins besetzt die *trans*-Stellung zum linear gebundenen Nitrosylliganden. Somit kann das Phosphoratom P1 nur in der äquatorialen Ebene an das Technetiumatom koordinieren. Der Tc-N10-O10-Winkel beträgt $178.9(3)^\circ$. Somit ist der Nitrosylligand formal als NO^+ zu betrachten. Die Winkel zwischen dem Nitrosylliganden und den Atomen in der äquatorialen Koordinationsebene sind größer als 90° , was durch den Raumbedarf der Tc-N-Mehrfachbindung zur Nitrosylgruppe erklärt ist. Der zweite Ligand $\text{H}_2\text{L1}$ ist einzähnig über das N2-Atom an das Technetiumatom koordiniert und in *trans*-Position zum P1-Atom des zweizähnig koordinierenden $\text{H}_2\text{L1}$ -Liganden angeordnet.

Neben der Technetium(I)-Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$ konnte aus der Reaktion von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ mit einem Überschuss des Liganden $\text{H}_2\text{L1}$ in MeOH als

Nebenprodukt $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$ isoliert werden. Wie auch schon bei der diskutierten Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$, kann auch bei der Technetium(II)-Verbindung beobachtet werden, dass der neutrale Ligand $\text{H}_2\text{L1}$ einzähnig über das N1-Atom an das Technetiumatom koordiniert. Das IR-Spektrum von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$ zeigt eine deutliche NO-Absorptionsbande bei 1784 cm^{-1} , was im typischen Bereich für Tc(II)-Komplexe liegt. Durch die unveränderte Oxidationsstufe des Metallzentrums von +II und keinerlei Veränderungen in der äquatorialen Ebene, sollte ein zur Startverbindung $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ kaum verändertes, gut aufgelöstes EPR-Spektrum zu erwarten sein. Die experimentellen und simulierten EPR-Spektren von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$ bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 und in gefrorener Lösung sind in Abb. 2.12 dargestellt. In Tabelle 2.8 sind die EPR-Parameter der Verbindungen $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$ und $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ vergleichend aufgeführt.

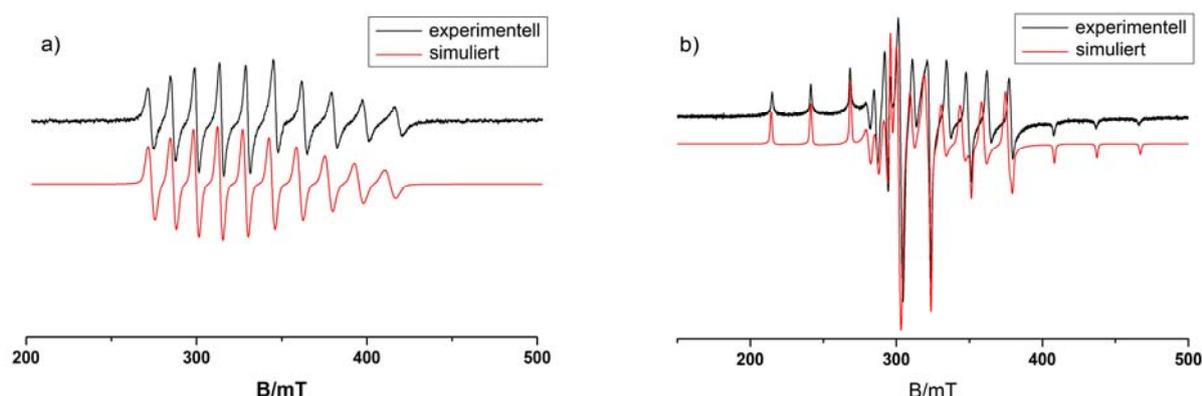


Abb. 2.12: X-Band-EPR-Spektren der Verbindung $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur (a) und bei 77 K (b).

Im isotropen EPR-Spektrum (Abb. 2.12.a) ist das erwartete 10-Linienmuster zu beobachten. Durch die oben beschriebene Symmetrie der Molekülorbitale in „xy-Richtung“ hat der in *trans*-Stellung zu NO^+ koordinierte Ligand $\text{H}_2\text{L1}$ eine nur geringe Auswirkungen auf die EPR-Parameter der Verbindung $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$ (vgl. Tabelle 2.8). Im axial-symmetrischen Spektrum in gefrorener Lösung sind Parallel- und Senkrechteile des Spektrums gut aufgelöst. Im Spektrum sind keine Liganden Superhyperfeinwechselwirkungen (shfs) wie in Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})]$ zu beobachten. Mögliche Chlor-shfs-Wechselwirkungen sind so schmal, dass sie nicht aufgelöst werden. Die experimentellen g -Werte und Kopplungskonstanten von

2 Ergebnisse und Diskussion

(NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(H₂L1-κN)] unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der Startverbindung (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)]. Das ist in Übereinstimmung mit dem erwarteten „d_{xy}-Charakters“ des Molekülorbitals des ungepaarten Elektrons. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits für andere Technetium(II)-Komplexe gemacht.^[21–25,37,53,54]

Tabelle 2.8: EPR-Parameter ausgewählter Tc(II)-Nitrosylverbindungen

| Verbindung | in | g | g _⊥ | A | A _⊥ | g ₀ | a ₀ ^{Tc} |
|---|---------------------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|------------------------------|
| (NBu ₄)[Tc(NO)Cl ₄ (H ₂ L1-κN)] | CH ₂ Cl ₂ | 1.989 | 2.083 | 258.9 | 105.2 | 2.037 | 151.8 |
| (NBu ₄)[Tc(NO)Cl ₄ (MeOH)] | CH ₂ Cl ₂ | 1.991 | 2.049 | 261.6 | 103.4 | 2.042 | 148.7 |

A in 10⁻⁴ cm⁻¹, Δg = ±0.001, ΔA = ±1 · 10⁻⁴ cm⁻¹

Einkristalle von (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(H₂L1-κN)] konnten direkt aus der Reaktionslösung bei 4 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abb. 2.13 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst.

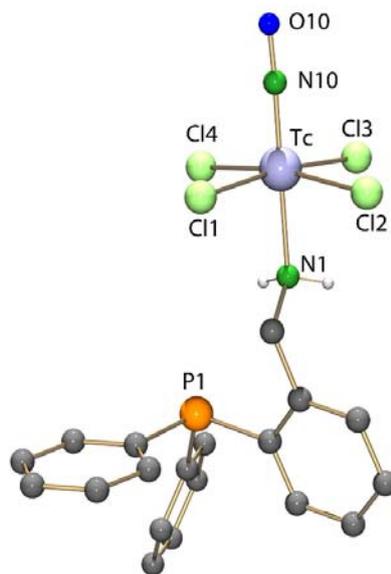


Abb. 2.13: Molekülstruktur des [Tc(NO)Cl₄(H₂L1-κN)]⁻-Anions. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur die an N1 gebundenen Wasserstoffatome dargestellt

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Das Technetiumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Tc-N10-O10-Winkel beträgt 178.2(3)°. Damit ist der Nitrosylligand formal als NO⁺ zu betrachten. Es ist deutlich zu erkennen, dass der neutrale Ligand H₂L1 einzähnig

über das Stickstoffatom N1 an das Technetiumatom koordiniert ist und damit den Methanoliganden in der Startverbindung $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ ohne weitere Veränderungen in der Koordinationssphäre des Metalls ersetzt. Die Aufweitung der Winkel zwischen dem Technetiumatom und den Donoratomen in der äquatorialen Ebene kann durch den Platzbedarf des Nitrosylliganden erklärt werden.

Im weiteren Verlauf der Reaktion von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ mit einem Überschuss des Liganden $\text{H}_2\text{L1}$ in MeOH wurden geringe Mengen einer weiteren Technetium(I)-Verbindung, $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L1}-\kappa\text{N},\text{P})_2]\text{Cl}$, erhalten. Versuche, die Ausbeuten der Verbindung, z.B. durch eine Veränderung der Äquivalente der Reaktionspartner, die Erhöhung des Lösungsmittelvolumens oder die Zugabe eines sterisch anspruchsvolleren Gegenions zu erhöhen, missglückten. Kristalle von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L1}-\kappa\text{N},\text{P})_2]\text{Cl}$, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten direkt aus dem Reaktionsgemisch erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abb. 2.14 und ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2.9 aufgeführt.

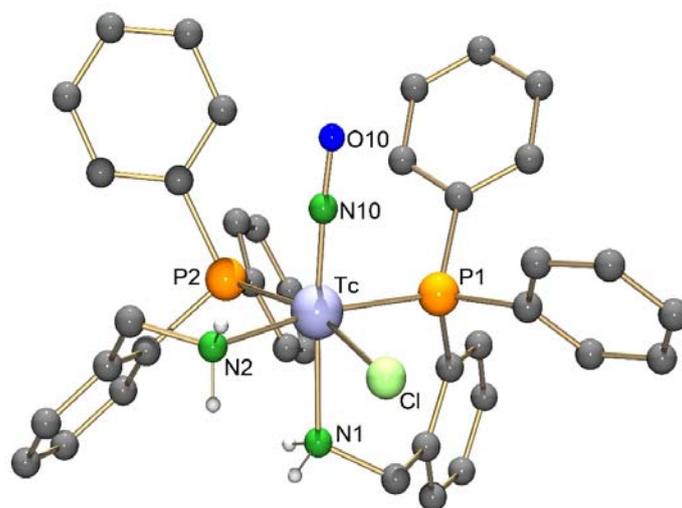


Abb. 2.14: Molekülstruktur des $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L1}-\kappa\text{N},\text{P})_2]^+$ -Kations. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die an den Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome und co-kristallisiertes MeOH weggelassen.

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L1}-\kappa\text{N},\text{P})_2]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. Das Technetiumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die beiden neutralen Liganden $\text{H}_2\text{L1}$ koordinieren jeweils als P,N -Chelate. Das Stickstoffatom N1 befindet sich in *trans*-Position zum NO -Liganden. Der $\text{Tc}-\text{N10}-\text{O10}$ -Winkel ist mit $176.3(2)^\circ$ nahezu linear und somit kann der NO -

2 Ergebnisse und Diskussion

Ligand formal als NO^+ betrachtet werden. Durch den sterischen Anspruch der Nitrosylgruppe kann eine Aufweitung der Winkel zwischen N10, dem Technetiumatom und den Donoratomen in der äquatorialen Ebene beobachtet werden.

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und-winkel ($^\circ$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$, $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$ und $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})_2]\text{Cl}$

| Bindungslängen | $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$ | $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$ | $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})_2]\text{Cl}$ |
|----------------|--|---|---|
| Tc-N10 | 1.739(3) | 1.730(2) | 1.742(2) |
| Tc-N1 | 2.196(2) | 2.207(2) | 2.222(2) |
| Tc-N2 | 2.216(3) | - | 2.191(2) |
| Tc-P1 | 2.367(1) | - | 2.426(1) |
| Tc-P2 | - | - | 2.420(1) |
| Tc-Cl1 | 2.453(1) | 2.375(1) | 2.450(1) |
| Tc-Cl2 | 2.425(1) | 2.360(1) | - |
| Tc-Cl3 | - | 2.386(1) | - |
| Tc-Cl4 | - | 2.363(1) | - |
| N10-O10 | 1.178(3) | 1.169(3) | 1.183(2) |
| Bindungswinkel | | | |
| N10-Tc-N2 | 96.9(1) | - | 94.53(8) |
| N10-Tc-P1 | 91.32(9) | - | 90.16(6) |
| N10-Tc-P2 | - | - | 94.61(6) |
| N10-Tc-Cl1 | 96.1(1) | 91.75(9) | 94.73(6) |
| N10-Tc-Cl2 | 96.6(1) | 96.0(1) | - |
| N10-Tc-Cl3 | - | 95.94(9) | - |
| N10-Tc-Cl4 | - | 94.6(1) | - |
| Tc-N10-O10 | 178.9(3) | 178.2(3) | 176.3(2) |

Das Chloridion von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})_2]\text{Cl}$ ist an einer Reihe von Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt (Abb. 2.15). Es werden Wasserstoffbrücken sowohl zum kationischen Technetium(I)-Komplex als auch zu dem co-kristallisierten Methanolmolekülen ausgebildet.

Dabei werden zwei kationische Komplexe von einem Chloridion zu einem Dimer angeordnet (Abb. 2.15).

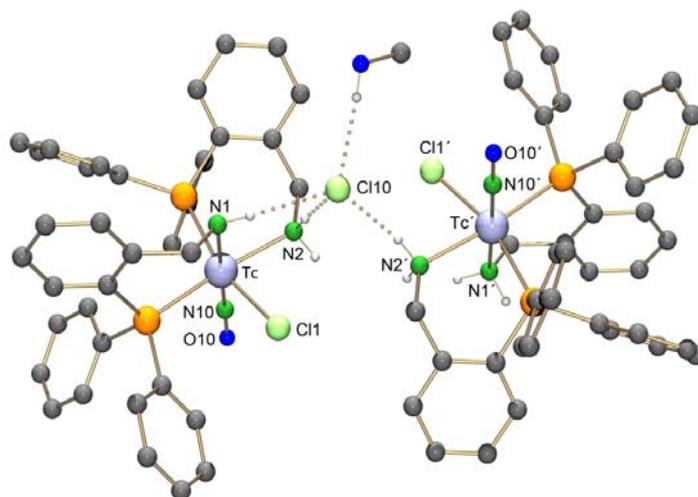
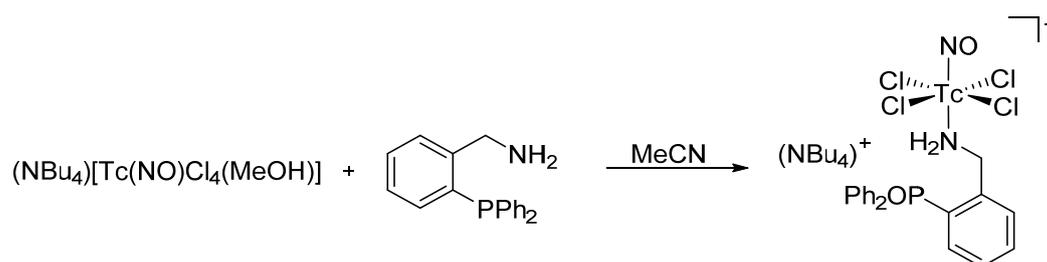


Abb. 2.15: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})_2]^+$ -Kation, dem Chloridion und co-kristallisiertem Methanol.

Im Weiteren wurde untersucht, wie das Koordinationsverhalten von $\text{H}_2\text{L1}$ in einem aprotischen Lösungsmitteln wie MeCN ist. Die Reaktion von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ und $\text{H}_2\text{L1}$ wurde daher auch in MeCN durchgeführt. Im Gegensatz zur Reaktion in Methanol ist der Reaktionsverlauf in MeCN nicht so eindeutig. Es konnte lediglich eine kleine Menge an grünen Kristallen von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L1O-}\kappa\text{N})]$ erhalten werden. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 2.10 dargestellt.



Schema 2.10: Reaktion von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ und $\text{H}_2\text{L1}$ in MeCN.

Bei $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L1O-}\kappa\text{N})]$ handelt es sich um eine Technetium(II)-Verbindung. Die Valenzschwingung des NO-Liganden kann im IR-Spektrum bei 1789 cm^{-1} beobachtet werden, was im erwarteten Bereich von Technetium(II)-Verbindungen liegt. Das Signal bei 1263 cm^{-1} kann der $\text{P}=\text{O}$ Streckschwingung zugeordnet werden. Wie bereits bei $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$ beschrieben, hat der Ligand in *trans*-Stellung zum NO-Liganden keinen Einfluss auf die EPR-

2 Ergebnisse und Diskussion

Parameter. Die EPR-Spektren in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur und in gefrorener Lösung bei 77K unterscheiden sich nur unwesentlich von denen der Startverbindung (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)].

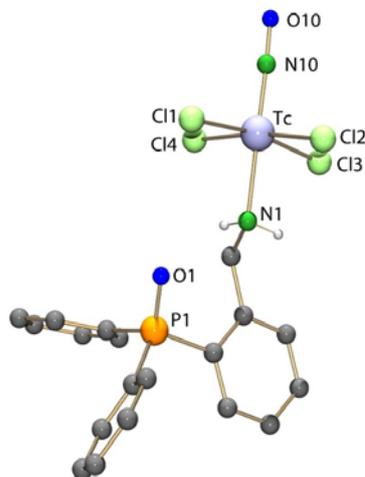


Abb. 2.16: Molekülstruktur des [Tc(NO)Cl₄(H₂L1O-κN)]⁻-Anions. Die Wasserstoffatome den Kohlenstoffatomen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Molekülstruktur ist in Abb. 2.16 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2.10 zusammengefasst. (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(H₂L1O-κN)] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Das Technetiumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Tc-N10-O10-Winkel beträgt 177.8(2)°. Der neutrale Ligand H₂L1 koordiniert einzähnig über N1 an das Technetiumatom und das Phosphoratom P1 wurde im Reaktionsverlauf oxidiert, was auch durch die IR-Daten der Verbindung bestätigt werden konnte. Die P=O-Bindungslänge beträgt 1.491(2) Å und liegt damit im typischen Bereich. Die Winkel zwischen N10, dem Technetiumatom und den Chloratomen in der äquatorialen Koordinationsebene sind größer als 90°, was auch hier durch den Platzbedarf der Nitrosylgruppe erklärt werden kann.

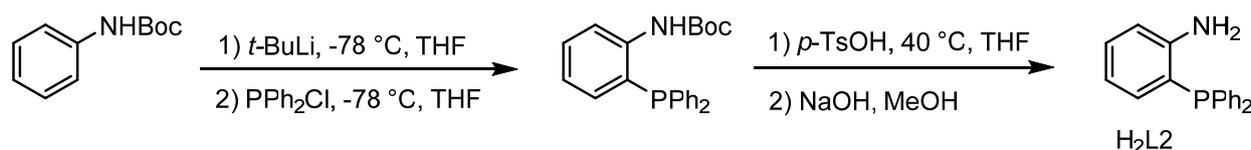
Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und-winkel (°) von (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(H₂L1O-κN)]

| Bindungslängen | | | | | |
|----------------|----------|------------|----------|------------|-----------|
| Tc-N10 | 1.749(2) | Tc-Cl3 | 2.368(7) | N10-O10 | 1.150(3) |
| Tc-Cl1 | 2.360(6) | Tc-Cl4 | 2.382(6) | P1-O1 | 1.491(2) |
| Tc-Cl2 | 2.383(6) | Tc-N1 | 2.207(2) | | |
| Bindungswinkel | | | | | |
| N10-Tc-Cl1 | 94.23(8) | N10-Tc-Cl3 | 95.34(8) | N10-Tc-N1 | 178.95(8) |
| N10-Tc-Cl2 | 95.48(7) | N10-Tc-Cl4 | 91.84(7) | Tc-N10-O10 | 177.8(2) |

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Reaktion von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ mit H_2L_1 unterschiedlichste Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen (Verhältnis der Reaktanten, Lösungsmittel) liefert. Der Ligand H_2L_1 kann einzähnig über das N-Atom oder als Chelatligand koordinieren. Produkte mit einer einzähnigen Koordination über das P-Atom oder Komplexe mit deprotoniertem Liganden konnten nicht isoliert werden.

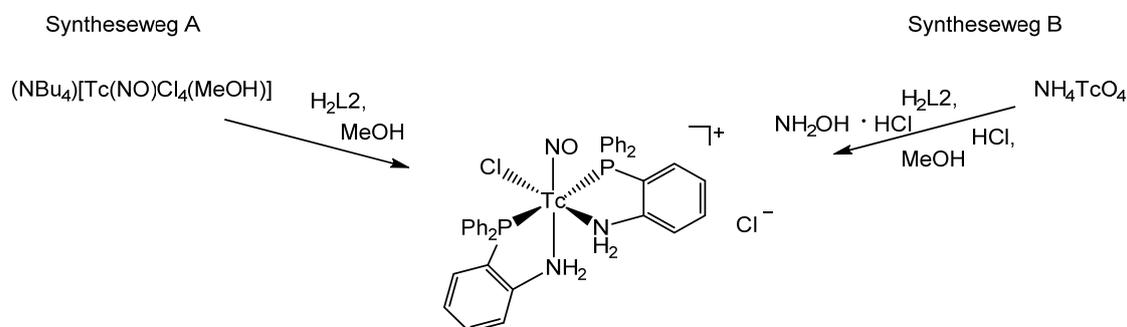
2.2.2 Komplexe mit 2-Diphenylphosphinoanilin, H_2L_2

2-Diphenylphosphinoanilin, H_2L_2 , ist, wie auch schon (2-Aminomethylphenyl)diphenylphosphan (H_2L_1), ein Ligand, der sowohl harte als auch weiche Donoratome besitzt. Das Koordinationsverhalten mit Oxidorhenium- und Oxidotechnetiumverbindungen wurde, wie einleitend beschrieben, eingehend untersucht.^[44–46] H_2L_2 , wurde nach einer literaturbekannten Synthese dargestellt.^[55] Der Syntheseweg ist in Schema 2.11 dargestellt.



Schema 2.11: Synthese von Diphenylphosphinoanilin (H_2L_2).

Bei der Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ mit 2 Äquivalenten des Liganden H_2L_2 in MeOH wird nach einstündigem Erhitzen am Rückfluss die diamagnetische Verbindung $\text{cis-NO,Cl,trans-P,P-[Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2\text{-}\kappa\text{-P,N})_2]\text{Cl}$ erhalten. In Anlehnung an die Arbeiten von Refosco *et al.* wurde $\text{cis-NO,Cl,trans-P,P-[Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2\text{-}\kappa\text{-P,N})_2]\text{Cl}$ auch direkt aus NH_4TcO_4 dargestellt.^[45] Die Umsetzung erfolgte dann als „Eintopfreaktion“ mit $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ als Nitrosylierungsreagenz (Schema 2.12).



Schema 2.12: Synthese von $\text{cis-NO,Cl,trans-P,P-[Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2\text{-}\kappa\text{-P,N})_2]\text{Cl}$ aus $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ (Syntheseweg A) und aus NH_4TcO_4 und $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (Syntheseweg B).

2 Ergebnisse und Diskussion

Bei der Synthese aus $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ (Syntheseweg A) färbt sich die anfänglich grüne Reaktionslösung nach einstündigem Erhitzen am Rückfluss violett. Durch Einengen des Lösungsmittels konnte ein orange-gelber Feststoff erhalten werden. Bei der Darstellung ausgehend von NH_4TcO_4 und H_2L_2 (Syntheseweg B) muss $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ als Nitrosylierungsreagenz zugefügt werden. Der so erhaltene Feststoff wurde spektroskopisch untersucht. Die NO-Streckschwingung kann im IR-Spektrum bei 1709 cm^{-1} beobachtet werden, was im erwarteten Bereich für Technetium(I)-Nitrosylverbindungen liegt. Das ^1H -NMR-Spektrum liefert bei 9.2 ppm und bei 8.4 ppm je ein Signal für die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppen. Die Signale der Wasserstoffatome der Phenylringe liegen im typischen Bereich für aromatische Verbindungen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum liefert keine gut aufgelösten Signale, sondern breite, stark verschobene Resonanzen. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für diamagnetische Technetium(V)-Nitridokomplexe beobachtet.^[42] Auch das ^{99}Tc -NMR-Spektrum der Verbindung liefert keine aufgelösten Signale. Die orange-gelbe Verbindung *cis-NO,Cl,trans-P,P*- $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2\text{-}\kappa\text{-P,N})_2]\text{Cl}$ kann aus einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und MeOH kristallisiert werden. Ihre Molekülstruktur ist in Abb. 2.17 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.11 vermerkt.

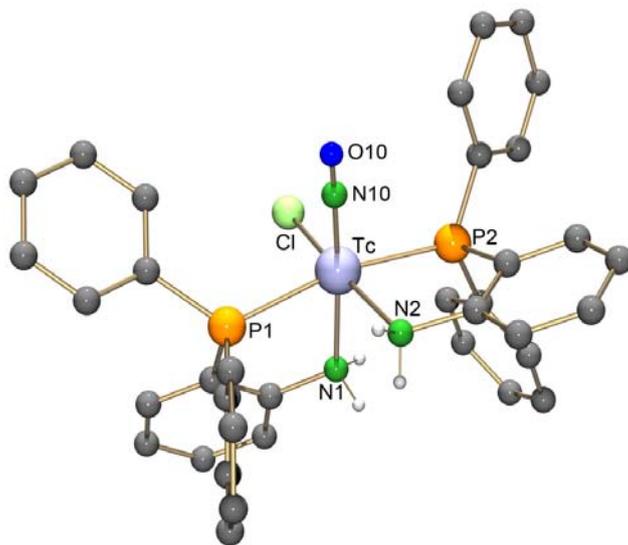
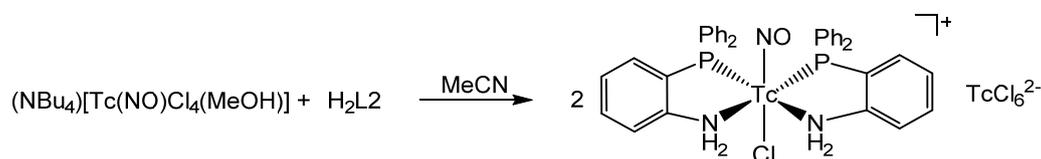


Abb. 2.17: Molekülstruktur des *cis-NO,Cl,trans-P,P*- $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2\text{-}\kappa\text{-P,N})_2]^+$ -Kations. Die Wasserstoffatome der Phenylringe wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Cis-NO,Cl,trans-P,P- $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2\text{-}\kappa\text{-P,N})_2]\text{Cl}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Technetiumatom liegt verzerrt oktaedrisch koordiniert vor. Die neutralen Liganden H_2L_2 sind zweizählig an das Technetium koordiniert, wobei ein Ligand über das Atom N1 in *trans*-Stellung

zur linearen NO-Gruppe gebunden ist (Tc-N10-O10-Winkel: 176.0(8) °). Die Stickstoffatome der Chelatliganden liegen protoniert vor, was früher für Komplexe mit H₂L2 nicht beobachtet wurde.^[44–46] Drei der Winkel zwischen N10, dem Technetiumatom und den Donoratomen in der äquatorialen Ebene sind größer als 90 °, was durch die sterischen Ansprüche des Nitrosylliganden erklärt ist. Nur der N10-Tc-N2-Winkel beträgt 88.2(3) °.

Zusätzlich zur Reaktion von (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] und H₂L2 in MeOH wurde eine Umsetzung im aprotischen Lösungsmittel MeCN durchgeführt. Bei dieser Reaktion konnte ein anderes Strukturisomer der Verbindung [Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-P,N)]X isoliert werden (Schema 2.13), das als [TcCl₆]²⁻-Salz kristallisierte.



Schema 2.13: Synthese von *trans*-NO,Cl,*cis*-P,P-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-P,N)]₂[TcCl₆] in MeCN.

Aus der braunen Reaktionslösung fiel nach einstündigem Erhitzen am Rückfluss ein orange-roter Feststoff aus. Im IR-Spektrum des Produktes ist die NO-Schwingung bei 1707 cm⁻¹ zu beobachten, was für Technetium(I)-Verbindungen im erwarteten Bereich liegt. Im ¹H-NMR-Spektrum kann ein Signal bei 8.2 ppm den Wasserstoffatomen der NH₂-Gruppen zugeordnet werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum und das ⁹⁹Tc-NMR-Spektrum liefern wieder keine aufgelösten Signale. Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse konnten aus CH₂Cl₂/MeCN erhalten werden. Die Molekülstruktur des Kations ist in Abb. 2.18 dargestellt. In Tabelle 2.11 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefasst. *Trans*-NO,Cl,*cis*-P,P-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-P,N)]₂[TcCl₆] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Der NO-Ligand ist mit einem Winkel von 176.5(7) ° nahezu linear an das Technetiumatom gebunden. Die beiden neutralen Chelatliganden sind in der äquatorialen Ebene in *cis*-Stellung zueinander koordiniert. In *trans*-Position zum Nitrosylliganden befindet sich ein Chloridoligand. Das Gegenion [TcCl₆]²⁻ ist nicht durch Zersetzung der Startverbindung (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] entstanden. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, fällt es auch bei der Synthese von (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] in erheblichen Mengen an und wird dort entweder als NH₄⁺-Salz abgetrennt oder durch Hydrolyse entfernt. Für die Synthese von *trans*-NO,Cl,*cis*-P,P-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-P,N)]₂[TcCl₆] wurde jedoch das TcCl₆²⁻-haltige Rohprodukt verwendet.

2 Ergebnisse und Diskussion

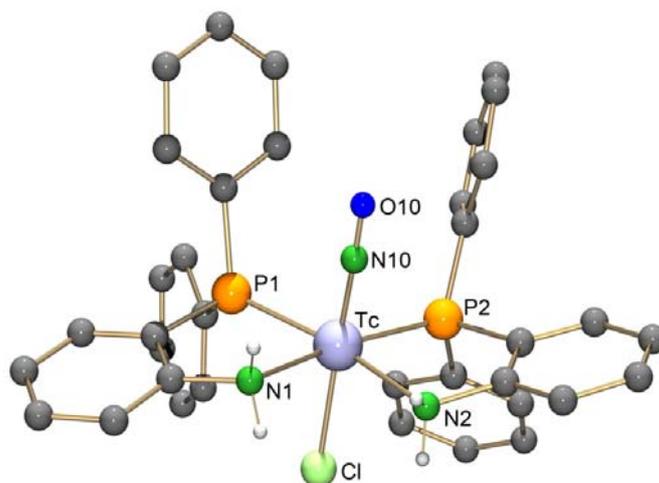
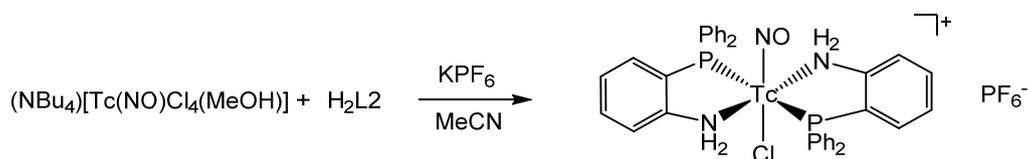


Abb. 2.18: Molekülstruktur des *trans-NO, Cl, cis-P, P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P, N*)]⁺-Kations. Die Wasserstoffatome der Phenylringe wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Bei einer Wiederholung der Synthese mit aufgereinigtem (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] fiel erwartungsgemäß aus der Reaktionslösung nicht sofort ein Produkt aus. Nach Zugabe von KPF₆ entstand jedoch ein orange-roter Niederschlag, der direkt aus der Reaktionslösung kristallisiert werden konnte. Dabei handelt es sich um ein weiteres Strukturisomer des Kations [Tc(NO)Cl(H₂L2)₂]⁺.



Schema 2.14: Synthese von *trans-NO, Cl, trans-P, P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P, N*)]PF₆.

Die Molekülstruktur des Kations von *trans-NO, Cl, trans-P, P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P, N*)]PF₆ ist in Abb. 2.19 dargestellt. Entsprechende Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.11 denen der anderen beiden Strukturen gegenübergestellt. *Trans-NO, Cl, trans-P, P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P, N*)]PF₆ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle ist nur ein halbes Molekül enthalten. Die zweite Hälfte wird durch Inversion erzeugt. Damit ist auch die NO-Tc-Cl Achse durch eine NO-Cl Fehlordnung gekennzeichnet. Eine Erniedrigung der Symmetrie und Rechnungen in den Raumgruppen P2₁ oder Pc, konnten dieses Problem nicht auflösen, sodass davon auszugehen ist, dass es sich um eine reale Fehlordnung handelt.

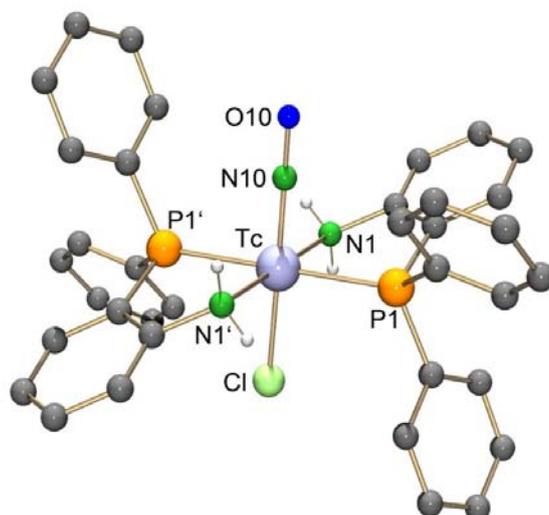


Abb. 2.19: Molekülstruktur des *trans-NO, Cl, trans-P, P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P, N*)]⁺-Kations. Die Wasserstoffatome der Phenylringe wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.11: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und-winkel (°) von *cis-NO, Cl, trans-P, P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P, N*)₂]Cl, *trans-NO, Cl, cis-P, P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P, N*)₂]₂[TcCl₆] und *trans-NO, Cl, trans-P, P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P, N*)₂]PF₆

| Bindungslängen | <i>cis-NO, Cl, trans-P, P</i> - [Tc(NO)Cl(H ₂ L2-κ- <i>P, N</i>) ₂]Cl | <i>trans-NO, Cl, cis-P, P</i> - [Tc(NO)Cl(H ₂ L2-κ- <i>P, N</i>) ₂] ₂ [TcCl ₆] | <i>trans-NO, Cl, trans-P, P</i> - [Tc(NO)Cl(H ₂ L2-κ- <i>P, N</i>) ₂]PF ₆ |
|-----------------------|---|---|--|
| Tc-N10 | 1.741(7) | 1.716(9) | 1.783 (8) |
| Tc-Cl | 2.424(2) | 2.365(3) | 2.313(2) |
| Tc-N1 | 2.196(5) | 2.195(6) | 2.189(3) [†] |
| Tc-N2 | 2.214(7) | 2.206(6) | 2.189(3) |
| Tc-P1 | 2.397(1) | 2.392(2) | 2.43(1) |
| Tc-P2 | 2.411(1) | 2.402(3) | 2.41(1) [†] |
| N10-O10 | 0.946(8) | 1.018(9) | 1.203(9) |
| Bindungswinkel | | | |
| N10-Tc-Cl1 | 98.2(2) | 173.12(2) | 180.0 |
| N10-Tc-N1 | 173.4(3) | 89.7(3) | 92.5(6) |
| N10-Tc-N2 | 88.2(3) | 89.4(3) | 87.5(6) [†] |
| N10-Tc-P1 | 96.8(2) | 93.4(2) | 91.5(5) |
| N10-Tc-P2 | 94.1(2) | 90.3(2) | 88.9(5) [†] |
| Tc-N10-O10 | 176.0(8) | 176.5(7) | 176.0(2) |

Symmetrieoperation[†]: -x+1, -y+1, -z+1

2 Ergebnisse und Diskussion

Bei den drei beschriebenen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2)_2]^+$ -Komplexen handelt es sich um Strukturisomere. Zur Ermittlung des thermodynamisch stabileren Isomers wurden die elektronischen Strukturen des Grundzustandes jedes Isomers, durch Christelle Njiki Noufele, mittels DFT-Methoden optimiert.^[56] Die optimierten Parameter stimmen mit den experimentellen Werten für alle drei Strukturen gut über ein. Die Bindungslängen unterscheiden sich weniger als 0.05 Å und die Abweichung der Bindungswinkel liegt bei weniger als 5°. Zur Optimierung wurden für die Technetiumatome die Basissätze für Schweratome STUTTGART 1997 ECP und LANL2TZ verwendet.^[57,58] Für die alle übrigen Atome wurden die Basissätze 6-31G* und 6-311++G** verwendet. Unabhängig von den verwendeten Methoden und Basisätze-Kombinationen, ist die Verbindung *trans-NO,Cl,cis-P,P*- $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2-\kappa\text{-P,N})_2]^+$ die energiegünstigere Struktur. Die ermittelten Gesamtenergie liegt um 22 ± 1 kJ/mol niedriger als bei dem *cis-NO,Cl,trans-P,P*- $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2-\kappa\text{-P,N})_2]^+$ -Isomer und um 7 ± 1 kJ/mol niedriger als bei dem *trans-NO,Cl,trans-P,P*- $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2-\kappa\text{-P,N})_2]^+$ -Isomer. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen sind in Tabelle 2.12 aufgeführt.

Tabelle 2.12: Energien der optimierten Strukturen der isomeren $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2-\kappa\text{-P,N})]^+$ -Komplexe bei unter Verwendung unterschiedlicher Basissätze und DFT-Methoden.

| Basissatz für Tc | Basissatz für andere Atome | DFT Methode | E/Hartree | | | $\Delta E1$ [kJ/mol] | $\Delta E2$ [kJ/mol] |
|--------------------|----------------------------|-------------|---------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|
| | | | <i>cis</i> -Komplex | <i>trans, cis</i> -Komplex | <i>trans, trans</i> -Komplex | | |
| STUTTGART 1997 ECP | 6-31G* | B3LYP | -2854.22757 | -2854.23572 | -2854.23136 | -21.53 | -7.74 |
| | | PBE0 | -2852.86694 | -2851.87586 | -2851.86952 | -23.35 | -16.64 |
| STUTTGART 1997 ECP | 6-311++G** | B3LYP | -2854.75597 | -2854.76388 | -2854.76343 | -20.75 | -1.18 |
| | | PBE0 | -2851.34369 | -2851.35275 | -2851.34688 | -23.64 | -15.41 |
| LANL2TZ | 6-311++G** | B3LYP | -2853.99629 | -2854.00431 | -2854.00243 | -21.00 | -4.38 |
| | | PBE0 | -2851.59520 | -2851.60439 | -2851.60137 | -24.14 | -7.93 |

$$\Delta E1 = E_{\text{trans,cis}} - E_{\text{cis}}; \Delta E2 = E_{\text{trans,cis}} - E_{\text{trans,trans}}$$

Im Vergleich zu den Reaktionen mit H_2L_1 entstehen bei der Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ mit H_2L_2 ausschließlich Chelatkomplexe, allerdings in Form von drei

Strukturisomeren Jedoch ist auch hier die Produktbildung sehr wahrscheinlich von den Reaktionsbedingungen, insbesondere vom Lösungsmittel abhängig. In MeCN entstehen die offenbar thermodynamisch leicht begünstigten Produkte *trans-NO,Cl,cis-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P,N*)₂]⁺ oder *trans-NO,Cl,trans-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P,N*)₂]⁺, deren Gesamtenergien sich in der Gasphase praktisch nicht unterscheiden. Damit wird die isomere Form des als Feststoff isolierten Produktes sicherlich im Wesentlichen durch die Gitterenergie des entsprechenden Salzes (TcCl₆²⁻-Salz vs. PF₆⁻-Salz) bestimmt. Das als Chlorid-Salz aus Methanol gefällte *cis-NO,Cl,trans-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P,N*)₂]⁺-Kation scheint hingegen ein „kinetisches Produkt“ zu sein. Leider sind die [Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P,N*)₂]⁺-Komplexe weder für die ⁹⁹Tc- noch für die ³¹P-NMR-Spektroskopie geeignet, sodass entsprechende Informationen über die Situation in Lösung nicht verfügbar sind.

2.3 Metallorganische Chemie an Nitrosylverbindungen

Die metallorganische Chemie des Technetiums ist im Vergleich zu der Chemie des Rheniums wenig erforscht. Ein Blick in die Cambridge Structural Database verdeutlicht diesen Unterschied. Bei der Suche nach Strukturen, die Technetium-Kohlenstoff-Bindungen enthalten, werden 149 strukturell charakterisierte Komplexe gefunden, von denen 102 Carbonyl- und 33 Isonitrilkomplexe sind.^[49] Darunter sind lediglich zwei strukturell charakterisierte Organotechnetiumverbindungen die zusätzlich Nitrosylliganden enthalten^[31]. Eine analoge Suche nach Rheniumkohlenstoffverbindungen ergibt 5633 strukturell charakterisierte Verbindungen angezeigt. Davon sind 4773 Carbonyl- und 559 Isonitrilkomplexe. Anders als beim Technetium existieren beim Rhenium 230 Organometallnitrosylkomplexe.^[49] Dieser große Unterschied ist den unterschiedlichen Anwendungen von Technetium- und Rheniumverbindungen geschuldet. Technetiumverbindungen werden vorwiegend in der Nuklearmedizin eingesetzt, wohingegen der Anwendungsbereich von Rheniumverbindungen deutlich größer ist. Durch die Lumineszenzeigenschaften von $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ -Komplexen finden diese Anwendung bei der Entwicklung von molekularen Sensoren und optisch reagierenden Materialien. Als Katalysatoren finden Nitrosylverbindungen wie $[\text{Re}(\text{Cp})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ und Rheniumoxidoverbindungen wie $[\text{MeReO}_3]$ (MTO) Anwendung. Metallorganische Rheniumkomplexe sind in der Lage, kleine Moleküle wie NHO , CH_2NH oder N_2H_2 zu stabilisieren.^[59]

Neben den Carbonyl- und Isonitrilverbindungen des Technetiums gibt es noch wenige Komplexe mit *N*-heterocyclischen Carben-Liganden, sowie Methyl-, Thiocarbonyl-, Carbin-, Vinyliden- und Cyclopentadienylderivaten.^[60] In den folgenden Kapiteln werden neue niedervalente Technetiumkomplexe mit *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC) und erste Cyclopentadienylkomplexe mit $\{\text{Tc}(\text{NO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\}^+$ -Core vorgestellt.

2.3.1 Komplexe mit *N*-heterocyclischen Carbenen

N-Heterocyclische Carbene (NHC) koordinieren an Metallzentren vorzugsweise als starke σ -Donoren. Sie können aber auch, in Abhängigkeit von der Elektronenkonfiguration des Metalls, als π -Akzeptoren koordinieren. In ihrem Koordinationsverhalten ähneln sie nicht so sehr den klassischen Schrock- oder Fischer-Carbenen, sondern eher *P*-, *N*- oder *O*-Donorliganden.^[61] NHC-Komplexe sind von einigen Hauptgruppenelementen und fast allen Übergangsmetallen bekannt.

Diese Liganden können Metallionen sowohl in hohen als auch in niedrigen Oxidationsstufen stabilisieren.

Der erste strukturell charakterisierte Technetiumkomplex mit NHC-Liganden wurde 2003 von Braband *et al.* publiziert.^[62] Seitdem wurde eine Reihe an Technetiumkomplexen mit verschiedenen NHC-Liganden dargestellt (Abb. 2.20).^[63–65]

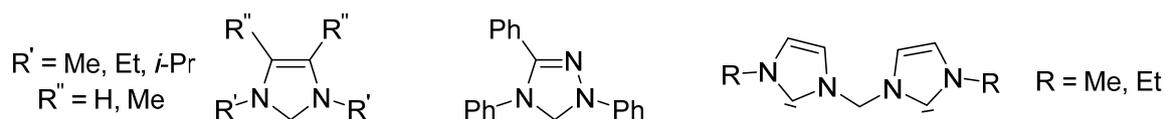
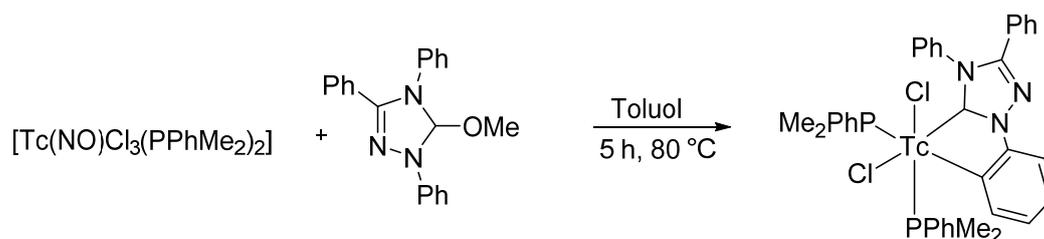


Abb. 2.20: *N*-heterocyclische Carbene, mit denen Technetiumkomplexe isoliert werden konnten.

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Tc-NHC-Verbindungen ausgehend von dem Technetium(II)-Komplex $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ hergestellt und charakterisiert. $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ zeichnet sich durch eine gute Löslichkeit in vielen gängigen organischen Lösungsmitteln aus. Die Verbindung 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden (HL^{Ph}) kann durch thermische Zersetzung aus 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol ($\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$) in Toluol oder Xylol dargestellt werden. Für Ligandenaustauschreaktionen kann das freie Carben (HL^{Ph}) oder auch die stabile Vorstufe $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$ eingesetzt werden.

Bei der Umsetzung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ mit $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$ in Toluol konnte eine neue Technetium(III)-Verbindung erhalten werden (Schema 2.15).



Schema 2.15: Synthese von $[\text{TcCl}_2(\text{PPhMe}_2)_2(\text{L}^{\text{Ph}})]$ aus $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ und $\text{H}_2\text{L}^{\text{Ph}}\text{-OMe}$.

Die anfänglich türkisgrüne Lösung färbte sich im Reaktionsverlauf rot. Durch Einengen der Reaktionslösung konnten rote Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Das IR-Spektrum der Verbindung enthält keine Absorptionsbande im Bereich von 1600 cm^{-1} bis 1850 cm^{-1} , was die Abspaltung der NO-Gruppe im Verlauf der Reaktion belegt. Die Molekülstruktur des Produktes $[\text{TcCl}_2(\text{PPhMe}_2)_2(\text{L}^{\text{Ph}})]$ ist in Abb. 2.21 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.13 zusammengefasst.

2 Ergebnisse und Diskussion

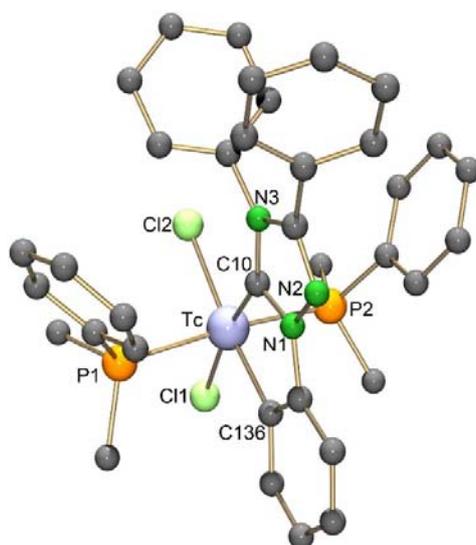


Abb. 2.21: Molekülstruktur von $[\text{TcCl}_2(\text{PPhMe}_2)_2(\text{L}^{\text{Ph}})]$. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

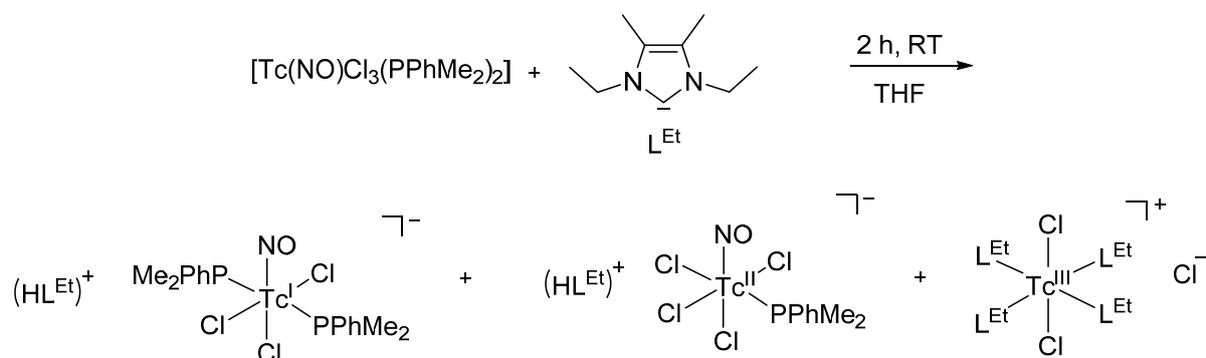
$[\text{TcCl}_2(\text{PPhMe}_2)_2(\text{L}^{\text{Ph}})]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das Technetiumatom ist in der Verbindung verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Verzerrung kann durch den kleinen Bindungswinkel von C10-Tc-C136 ($76.4(3)^\circ$) erklärt werden, der durch die Orthometallierung eines der Phenylringe des Liganden zustande kommt. Die Orthometallierung eines Phenylringes von HL^{Ph} wurde auch schon bei Rhenium(V)- und Ruthenium(II)-Komplexen mit diesem Liganden beobachtet, wurde jedoch noch nie bei einem Technetiumkomplex beobachtet.^[66,67]

Tabelle 2.13: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von $[\text{TcCl}_2(\text{PPhMe}_2)_2(\text{L}^{\text{Ph}})]$

| Bindungslängen | | | |
|----------------|-------------------|-------------|-------------------|
| Tc-Cl1 | 2.453(1)/2.453(1) | Tc-P2 | 2.436(1)/2.436(1) |
| Tc-Cl2 | 2.399(2)/2.397(2) | Tc-C10 | 2.065(7)/2.098(7) |
| Tc-P1 | 2.438(1)/2.439(1) | Tc-C136 | 2.124(7)/2.129(7) |
| Bindungswinkel | | | |
| Cl1-Tc-Cl2 | 97.3(7)/97.35(7) | C10-Tc-C136 | 76.4(3)/76.6(3) |
| P1-Tc-Cl1 | 88.7(6)/85.38(6) | Cl2-Tc-C10 | 93.7(1)/93.7(1) |
| P2-Tc-Cl1 | 85.3(6)/86.79(6) | Cl1-Tc-C136 | 92.7(2)/92.3(1) |

Die Tc-C10-Bindungslänge liegt mit 2.065(7) Å im Bereich einer Tc-C-Einfachbindung. Der Abstand Tc-C136 ist mit 2.124(7) Å etwas länger. Diese Beobachtung wurden auch bei anderen Komplexen mit einer Orthometallierung des Liganden gemacht.

Technetiumkomplexe mit 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-Liganden sind hauptsächlich in der Oxidationsstufe +V bekannt.^[62–64,66] Bei der Umsetzung eines dieser Liganden (L^{Et}) mit dem Technetium(II)-Komplex $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ konnten Reaktionsprodukte mit dem Metall in unterschiedlichen Oxidationsstufen isoliert werden. Sie sind in Schema 2.16 dargestellt. Die Startverbindung wird teilweise zum Technetium(I)-Komplex $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ reduziert. Die Koordinationssphäre des Technetiums bleibt dabei weitgehend unverändert. Das IR-Spektrum des Produktes zeigt eine starke Absorptionsbande bei 1680 cm^{-1} , was im typischen Bereich von ν_{NO} -Schwingungen für Technetium(I)-Verbindungen liegt. Die Koordination des NO-Liganden kann daher auch hier, unverändert zur Startverbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$, als NO^+ -Ligand betrachtet werden. Kristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abb. 2.22 dargestellt. In Tabelle 2.14 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.



Schema 2.16: Reaktionen von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ mit L^{Et} .

Im weiteren Reaktionsverlauf konnte eine Technetium(II)-Verbindung isoliert werden, in der eine PPhMe_2 -Gruppe gegen einen Chloridoliganden ausgetauscht wurde. Das entstandene Anion kristallisiert ebenfalls als $(\text{HL}^{\text{Et}})^+$ -Salz. Das IR-Spektrum von $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{PPhMe}_2)]$ zeigt eine deutliche Absorption bei 1779 cm^{-1} . Damit ist die Wellenzahl deutlich größer als für die entsprechende Technetium(I)-Verbindung $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$. Die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen in Technetium(I)-Verbindungen kann durch die höheren Rückbindung zum NO-Liganden erklärt werden. Dieser Unterschied ist typisch für strukturähnliche

2 Ergebnisse und Diskussion

Technetium(I)- und Technetium(II)-Nitrosylkomplexe. Aus der Reaktionslösung konnten Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur des Komplexes $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{PPhMe}_2)]$ ist in Abb. 2.22 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.14 zusammengefasst.

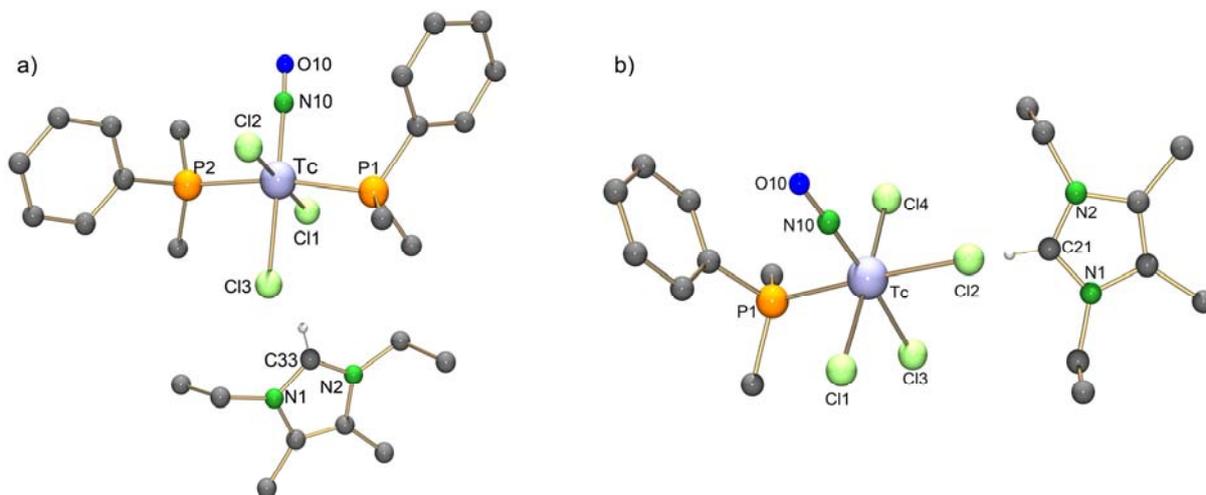


Abb. 2.22: Molekülstrukturen von $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ (a) und von $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{PPhMe}_2)]$ (b). Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

$(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ und das Technetiumatom ist verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Abstände der Tc-N10- und N10-O10-Bindung wurden als Restraints verfeinert und werden daher nicht weiter diskutiert. Das $(\text{HL}^{\text{Et}})^+$ -Kation entstand durch Hydrolyse des eingesetzten Carbens.

Die Verbindung $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{PPhMe}_2)]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. Das Technetiumatom ist im Molekül leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Winkel Tc-N10-O10 ist mit $177.7(4)^\circ$ nahezu linear. Der Nitrosylligand kann damit auch in dieser Verbindung als NO^+ betrachtet werden. Der sterische Anspruch der NO-Gruppe verdeutlicht sich in den Winkeln zu den Atomen in der äquatorialen Ebene, die alle größer als 90° sind. Die weiteren Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nicht signifikant von denen des Technetium(I)-Komplexes.

Tabelle 2.14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (HL^{Et})[Tc(NO)Cl₃(PPhMe₂)₂] und (HL^{Et})[Tc(NO)Cl₄(PPhMe₂)]

| Bindungslängen | (HL ^{Et})[Tc(NO)Cl ₃ (PPhMe ₂) ₂] | | (HL ^{Et})[Tc(NO)Cl ₄ (PPhMe ₂)] | |
|---|--|----------|--|--------|
| Tc-N10 | 1.731(5) | | 1.736(4) | |
| Tc-Cl1 | 2.475(1) | | 2.365(1) | |
| Tc-Cl2 | 2.448(1) | | 2.418(1) | |
| Tc-Cl3 | 2.467(9) | | 2.429(1) | |
| Tc-Cl4 | - | | 2.377(1) | |
| Tc-P1 | 2.431(1) | | 2.464(1) | |
| Tc-P2 | 2.435(1) | | - | |
| N10-O10 | 1.040(4) | | 1.174(5) | |
| Bindungswinkel | | | | |
| N10-Tc-Cl1 | 93.1(1) | | 92.1(1) | |
| N10-Tc-Cl2 | 87.7(1) | | 92.1(1) | |
| N10-Tc-P1 | 96.6(1) | | 90.7(1) | |
| N10-Tc-P2/Cl4 | 91.4(1) | | 92.4(1) | |
| Tc-N10-O10 | 176.5(4) | | 177.7(4) | |
| Wasserstoffbrückenbindungen in (HL ^{Et})[Tc(NO)Cl ₄ (PPhMe ₂)] | | | | |
| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
| C21-H21...Cl2 | 0.90(5) | 2.87(5) | 3.316(5) | 112(4) |
| C21-H21...Cl4 | 0.90(5) | 2.97(5) | 3.766(6) | 149(4) |

Als drittes Reaktionsprodukt konnte mit einer Ausbeute von 22 % eine Technetium(III)-Verbindung isoliert werden, in der das Technetium in der äquatorialen Ebene von vier NHC-Liganden koordiniert ist. Die NHC-Liganden sind wie auch bei den strukturanalogen Dioxidotechnetium(V)-Komplexen propellerartig um das Technetium angeordnet.^[68] Die Verbindung [TcCl₂(L^{Et})₄]Cl konnte auch schon bei der Reaktion von [TcNCl₂(PR₂Ph)₃] (R = Me, Et) mit L^{Et} als Nebenprodukt isoliert werden.^[68] Die Struktur des Komplex-Kations ist in Abb. 2.23 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.15 zusammengefasst.

2 Ergebnisse und Diskussion

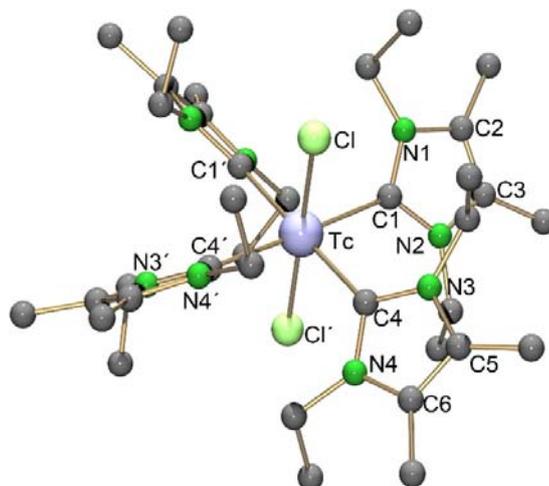


Abb. 2.23: Struktur des Komplex-Kations in $[\text{TcCl}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Verbindung $[\text{TcCl}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $\bar{1}42d$. In der asymmetrischen Einheit ist nur eine Hälfte des Moleküls vorhanden. Die zweite Hälfte wird durch Drehinversion erzeugt. Das Technetiumatom ist im Molekül nahezu ideal oktaedrisch koordiniert und von zwei Chlorido- und vier NHC-Liganden umgeben. Die Technetium-Kohlenstoff Abstände sind mit Tc-C1: 2.21(1) Å und Tc-C4: 2.23(1) Å deutlich länger als bei der Technetium(III)-Verbindung mit dem HL^{Ph} -Liganden (Tc-C10: 2.065(7) Å und Tc-C136: 2.124(7) Å, Abb. 2.21, Tabelle 2.13).

Tabelle 2.15: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von $[\text{TcCl}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$

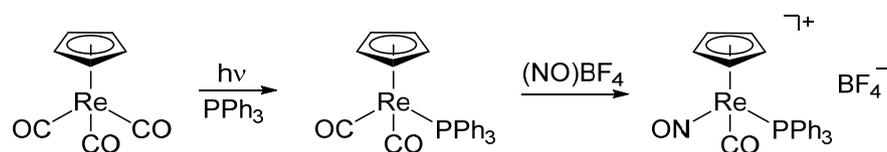
| Bindungslängen | | | | | |
|----------------|----------|-----------|---------|----------|----------|
| Tc-C1 | 2.21(1) | Tc-C4 | 2.23(1) | Tc-Cl | 2.358(2) |
| Bindungswinkel | | | | | |
| Cl-Tc-Cl' | 88.9(3) | C1-Tc-Cl' | 90.3(5) | Cl-Tc-Cl | 89.7(3) |
| Cl-Tc-C4 | 90.5(3) | C4-Tc-C4' | 87.0(5) | C1-Tc-C4 | 90.5(3) |
| C1-Tc-C4' | 178.2(4) | | | | |

Symmetrioperation: ($\bar{\cdot}$) x, -y+1/2, -z+1/4

2.3.2 Komplexe mit Cyclopentadienylliganden

Synthese und Strukturanalyse

Bisher sind strukturell nur 15 Technetiumkomplexe mit Cyclopentadienylliganden (Cp-Liganden) charakterisiert.^[49] Komplexe, in denen zusätzlich auch Nitrosylliganden an das Technetium koordinieren, sind bisher nicht bekannt. Die analoge Chemie des Rheniums liefert deutlich mehr Verbindungen. Wie zu Beginn des Kapitels erläutert, existieren bisher 230 strukturell charakterisierte Rheniumnitrosylkomplexe mit Cp-Liganden. Besonders auffällig ist dabei, dass ein Großteil der Verbindungen aus einem $\{\text{Re}(\text{NO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\}^+$ -Core bestehen. Bereits Ende der 70iger Jahre konnte der erste Rheniumnitrosylkomplex dieser Art dargestellt werden.^[69] Der Rhenium(I)-Carbonylnitrosylkomplex $[\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ und der Methylkomplex $[\text{Re}(\text{NO})(\text{Cp})(\text{Me})(\text{PPh}_3)]$ dienen dabei Ausgangsverbindung für die Synthese der Komplexe mit dem $\{\text{Re}(\text{NO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\}^+$ -Core. Dargestellt werden der Methyl- und der Carbonylkomplex aus dem Rhenium(I)-Tricarbonyl $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Cp})]$. Ein allgemeines Reaktionsschema ist in Schema 2.17 dargestellt. Der Tricarbonylkomplex wird zunächst mit Triphenylphosphan umgesetzt und die entstehende Dicarbonylverbindung wird dann mit $(\text{NO})\text{BF}_4$ zur Reaktion gebracht, um so den Nitrosylliganden einzuführen. Der Versuch, zunächst mit $(\text{NO})\text{BF}_4$ die NO-Gruppe in den Komplex einzubauen und im Anschluss PPh_3 einzuführen, scheiterte.^[70]



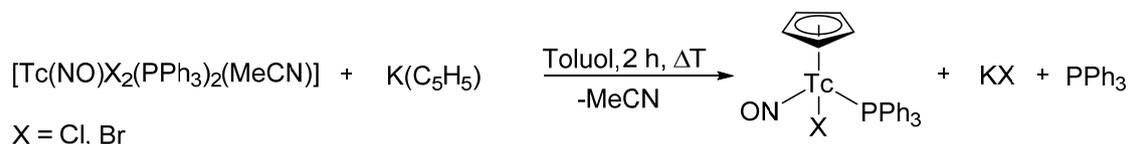
Schema 2.17: Synthese von $[\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ ausgehend von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Cp})]$.

Durch die Reduktion mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ oder NaBH_4 in THF kann die Methylverbindung $[\text{Re}(\text{NO})(\text{Cp})(\text{Me})(\text{PPh}_3)]$ in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden.^[70] Die Arbeitsgruppe um Gladysz publizierte in den 80iger Jahren eine Vielzahl an solchen Rheniumnitrosylkomplexen. Es handelt sich bei all diesen Komplexen um chirale Moleküle und die Verbindungen werden für eine Vielzahl an Anwendungen in der organischen Synthese diskutiert. Sie können als chirale Helfer bei stereoselektiven Reaktionen mit Elektrophilen und Nucleophilen, als Intermediate in der CO-Reduktion, bei der Umsetzung von achiralen Aldehyden zu chiralen Alkoholen und in der homogenen Katalyse, z.B. der Olefin-Metathese eingesetzt werden.^[70–74]

2 Ergebnisse und Diskussion

Eine analoge Synthese, wie sie in Schema 2.17 für Rhenium beschrieben ist, ist für Technetium nicht möglich. Die Ausgangsverbindung $[\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$ zur Darstellung des Tricarbonylkomplexes $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{Cp})]$ ist nur durch Autoklavenreaktionen zugänglich. Deswegen wurde eine völlig neue Syntheseroute für Technetiumnitrosylkomplexen mit Cp-Liganden entwickelt und erste Komplexe des Typs $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]^+$ synthetisiert und charakterisiert.

Als Ausgangsverbindung für die Synthese von $\{\text{Tc}(\text{NO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\}^+$ -Komplexen wurden die Technetium(I)-Nitrosylverbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) verwendet. Diese Komplexe wurde in Toluol suspendiert und mit einer Lösung aus Kaliumcyclopentadienyl (KCp) in Toluol für zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 2.18 dargestellt.



Schema 2.18: Synthese von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{X}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Das IR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ zeigt eine deutliche Absorptionsbande bei 1682 cm^{-1} , die der NO-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Durch den Diamagnetismus der resultierenden Technetium(I)-Verbindung konnte das Produkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt im Bereich von 7.40 ppm bis 7.52 ppm die Signale der Phenylwasserstoffatome. Die Wasserstoffatome des Cp-Liganden liefern ein scharfes Singulett bei 5.12 ppm. Die Kohlenstoffatome können im ^{13}C -NMR-Spektrum zugeordnet werden, wobei alle Signale im erwarteten Bereich aufzufinden sind. Die Kohlenstoffatome des PPh_3 -Liganden liefern Signale zwischen 128 ppm und 134 ppm und zeigen das erwartete Aufspaltungsmuster. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann das Signal der koordinierenden PPh_3 -Gruppe bei 29.5 ppm detektiert werden. Eine ausführliche Diskussion der chemischen Verschiebung im ^{99}Tc -NMR-Spektrum wird zusammen mit den Folgeverbindungen separat durchgeführt. Aus einem Gemisch aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan konnten rote Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ ist in Abb. 2.24.a dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) in Tabelle 2.16 zusammengefasst.

[Tc(NO)Br(Cp)(PPh₃)] kann ebenfalls auf dem in Schema 2.18 beschriebenen Weg dargestellt werden. Die Verbindung kann aber auch aus [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] durch Ligandenaustauschreaktionen mit HBr oder Me₃SiBr synthetisiert werden (vgl. Schema 2.19). Die Umsetzung von [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] mit HBr erfolgt in CH₂Cl₂. Die Reaktionslösung wird nach zweistündigem Rühren eingengt und über Silicagel filtriert. Aus der Lösung konnten durch Übersichtung mit *n*-Hexan Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Reaktion mit Me₃SiBr erfolgte ebenfalls in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur, wobei das entstehende und leicht flüchtige Me₃SiCl am Vakuum entfernt wurde. Das IR-Spektrum von [Tc(NO)Br(Cp)(PPh₃)] zeigt eine Absorptionsbande der NO-Valenzschwingung bei 1684 cm⁻¹. Die chemischen Verschiebungen in den ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren unterscheiden sich kaum von denen der bereits diskutierten Chloridverbindung [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] und werden daher hier nicht weiter diskutiert. Kristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einem Gemisch aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan erhalten werden. Die Molekülstruktur von [Tc(NO)Br(Cp)(PPh₃)] ist in Abb. 2.24b dargestellt und ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) sind in Tabelle 2.16 zusammengefasst.

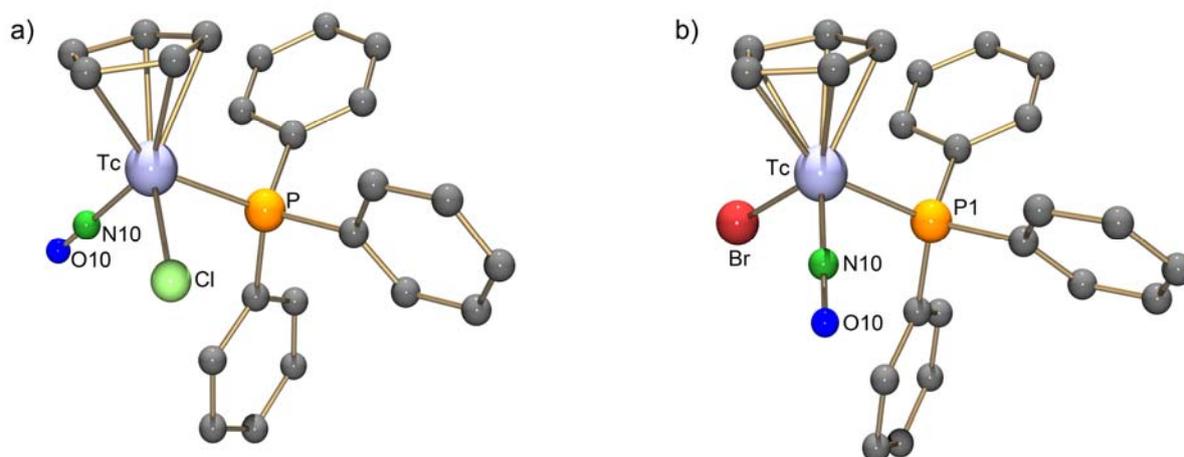


Abb. 2.24: Molekülstrukturen von [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] (a) und [Tc(NO)Br(Cp)(PPh₃)] (b). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

[Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das Technetiumatom ist pseudotetraedrisch koordiniert, wobei der Cp-Ligand durch eine η⁵-Koordination mit einem Abstand von 1.941(1) Å zum Zentrum des Ringes an das Technetium gebunden ist. Dieser Abstand befindet sich im üblichen Bereich von Metall-Cp-Bindungen. Die pseudotetraedrische Koordination verdeutlicht sich bei Betrachtung der

2 Ergebnisse und Diskussion

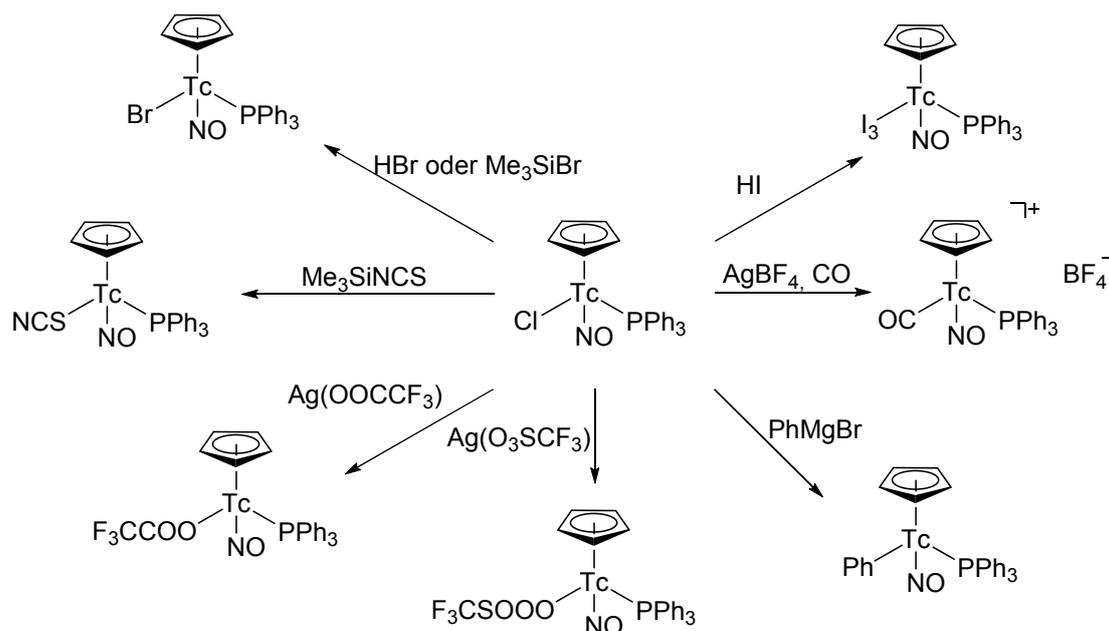
Bindungswinkel. Die Winkel ausgehend vom Cp-Liganden sind mit ca. 120 ° stark aufgeweitet und entsprechen nicht denen eines idealen Tetraeders. Die Bindungslänge zwischen Tc-Cl liegt mit 2.412(2) Å im erwarteten Bereich. Der NO-Ligand ist mit einem Tc-N10-O10 Winkel mit 167.0(8) ° nahezu linear koordiniert und kann somit formal als NO⁺ angesehen werden.

Die analoge Verbindung [Tc(NO)Br(Cp)(PPh₃)] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c und das Technetiumatom ist auch hier pseudotetraedrisch koordiniert. Der Cp-Ligand koordiniert in gleicher Weise wie in [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)]. Die Tc-Br-Bindungslänge beträgt 2.471(9) Å. Der NO-Ligand ist wieder mit einem Tc-N10-O10 Winkel mit 171.9(9) ° nahezu linear.

Tabelle 2.16: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Verbindungen [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] und [Tc(NO)Br(Cp)(PPh₃)]

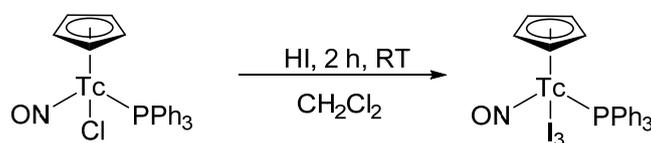
| Bindungslängen | X: Cl | X: Br |
|----------------|-----------|-----------|
| Tc-X | 2.412(2) | 2.471(9) |
| Tc-N10 | 1.707(7) | 1.869(9) |
| Tc-P1 | 2.355(1) | 2.369(8) |
| Tc-Cp | 1.941(1) | 1.937(2) |
| N10-O10 | 1.315(2) | 1.03(1) |
| Bindungswinkel | | |
| N10-Tc-Cp | 122.77(2) | 122.88(3) |
| P1-Tc-Cp | 124.48(2) | 123.16(5) |
| X-Tc-Cp | 118.43(2) | 120.07(5) |
| N10-Tc-P1 | 90.32(2) | 92.17(3) |
| N10-Tc-X | 103.04(3) | 102.44(3) |
| P1-Tc-X | 89.43(2) | 90.46(3) |
| Tc-N10-O10 | 167.0(8) | 171.9(9) |

[Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] kann als Startverbindung für eine Vielzahl neuer Organotechnetiumverbindungen dienen. Der Cl-Ligand lässt sich sehr gut gegen andere Liganden z.B. Halogenide, Pseudohalogenide und andere kleine Moleküle wie CF₃COO⁻ oder auch organische Reste wie Phenyl-Liganden austauschen. In Schema 2.19 ist ein Überblick der unterschiedlichen Reaktionen gezeigt.



Schema 2.19: Reaktionen von [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)].

Bei der Umsetzung von [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] mit HI in CH₂Cl₂ wurde nicht das erwartete Produkt der Form [Tc(NO)I(Cp)(PPh₃)] erhalten, sondern eine Triiodidverbindung der Form [Tc(NO)(I₃)(Cp)(PPh₃)] (siehe Schema 2.20). Verunreinigungen der Iodwasserstoffsäure durch elementares Iod können zur Bildung der I₃⁻-Ionen geführt haben.



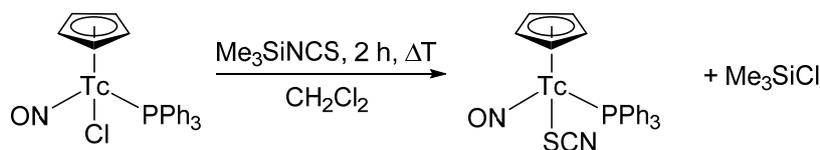
Schema 2.20: Reaktion von [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] mit HI.

Das IR-Spektrum von [Tc(NO)(I₃)(Cp)(PPh₃)] zeigt bei 1682 cm⁻¹ eine starke Absorptionsbande, die der NO-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Sie ist im gleichen Bereich zu finden wie die in den bereits beschriebenen Chlorido- und Bromidoverbindungen. Die chemischen

2 Ergebnisse und Diskussion

Verschiebungen der Signale im ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum unterscheiden sich kaum von denen der Chlorido- und Bromidoverbindungen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann ein schlecht aufgelöstes und ungewöhnlich stark verschobenes Signal für den koordinierenden PPh_3 -Liganden erhalten werden. Diese Beobachtung ist bei Technetiumverbindungen keine Seltenheit und wurde bereits früher mit einer skalaren Kopplung des Phosphorkerns mit dem Quadrupolmoment des Technetiums erklärt.^[46] Aus CH_2Cl_2 und *n*-Hexan konnten Kristalle von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{I}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abb. 2.25.a gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) sind in Tabelle 2.17 zusammengefasst. Der Tc-I1-I2-Winkel zum linear angeordneten Triiodidoliganden beträgt $124.38(3)^\circ$. Die lineare Koordination, wie sie bei Triiodiden auftritt, wird auch im Thiocyanatoliganden in $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SCN})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ beobachtet.

Die Synthese dieser Verbindung erfolgte über eine Reaktion von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ mit Me_3SiNCS in CH_2Cl_2 . Das als Nebenprodukt entstandene Me_3SiCl wurde im Vakuum entfernt (vgl. Schema 2.21).



Schema 2.21: Synthese von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SCN})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$.

Im IR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SCN})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ können die Absorptionsbande der NO-Valenzschwingung bei 1690 cm^{-1} und die der Thiocyanatgruppe bei 2106 cm^{-1} zugeordnet werden. Die Schwingung für die NO-Gruppe liegt im Bereich, in dem sie auch für Halogenidoverbindungen beobachtet wurden. Die Lage der SCN-Schwingung kann nicht zweifelsfrei zur Abschätzung einer *N*- oder *S*-Koordination herangezogen werden. Alle bisher strukturell untersuchten Tc/SCN-Komplexe weisen jedoch eine Tc-N-Koordination auf.^[29,75–78] Die NMR-Daten unterscheiden sich kaum von den bereits diskutierten Verbindungen. Das Kohlenstoffatom des SCN⁻-Liganden liefert im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal bei 126 ppm. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und *n*-Hexan erhalten werden. Die Molekülstruktur von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SCN})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ ist in Abb. 2.25.b und ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) sind in Tabelle 2.17 zusammengefasst.

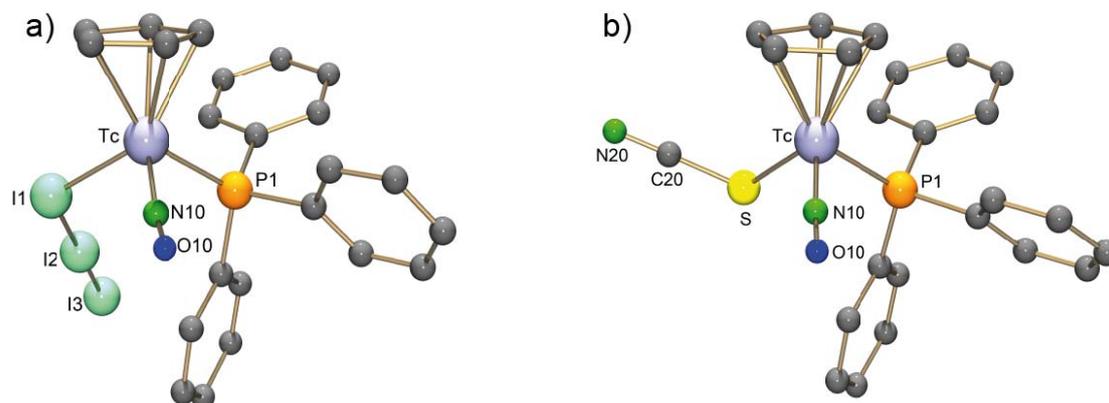


Abb. 2.25: Molekülstrukturen von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{I}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ (a) und $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SCN})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ (b). Zur besseren Anschaulichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

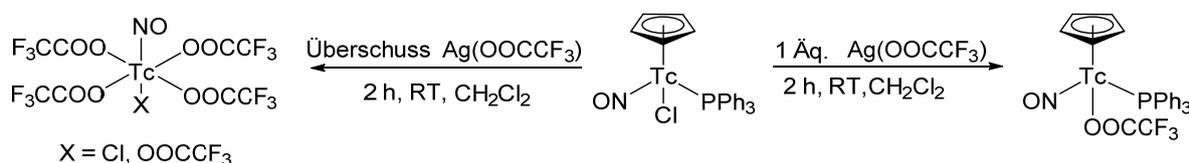
$[\text{Tc}(\text{NO})(\text{I}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Technetiumatom ist auch in dieser Verbindung pseudotetraedrisch koordiniert. Die Verzerrung des ausgebildeten Pseudotetraeders wird bei Betrachtung der Bindungswinkel zum Cp-Liganden deutlich. Die Winkel vom Zentrum des Cp-Ringes zu den Atomen N10 ($124.44(5)^\circ$), P1 ($122.37(3)^\circ$) und I1 ($115.76(2)^\circ$) sind im Vergleich zu denen in einem regulären Tetraeder stark aufgeweitet. Der NO-Ligand ist mit einem Winkel von $170.75(7)^\circ$ linear koordiniert und kann somit als NO^+ betrachtet werden. Der Cp-Ligand ist über eine η^5 -Koordination mit einer Bindungslänge von $1.936(1) \text{ \AA}$ an das Technetium koordiniert. Der Tc-I1 Bindungsabstand liegt mit $2.704(9) \text{ \AA}$ im erwarteten Bereich. Der Bindungsabstand von I1-I2 ist mit $3.059(8) \text{ \AA}$ signifikant größer als der Abstand von I2-I3 mit $2.806(9) \text{ \AA}$. Eine solche Bindungssituation ist üblich für koordinierte Triiodide und die I1-I2-Abstände werden umso größer, je stärker die Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und dem I1-Atom ist. Die weiteren Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der Chlor- und Bromverbindungen und werden daher nicht weiter diskutiert.

Die Thiocyanatverbindung $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SCN})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ und auch hier ist das Technetiumatom pseudotetraedrisch koordiniert. Der Cp-Ligand ist durch eine η^5 -Koordination an das Technetiumatom gebunden. Der Abstand zu Zentrum des Ringes beträgt $1.933(2) \text{ \AA}$. Auch in dieser Verbindung ist der NO-Ligand linear koordiniert ($168.4(6)^\circ$). Der Thiocyanatligand ist über das S-Atom koordiniert, was bisher bei Technetiumverbindungen in kristalliner Form nicht beobachtet werden konnte. In allen bisher

2 Ergebnisse und Diskussion

bekannten Technetiumkomplexen mit SCN⁻-Liganden koordiniert der Ligand ausschließlich als Isothiocyanat über das N-Atom,^[29,75–78] was mit dem „principle of symbiosis“ von Jørgensen erklärt werden kann.^[79] Dieser Ansatz wurde nur für oktaedrische Komplexe aufgestellt.^[79] Die Existenz einer Thiocyanat-Koordination wurde bislang nur für eine nicht vollständig charakterisierte Tc(III)-Verbindung auf der spektroskopischer Daten berichtet. Eine Struktur-analyse liegt nur für die entsprechende Rheniumverbindung vor.

Eine weitere Möglichkeit zur Einführung neuer Liganden besteht darin, [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] mit den entsprechenden Silbersalzen kleinerer Moleküle umzusetzen. Das schwerlösliche AgCl fällt bei der Reaktion aus und das entsprechende Gegenion kann an das Metall koordinieren. Die Reaktion von [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] mit Ag(OOCCF₃) ist in Schema 2.22 dargestellt.

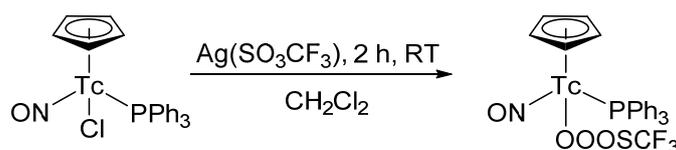


Schema 2.22: Umsetzung von [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] mit Ag(OOCCF₃).

Der Einsatz äquivalenter Mengen von Ag(OOCCF₃) ist für einen selektiven Austausch des Chloridoliganden entscheidend. Wird ein Überschuss an Ag(OOCCF₃) eingesetzt, so kann eine Farbänderung der Lösung von rot zu violett beobachtet werden. Diese geht mit der Oxidation des Technetiums von der Oxidationstufe +I zu +II, was auch EPR-spektroskopisch verfolgt werden kann, einher. Das resultierende EPR-Spektrum und die daraus abgeleiteten Parameter sind identisch zu der Verbindung [Tc(NO)(OOCCF₃)₄F]²⁻.^[80] Wird [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] mit überschüssiger Trifluoressigsäure umgesetzt, kann ebenfalls nur die Bildung eines Technetium(II)-Komplexes der Form [Tc(NO)(OOCCF₃)₄X]²⁻ (X = Cl, OOCCF₃) beobachtet werden. Es ist auffällig, dass der Cp-Ligand bei solchen Reaktionen leicht abgespalten wird. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass bei der Oxidation des Technetium(I)-Ions die Bindung zum Cp-Liganden instabil wird. Wird Ag(OOCCF₃) in einem Verhältnis von 1:1 eingesetzt, kann das gewünschte Produkt [Tc(NO)(OOCCF₃)(Cp)(PPh₃)] in guten Ausbeuten erhalten werden. Das bei der Reaktion anfallende AgCl konnte durch Filtration entfernt werden. Das Rohprodukt konnte aus der Reaktionslösung durch Zugabe von *n*-Hexan erhalten werden. Das IR-Spektrum der Verbindung [Tc(NO)(OOCCF₃)(Cp)(PPh₃)] zeigt eine starke Absorptionsbande bei 1668 cm⁻¹, die der NO-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Die Ergebnisse der ¹H-NMR, ¹³C-NMR und

^{31}P -NMR-Spektroskopie unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der bereits diskutierten Verbindungen. Die Signale in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die erwarteten chemischen Verschiebungen und liefern die erwartete Aufspaltung. Wie auch schon bei der Triiodidoverbindung wurde das ^{31}P -NMR-Signal unerwartet breit und stark verschoben bei 48 ppm detektiert. Das Signal für den koordinierten CF_3COO^- -Liganden kann im ^{19}F -NMR-Spektrum bei -75 ppm beobachtet werden. Kristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus CH_2Cl_2 und *n*-Hexan erhalten werden. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abb. 2.26a gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) sind in Tabelle 2.17 zusammengefasst.

Der Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ mit einer äquivalenten Menge an $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ ist nahezu identisch zu der eben beschriebenen Umsetzung mit $\text{Ag}(\text{OOCF}_3)$. Er ist in Schema 2.23 dargestellt. Das anfallende AgCl wird von der Reaktionslösung abfiltriert und das Rohprodukt kann aus CH_2Cl_2 und *n*-Hexan erhalten werden.



Schema 2.23: Synthese von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$.

Das IR-Spektrum der entstanden Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ zeigt die NO-Valenzschwingung bei 1674 cm^{-1} . Die NMR-Daten unterscheiden sich nicht von denen der Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{OOCF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ und werden daher nicht weiter diskutiert. Aus einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und *n*-Hexan konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

$[\text{Tc}(\text{NO})(\text{OOCF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pca}2_1$. Das Technetiumatom ist wiederum pseudotetraedrisch koordiniert. Die üblichen Bindungswinkel zum Cp-Liganden verdeutlichen die pseudotetraedrische Koordination. Die Winkel vom Zentrum des Cp-Liganden zu den Atomen N10 ($125.78(3)^\circ$), P1 ($124.72(3)^\circ$), und O1 ($116.71(3)^\circ$) sind stark aufgeweitet. Der NO-Ligand ist mit einem Winkel von $171.57(4)^\circ$ linear koordiniert und der Cp-Ligand ist auch hier über eine η^5 -Koordinat ion mit einem Abstand von $1.934(1)\text{ \AA}$ an das Technetium koordiniert. Die Tc-O1-Bindung ist mit $2.108(2)\text{ \AA}$ relativ lang, liegt aber im Bereich

2 Ergebnisse und Diskussion

derer von anderen Technetiumverbindungen wie z.B. $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OOC}\text{CF}_3)]\cdot(\text{OOC}\text{CF}_3)\cdot\text{CF}_3\text{COOH}$ (2.116(2) Å).^[53] Die Carboxylgruppe ist einzähnig über O1 an das Technetium gebunden und die Abstände C6-O1 (1.266(4) Å) und C6-O2 (1.213(4) Å) sind nahezu gleich. Die weiteren Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nicht wesentlich von den zuvor diskutierten Verbindungen und werden daher nicht weiter diskutiert.

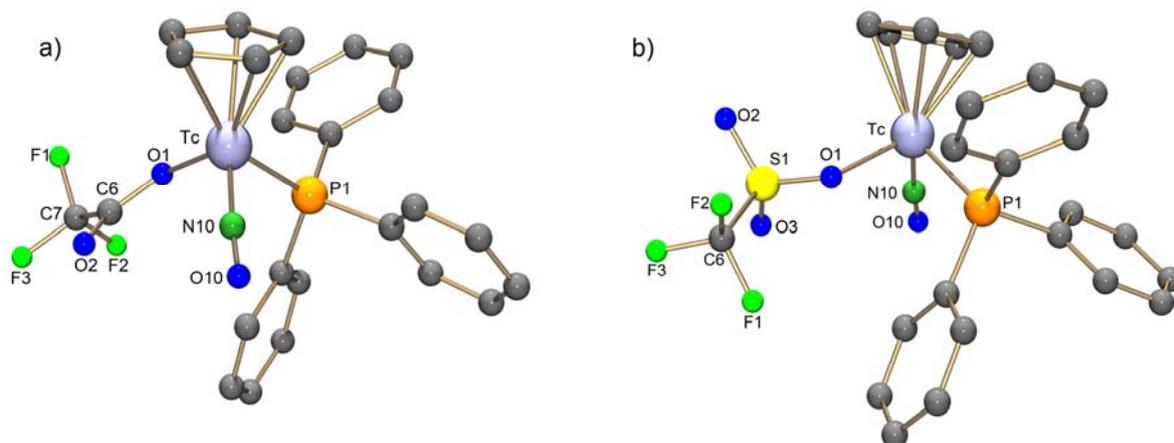
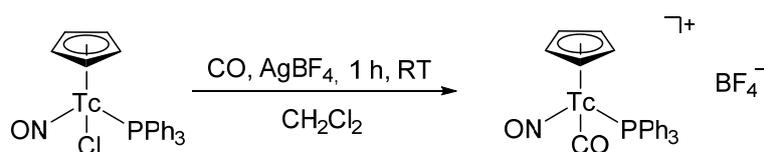


Abb. 2.26: Molekülstrukturen von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{OOC}\text{CF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ (a) und $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ (b). Zur besseren Übersichtlichkeit ohne die Darstellung der Wasserstoffatome.

$[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. Wie bei allen zuvor diskutierten Verbindungen ist das Technetiumatom pseudotetraedrisch koordiniert und der Cp-Ligand koordiniert an das Technetium in einem η^5 -Modus. Die Bindung Tc-O1 ist mit 2.162(2) Å etwas länger als in $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{OOC}\text{CF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$. Die Bindungen S1-O2 (1.425(2) Å) und S1-O3 (1.429(2) Å) sind nahezu identisch. Die Bindung S1-O1 ist dagegen mit 1.482(2) Å deutlich länger. Die weiteren Bindungen werden nicht weiter diskutiert, da sie sich nicht wesentlich von denen der Verbindung zuvor unterscheiden.

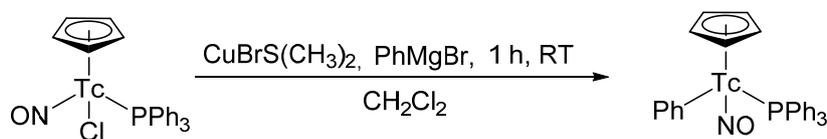
Wie einleitend diskutiert, stellt die Verbindung $[\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ eine zentrale Ausgangsverbindung in der analogen Rheniumchemie dar (vgl. Schema 2.17) und ist für Technetium auf die beschriebene Weise nur schwer darstellbar. Der hier erarbeitete Reaktionsverlauf eröffnet einen völlig neuen Synthesansatz, der auch für eine weiterführende Organometallchemie von Interesse sein kann. Durch eine einfache Ligandenaustauschreaktion, bei der der Chloridoligand gegen CO ausgetauscht wird kann die Technetiumverbindung $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{CO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ erhalten werden (Schema 2.24).



Schema 2.24: Synthese von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{CO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$.

Der Reaktionsverlauf wurde mittels ^{99}Tc -NMR-Spektroskopie verfolgt und nach Beendigung der Reaktion wurde das entstandene AgCl abfiltriert. Ein kristallines Rohprodukt konnte aus CH_2Cl_2 durch Zugabe von *n*-Hexan erhalten werden. Im IR-Spektrum sind starke Absorptionsbanden der NO-Valenzschwingung bei 1776 cm^{-1} und der CO-Valenzschwingung bei 2037 cm^{-1} zu beobachten. Diese Werte stimmen mit den Werten der analogen Rheniumverbindung gut überein.^[70] Die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie werden hier nicht weiter diskutiert, da sie sich kaum von den bereits besprochenen Verbindungen unterscheiden. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abb. 2.27a und ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) in Tabelle 2.17 zusammengefasst.

Bei der Einführung eines Phenylliganden wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Die direkte Umsetzung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ mit PhLi in THF brachte nicht das gewünschte Produkt hervor. Die Reaktion verlief sehr unkontrolliert und endete mit einem braunen unlöslichen Rückstand. Die Synthese von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{Ph})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ gelang schließlich analog zu der entsprechenden Rheniumverbindung. Graham zeigte, dass die Verbindung $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ mit Arylkupferverbindungen (ArCu) zu den entsprechenden Arylprodukten reagierte.^[81] Bei der Synthese von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{Ph})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ wurde analog verfahren. Zunächst wurde *in situ* Phenylkupfer(I) hergestellt, das dann mit der Chloridverbindung umgesetzt wurde (Schema 2.25).



Schema 2.25: Synthese von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{Ph})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$.

Nach Aufarbeitung wurde ein orange-roter Feststoff erhalten. Das IR-Spektrum der Verbindung liefert eine starke Absorptionsbande für die NO-Valenzschwingung bei 1651 cm^{-1} . Ihre Lage ist damit nahezu identisch zu der Nitrosylvalenzschwingung der Rheniumverbindung $[\text{Re}(\text{NO})(\text{Ph})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ (1645 cm^{-1}).^[72] Die NMR-Daten unterscheiden sich auch hier kaum von

2 Ergebnisse und Diskussion

den bereits diskutierten Verbindungen. Neben den Phenylwasserstoffatomen des PPh₃-Liganden können im ¹H-NMR-Spektrum auch die Phenylwasserstoffprotonen des Phenylliganden bei 6.70 ppm bis 7.07 ppm beobachtet werden. Die Kohlenstoffatome des Phenylliganden können im ¹³C-NMR-Spektrum im erwarteten Bereich zugeordnet werden. Einkristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan erhalten werden. Die Molekülstruktur wird in Abb. 2.27.b gezeigt und ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) sind in Tabelle 2.17 zusammengefasst.

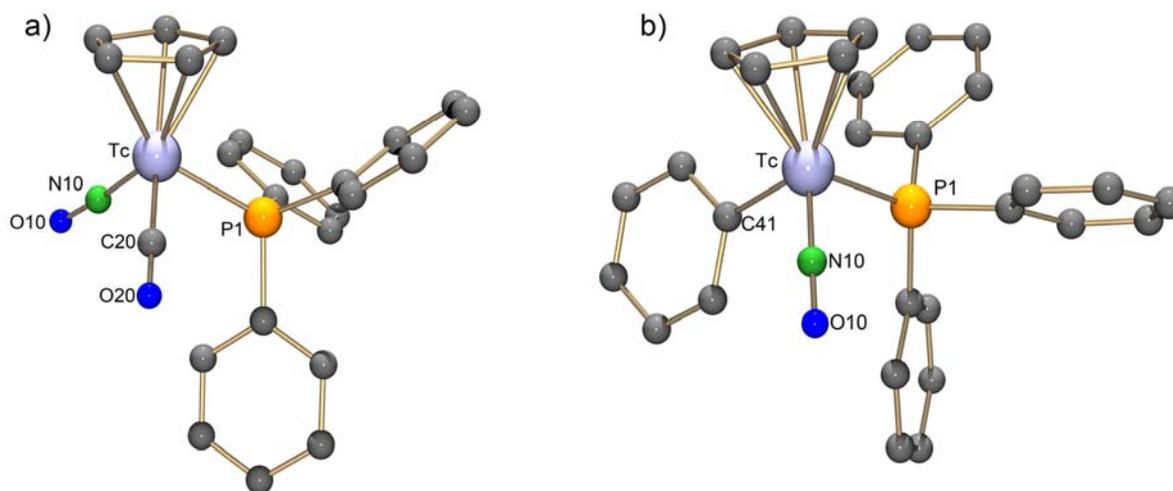


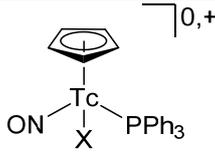
Abb. 2.27: Molekülstrukturen des Komplexations von [Tc(NO)(CO)(Cp)(PPh₃)]BF₄ (a) und [Tc(NO)(Ph)(Cp)(PPh₃)] (b). Zur besseren Anschaulichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

[Tc(NO)(CO)(Cp)(PPh₃)]BF₄ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c und auch hier ist das Technetium als Halbsandwich-Struktur pseudotetraedrisch koordiniert. Der Cp-Ligand ist mit einem Abstand von 1.944(1) Å η⁵-koordiniert, was im Bereich der bereits diskutierten Komplexe liegt. Der Abstand Tc-C20 ist mit 1.903(2) Å länger als der Tc-N10 Abstand mit 1.832(2) Å, was eine Zuordnung der CO- und NO-Liganden ermöglicht. NO und CO sind erwartungsgemäß mit Winkeln von Tc-N10-O10: 175.65(5)° und Tc-C20-O20: 178.9(2)° linear koordiniert. Der Nitrosylligand kann somit auch in [Tc(NO)(CO)(Cp)(PPh₃)]BF₄ formal als NO⁺ angesehen werden.

[Tc(NO)(Ph)(Cp)(PPh₃)] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁. Der Cp-Ligand ist mit einem Abstand von 1.972(2) Å an das Technetiumatom koordiniert. Wie bei allen anderen Verbindungen dieser Gruppe ist das Technetiumatom auch hier pseudotetraedrisch koordiniert. Der Nitrosylligand ist mit einem Winkel von 174.24(4)° linear koordiniert. Der Nitrosylligand fungiert

daher auch in dieser Verbindung als 3-Elektronendonator. Die Bindungsabstände und -winkel sind nahezu identisch zu denen der Rheniumverbindung und unterscheiden sich nicht wesentlich zu denen der anderen diskutierten Technetiumverbindungen.

Tabelle 2.17: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Organotechnetiumverbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]^{0,+}$ (X = I₃, SCN, OOCF₃, OSO₂CF₃, CO, Ph)

| |  | | | | | |
|-----------------------|---|-----------|-------------------------|--|-----------|-----------|
| | X: I ₃ | X: SCN | X: OOCF ₃ | X: OSO ₂ CF ₃ | X: CO | X: Ph |
| Bindungslänge | | | | | | |
| Tc-X | 2.704(9) | 2.469(2) | 2.108(2) | 2.162(2) | 1.903(2) | 2.149(2) |
| Tc-N10 | 1.819(6) | 1.760(6) | 1.763(3) | 1.766(2) | 1.832(2) | 1.758(2) |
| Tc-P1 | 2.375(2) | 2.371(2) | 2.370(9) | 2.374(5) | 2.401(6) | 2.357(2) |
| N10-O10 | 0.965(8) | 1.179(8) | 1.182(3) | 1.185(2) | 1.155(3) | 1.198(2) |
| Tc-Cp | 1.936(1) | 1.933(2) | 1.934(1) | 1.926(1) | 1.944(1) | 1.972(2) |
| Bindungswinkel | | | | | | |
| N10-Tc-Cp | 124.44(5) | 121.63(4) | 125.78(3) | 125.94(3) | 125.11(4) | 128.74(4) |
| P1-Tc-Cp | 122.37(3) | 122.87(4) | 124.72(3) | 121.76(4) | 121.34(4) | 120.10(3) |
| X-Tc-Cp | 115.76(2) | 123.03(5) | 116.71(3) | 119.01(3) | 123.92(3) | 117.94(4) |
| N10-Tc-P | 90.74(3) | 95.42(2) | 92.22(3) | 93.87(3) | 92.97(4) | 95.42(2) |
| N10-Tc-X | 101.84(3) | 101.24(4) | 105.34(3) | 102.18(2) | 96.54(3) | 95.49(3) |
| P1-Tc-X | 95.58(2) | 84.15(3) | 82.20(2) | 84.54(3) | 87.27(2) | 90.34(4) |
| Tc-N10-O10 | 170.75(7) | 168.4(6) | 171.57(4) | 172.14(4) | 175.64(5) | 174.24(4) |
| | I1-I2-I3 | S-C-N | | | Tc-C-O | |
| | 179.59(3) | 176.6(7) | | | 178.9(2) | |

⁹⁹Tc-NMR-Spektroskopie

⁹⁹Technetium ist für die NMR-Spektroskopie sehr gut geeignet, da es eine hohe NMR-Empfindlichkeit besitzt. Die häufig relativ breiten Resonanzlinien der ⁹⁹Tc-NMR-Spektren resultieren aus der Wechselwirkung des Quadropolmoments ($Q = -0.19(5) \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$) mit dem elektrischen Feldgradienten. Durch den großen Kernspin von $I = 9/2$ wird die Linienbreite etwas abgeschwächt. In der Vergangenheit wurden zahlreiche ⁹⁹Tc-NMR-Studien angefertigt, insbesondere in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Metalls. So wurden an Tc(VII)-, Tc(V)-, Tc(III)- und Tc(I)-Komplexen Untersuchungen durchgeführt. Es konnte beobachtet werden, dass nicht nur die Wechselwirkung des Quadropolmomentes mit dem elektrischen Feldgradienten zu sehr breiten Linien führt, sondern dass auch die Geometrie um das Technetiumatom selbst einen großen Einfluss auf die Linienbreite hat. So zeigen ⁹⁹Tc-NMR-Spektren des ideal tetraedrischen Pertechnetat-Anions (TcO_4^-) in Lösung sehr schmale, scharfe Linien. Das ist auch der Grund für die Verwendung von $[\text{TcO}_4]^-$ als Standard bzw. Referenz in der ⁹⁹Tc-NMR-Spektroskopie.

Grundsätzlich lassen sich alle diamagnetischen Technetiumverbindungen mit dieser Methode untersuchen. In der Praxis beschränkt sich ihre Verwendung jedoch im Wesentlichen auf Technetium(VII)- und Technetium(I)-Verbindungen. Für diamagnetische Technetium(V) und Technetium(III)-Verbindungen werden häufig extrem große Linienbreiten beobachtet.^[82]

Ein besonderer Focus der ⁹⁹Tc-NMR-Spektroskopie liegt auf den Tc(I)-Verbindungen. Die Technetiumatome in solchen Verbindungen sind häufig oktaedrisch koordiniert, was die Linienbreite durch die Quadropolrelaxation nicht erheblich beeinflussen sollte. Eine Verzerrung der Oktaederstruktur führt jedoch auch hier zu einer spürbaren Linienverbreiterung. Ein Überblick über die chemischen Verschiebungen der Technetiumsignale, in Abhängigkeit der Oxidationsstufe, ist in Abb. 2.28 gegeben.

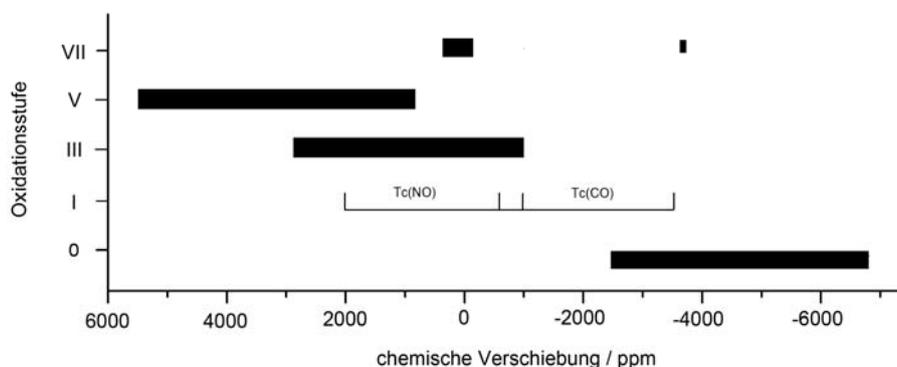


Abb. 2.28: Chemische Verschiebungen der ⁹⁹Tc-NMR-Signale in Abhängigkeit der Oxidationsstufen.

Eine genaue Vorhersage der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit der Oxidationsstufe des Metalls kann nicht getroffen werden. Vor allem die Technetium(I)-Verbindungen füllen einen großen Bereich aus. Gut abgrenzen lassen sich hier jedoch die Nitrosylverbindungen von den Carbonylverbindungen. Die größte Zahl an Nitrosylverbindungen ist, bezogen auf $[\text{TcO}_4]^-$, ins Tieffeld verschoben.^[53] Das spiegelt die π -Akzeptoreigenschaften des NO-Liganden wieder. Die Carbonylverbindungen sind dagegen ins Hochfeld verschoben.

In allen in dieser Arbeit bisher vorgestellten Cp-Komplexen besitzt Technetium die formale Oxidationsstufe +I und kann daher mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Eine Zusammenfassung der ^{99}Tc -NMR-Spektren ist in Abb. 2.29 dargestellt, die chemischen Verschiebungen und Halbwertsbreiten ($\Delta\nu_{1/2}$) der einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 2.18 zusammengefasst.

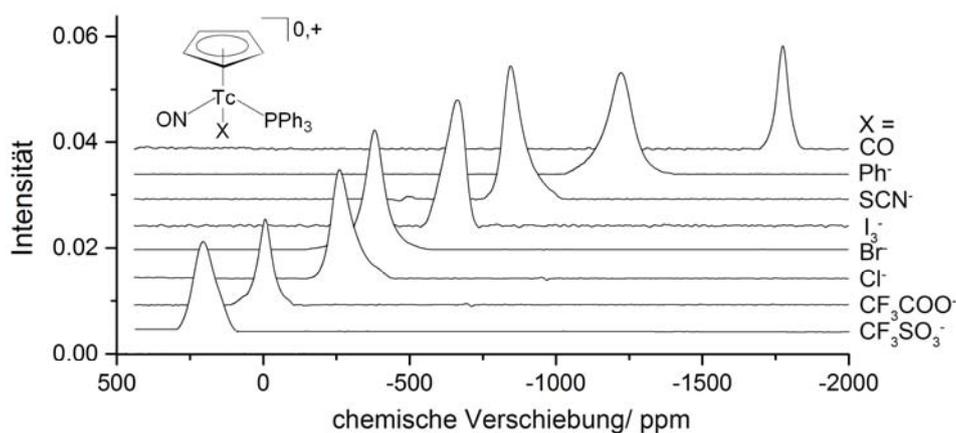


Abb. 2.29: ^{99}Tc -NMR-Spektren der Cp-Verbindungen.

Tabelle 2.18: Chemische Verschiebungen δ (ppm) und Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ (Hz) der Cp-Verbindungen

| Verbindung | δ | $\Delta\nu_{1/2}$ |
|---|----------|-------------------|
| $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ | 227 | 7070 |
| $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{OOC}\text{CF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ | 19 | 4690 |
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ | -231 | 7170 |
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ | -359 | 6500 |
| $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{I}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ | -679 | 6860 |
| $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SCN})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ | -820 | 6580 |
| $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{Ph})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ | -1201 | 8820 |
| $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{CO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ | -1753 | 3900 |

2 Ergebnisse und Diskussion

Die chemischen Verschiebungen für die untersuchten Nitrosyl-Cp-Verbindungen liegen im Bereich von +200 bis -2000 ppm. Die Signale für $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ und $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{OOCF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ sind im Vergleich zu $[\text{TcO}_4]^-$ ins Tieffeld verschoben. Die anderen untersuchten $[\text{Tc}(\text{NO})\text{X}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ -Verbindungen sind dagegen mehr oder weniger stark ins Hochfeld verschoben. Die Verschiebung bei diesen strukturgleichen Verbindungen kann in erster Näherung durch die unterschiedliche Elektronegativität der Donoratome der Liganden X erklärt werden. Allgemein gilt, je elektronegativer ein bindendes Atom, desto schwächer ist die Abschirmung am Technetiumkern und desto höher sind die Resonanzsignale ins Tieffeld verschoben. $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ liefert ein ^{99}Tc -NMR-Signal bei 227 ppm. Es ist damit das am weitesten ins Tieffeld verschobene Signal aller hier untersuchten Technetium(I)-Cyclopentadienylverbindungen. Diese Verschiebung kann durch die elektronischen Eigenschaften der SO_3CF_3 -Gruppe erklärt werden.

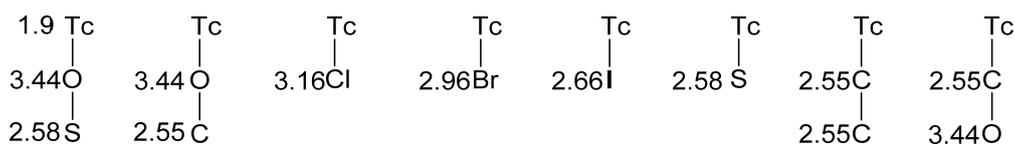


Abb. 2.30: Vergleich der Elektronegativität der unterschiedlichen Substituenten.

Die Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{OOCF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ ist im Vergleich zu der vorherigen Verbindung um 208 ppm etwas in Hochfeld verschoben, da die OOCF_3^- -Gruppe einen nicht so starken elektronenziehenden Effekt auf das Technetium hat wie die SO_3CF_3^- -Gruppe. Das Technetiumsignal kann bei 19 ppm detektiert werden. Die chemischen Verschiebungen der Halogenverbindungen werden im Bereich von -231 ppm bis -679 ppm beobachtet. Das Signal der Bromidverbindung ist erwartungsgemäß stärker hochfeldverschoben als das Signal der Chloridverbindung. Bei der Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{I}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ ist das ^{99}Tc -NMR-Signal bei -679 ppm zu beobachten und ist daher noch weiter ins hohe Feld verschoben. Im Vergleich zu den Halogenen, die zusätzlich zu den σ -Donoreigenschaften auch π -Hinbindungen zu dem Metall ausbilden können, fungiert die SCN-Gruppe als σ -Donor- π -Akzeptorligand und kann so eine π -Rückbindung ausbilden. Durch diese Eigenschaft wird das ^{99}Tc -NMR-Signal weiter ins Hochfeld verschoben. Das Signal von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SCN})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ kann bei -820 ppm detektiert werden. Die Verschiebung der Verbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{Ph})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ und $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{CO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ sind mit -1201 ppm und -1753 ppm am stärksten ins Hochfeld verschoben.

Elektrochemische und chemische Oxidation

Bisher sind weder Rhenium(II)- noch Technetium(II)-Komplexe bekannt, die Cp-Liganden enthalten. Dabei gelten Rhenium(I)- und Technetium(I)-Verbindungen im Allgemeinen als Verbindungen, die leicht zu oxidieren sind. In dieser Arbeit wurden elektrochemische Versuche durchgeführt, um das Oxidationsverhalten der neuen Technetium(I)-Cp-Komplexe zu untersuchen. Alle Messungen wurden von 0.2 mM Lösungen in CH_2Cl_2 gegen Ferrocen durchgeführt. In Abbildung Abb. 2.31 sind Cyclovoltammogramme der Verbindungen dargestellt und in Tabelle 2.19 die Standardpotentiale gegen Ferrocen aufgeführt.

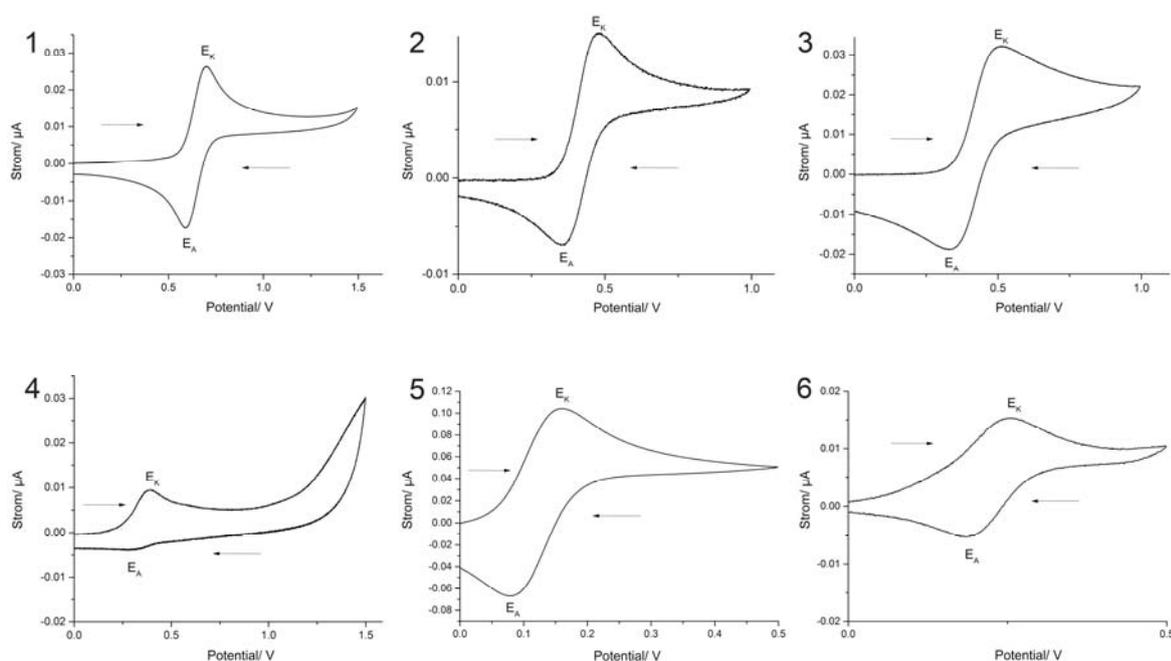


Abb. 2.31: Cyclovoltammogramme der Verbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ (1), $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ (2), $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{I}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ (3), $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SCN})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ (4), $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{OOCF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ (5), $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{Ph})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ (6).

Die beschriebenen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{X}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]^{0,+}$ -Verbindungen lassen sich elektrochemisch mit einem Ein-Elektronen-Prozess zu der jeweiligen Technetium(II)-Verbindung oxidieren. Die gemessenen Standardpotentiale unterscheiden sich erheblich von den Potentialen bereits früher vermessenen Technetium(I)-Nitrosylverbindungen. Das Standardpotential für die Oxidation der Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ beträgt z.B. 0.8 V.^[21] Auch andere Aminkomplexe konnten elektrochemisch untersucht werden. So beträgt das Standardpotential der Verbindung

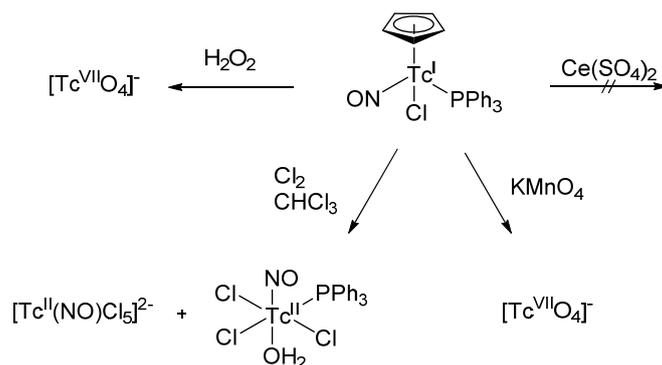
2 Ergebnisse und Diskussion

[Tc(NO)(NH₃)₄F]PF₆ 0.652 V.^[53] Die Verbindungen wurden allerdings im wässrigen Milieu vermessen, was bei einem Vergleich der Werte berücksichtigt werden muss. Vergleichbare Werte für die Oxidation von Technetium(I)-Verbindungen in organischen Lösungsmitteln sind bisher nicht bekannt.^[21,53]

Tabelle 2.19: Standardpotentiale ΔE (V) der Cp-Verbindungen gegen Ferrocen

| Verbindung | E_K | E_A | ΔE vs. Fc/Fc ⁺ |
|---|-------|-------|-----------------------------------|
| 1 [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh ₃)] | 0.726 | 0.621 | 0.279 |
| 2 [Tc(NO)Br(Cp)(PPh ₃)] | 0.413 | 0.373 | 0.283 |
| 3 [Tc(NO)(I ₃)(Cp)(PPh ₃)] | 0.424 | 0.314 | 0.282 |
| 4 [Tc(NO)(SCN)(Cp)(PPh ₃)] | 0.417 | 0.363 | 0.289 |
| 5 [Tc(NO)(OOCF ₃)(Cp)(PPh ₃)] | 0.158 | 0.079 | 0.119 |
| 6 [Tc(NO)(Ph)(Cp)(PPh ₃)] | 0.252 | 0.182 | 0.239 |

Die Standardpotentiale der einzelnen Verbindungen liegen alle im Bereich von 0.24 und 0.28 V. Weiterführende Untersuchungen zur chemischen Oxidation wurden ausgehend von den Halogenverbindungen [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] und [Tc(NO)Br(Cp)(PPh₃)] durchgeführt. Für die Oxidation der Verbindung [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] wurden unterschiedliche Reagenzien als Oxidationsmittel eingesetzt. Die durchgeführten Oxidationsreaktionen sind in Schema 2.26 zusammengefasst.



Schema 2.26: Übersicht der chemischen Oxidation von [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)].

Der Reaktionsverlauf der Oxidationsreaktionen wurde mittels NMR- und EPR-Spektroskopie verfolgt. Bei der Umsetzung von [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] mit H₂O₂-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen konnte ausschließlich die Technetium(VII)-Verbindung [TcO₄]⁻ erhalten werden.

In der Literatur sind Beispiele für Oxidationen von Technetium(I)-Nitrosylkomplexen mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ als Oxidationsmittel bekannt.^[21,53] Die Umsetzung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ verlief schon wegen der geringen Löslichkeit des Oxidationsmittels in organischen Lösungsmitteln ohne Erfolg. Bei der Umsetzung einer $\text{KMnO}_4/18$ -Krone-6-Lösung mit $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ in CH_2Cl_2 konnte eine schlagartige Farbänderung von rot nach farblos beobachtet werden. Im ^{99}Tc -NMR-Spektrum konnte nur das Signal von $[\text{TcO}_4]^-$ registriert werden. Somit endet auch die Oxidation von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ mit KMnO_4^- mit der Bildung von Pertechnetat.

Ein naheliegendes Oxidationsmittel für die Oxidation von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ stellt Chlor selbst dar. Bei der Reaktion der Technetium(I)-Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ mit einer Cl_2 -gesättigten CHCl_3 -Lösung verfärbte sich die Lösung schlagartig von rot nach gelb. Ein EPR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Bildung des $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Anions an. Durch Zugabe von $(\text{NBu}_4)[\text{PF}_6]$ konnte ein gelber Feststoff isoliert werden, der durch IR-Spektroskopie eindeutig als $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ charakterisiert wurde. In Lösung geht die Oxidation mit dieser großen Cl_2 -Menge weiter und nach 48 h liegt ausschließlich $[\text{TcO}_4]^-$ vor. Anschließend wurde die Reaktion unter mildereren Bedingungen wiederholt. Hierbei wurde $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ in reinem CHCl_3 gelöst und mit zwei Tropfen der Cl_2 -gesättigten CHCl_3 -Lösung versetzt, wobei kein Farbumschlag beobachtet werden konnte. Aus der Reaktionslösung wurde ein kristalliner Feststoff erhalten, der als $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ charakterisiert werden konnte. Die EPR-Spektren der Verbindung sind in Abb 2.32 dargestellt.

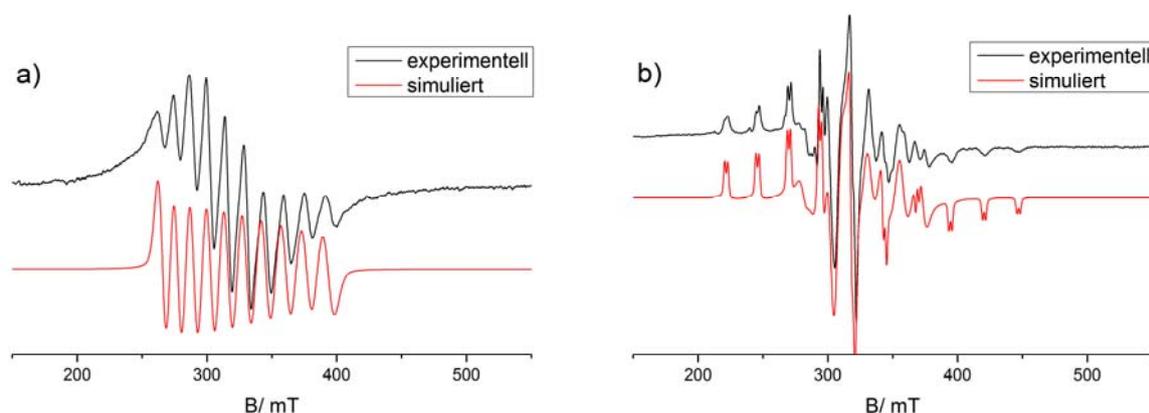


Abb. 2.32: X-Band-EPR-Spektren der Verbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ in CHCl_3 bei Raumtemperatur (a) und bei 77 K (b).

2 Ergebnisse und Diskussion

Das Raumtemperaturspektrum (Abb. 2.32.a) liefert die erwarteten 10-Linien. Im axial-symmetrischen Spektrum in gefrorener Lösung wird eine Aufspaltung in einen Parallel- und Senkrechteil beobachtet. Durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem äquatorialen Phosphoratom (^{31}P -Kernspin $I = \frac{1}{2}$) sind die ^{99}Tc -Hyperfeinstruktur Signale (hfs) im Parallelteil des Spektrums in Dubletts aufgespalten. Im Senkrechteil ist die Superhyperfeinwechselwirkung (shfs) nicht sichtbar. Die aufgelöste ^{31}P -Kopplung reflektiert ein erhebliches Maß an Spindichte am Phosphoratom und ist daher der experimentelle Beweis, dass sich nur ein Phosphoratom in der äquatorialen Koordinationsebene befindet. Die EPR-Parameter stimmen gut mit denen von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})]$ überein (Tabelle 2.20)

Tabelle 2.20: EPR-Parameter der Verbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]$ und $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})]$

| Verbindung | LM | g_{\parallel} | g_{\perp} | A_{\parallel} | A_{\perp} | A_{\parallel}^P | g_0 | a_0^{Tc} |
|--|--------------------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-------------------|-------|------------|
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]$ | CH_2Cl_2 | 2.013 | 2.048 | 235.48 | 95.16 | 22.60 | 2.085 | 142.02 |
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})]$ | DMF | 2.021 | 2.091 | 234.90 | 99.60 | 28.30 | - | - |

A in 10^{-4} cm^{-1} , $\Delta g = \pm 0.001$, $\Delta A = \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Das IR-Spektrum von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]$ liefert bei 1791 cm^{-1} eine Absorptionsbande für die NO-Valenzschwingung, was im erwarteten Bereich für Technetium(II)-Nitrosylverbindungen liegt. Aus der Reaktionslösung konnten Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abb. 2.33 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$) sind in Tabelle 2.21 zusammengefasst.

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. Das Technetiumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert und von einem Nitrosyl-, drei Chlorido-, einem PPh_3 - und einem Wasserliganden umgeben. Der sterische Anspruch des NO-Liganden wird durch die aufgeweiteten Oktaederwinkel zu den Chlor- und dem Phosphoratom deutlich. Der Nitrosylligand ist mit einem Winkel von $176.7(7)^{\circ}$ linear an das Technetiumatom koordiniert.

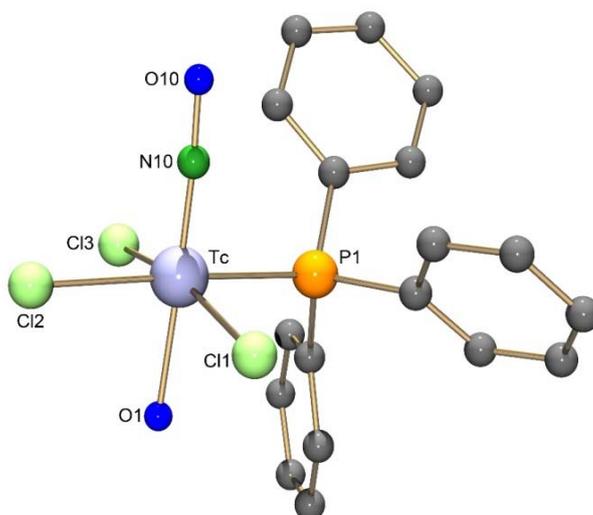


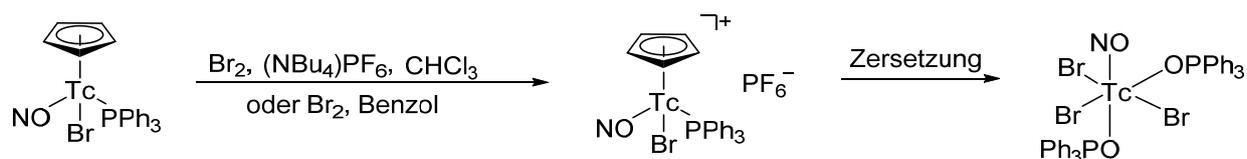
Abb. 2.33: Molekülstruktur von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]$. Zur besseren Darstellung wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Tabelle 2.21: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und-winkel ($^\circ$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]$

| Bindungslängen | | | | | |
|----------------|----------|------------|----------|------------|----------|
| Tc-Cl1 | 2.338(3) | Tc-P1 | 2.477(3) | N10-O10 | 1.180(8) |
| Tc-Cl2 | 2.416(2) | Tc-N10 | 1.712(8) | | |
| Tc-Cl3 | 2.352(2) | Tc-O1 | 2.132(5) | | |
| Bindungswinkel | | | | | |
| N10-Tc-Cl1 | 98.6(3) | N10-Tc-Cl3 | 96.8(2) | Tc-N10-O10 | 176.7(7) |
| N10-Tc-Cl2 | 91.4(2) | N10-Tc-P1 | 91.8(2) | | |

Der unerwartete Reaktionsverlauf für die Oxidation von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ legt nahe, dass die Oxidation mit Cl_2 zu drastisch ist. Die zugegebene Cl_2 -Menge ist nur schwer zu quantifizieren, was einen kontrollierten Reaktionsablauf behindert. Die Oxidation der analogen Bromverbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ hingegen bietet den Vorteil, dass elementares Brom leichter in äquivalenten Mengen eingesetzt werden kann. Um dies zu überprüfen, wurde die Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ mit Br_2 in einem Verhältnis 1:1 umgesetzt,

2 Ergebnisse und Diskussion



Schema 2.27: Chemische Oxidation von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ mit Br_2 .

Zunächst wurde $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ in CHCl_3 gelöst und mit Br_2 versetzt (Schema 2.27). Die Reaktionslösung färbt sich schlagartig von rot nach violett. Zu der violetten Lösung wurde $(\text{NBu}_4)\text{PF}_6$ hinzugesetzt und der resultierende violette Feststoff abfiltriert. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine starke Absorptionsbande bei 1784 cm^{-1} , die der NO-Valenzschwingung zugeordnet werden kann und für Technetium(II)-Nitrosylverbindungen im erwarteten Bereich liegt. Bei 835 cm^{-1} kann die Schwingungsbande für das PF_6^- -Anion beobachtet werden. Die EPR-Spektren des isolierten Feststoffes sind in Abb. 2.34 und die EPR-Parameter in Tabelle 2.22 zusammengefasst.

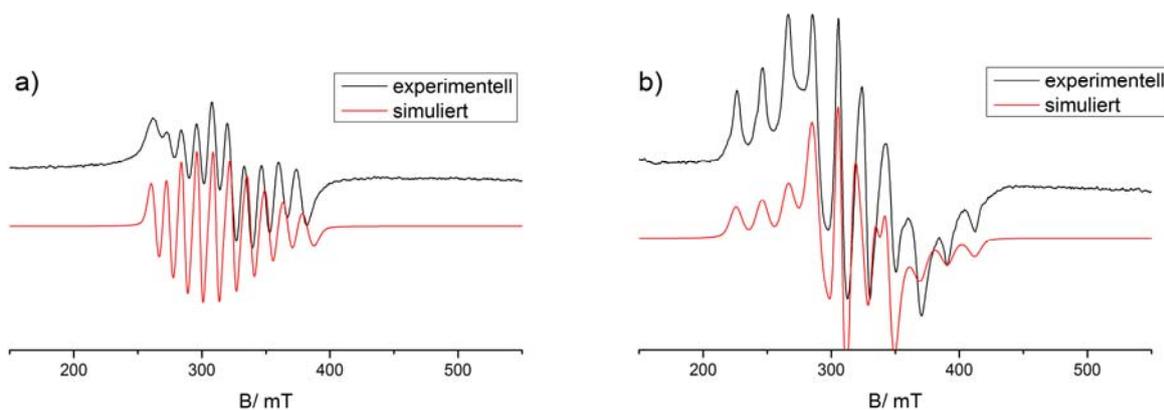


Abb. 2.34: X-Band-EPR-Spektren von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur (a) und bei 77 K (b).

Das EPR-Spektrum bei Raumtemperatur liefert das erwartete 10-Linien-Spektrum. Das EPR-Spektrum bei 77 K ist komplex, die shfs-Wechselwirkung mit dem Phosphoratom kann durch die Linienbreite nicht aufgespalten werden. Die Spektren unterscheiden sich stark von den bisher diskutierten, axial-symmetrischen Technetium(II)-Verbindungen. Bisher konnten von der Verbindung keine Kristalle erhalten werden, die die Zusammensetzung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ bestätigen. Die Oxidationsreaktion wurde auch in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt, um eine Verbindung der Form $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{Br}$ auszufällen.

Diese Fällung ergab ebenfalls einen violetten Feststoff, der spektroskopisch untersucht wurde. Die Ergebnisse der IR-Analyse, des Technetiumgehaltes und der EPR-Spektroskopie decken sich mit denen der Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]^+$. Zur endgültigen Klärung der Struktur ist eine Einkristallstrukturanalyse erforderlich.

Kristallisationsversuche des violetten Feststoffes scheiterten bisher, da die Verbindung in Lösung zu instabil ist. Nach kurzer Zeit ist ein Farbumschlag von violett nach tiefrot zu beobachten und aus der Lösung konnten letztlich dunkelrote Kristalle isoliert werden, die als $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ identifiziert werden konnten. Das EPR-Spektrum der Verbindung ist in Abb. 2.35 dargestellt, die EPR-Parameter sind in Tabelle 2.22 aufgeführt.

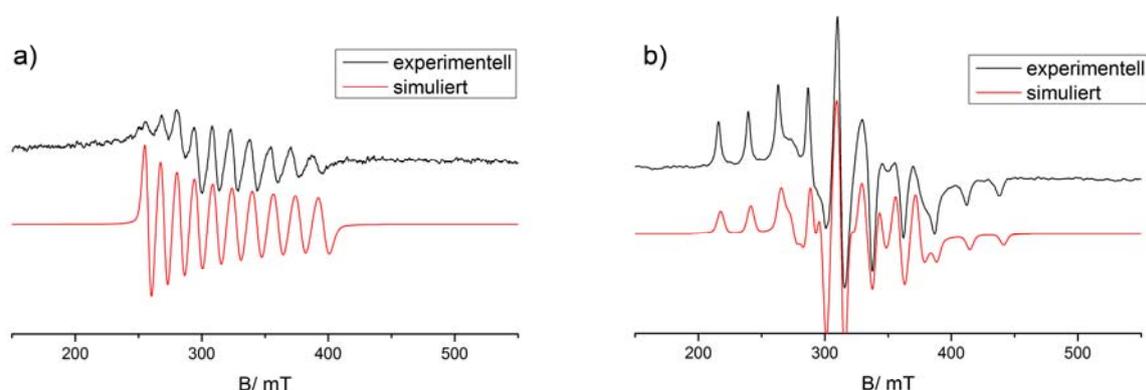


Abb. 2.35: X-Band-EPR-Spektren von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur (a) und bei 77 K (b).

Bei Raumtemperatur (Abb. 2.35.a) wird das erwartete 10-Linienspektrum erhalten. Im axial-symmetrischen Spektrum bei 77 K sind die Linien erwartungsgemäß in einen Parallel- und einen Senkrechteil aufgespalten. Die Kopplungskonstanten der Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ sind signifikant kleiner als die der äquivalenten Chlorverbindung (siehe Tabelle 2.22). Diese Beobachtungen werden auch bei anderen äquivalenten Chlor-/ Brom-Verbindungen gemacht.

Tabelle 2.22: EPR-Parameter der Verbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ und $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$

| Verbindung | in | g_{\parallel} | g_{\perp} | A_{\parallel} | A_{\perp} | g_0 | a_0^{Tc} |
|---|--------------------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-------|-------------------|
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ | CH_2Cl_2 | 2.116 | 2.126 | 204.92 | 62.56 | 2.083 | 128.20 |
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ | CH_2Cl_2 | 2.042 | 2.059 | 237.26 | 104.21 | 2.056 | 147.93 |
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ | CH_2Cl_2 | 1.946 | 2.013 | 268.99 | 111.78 | 1.981 | 173.18 |

A in 10^4 cm^{-1} , $\Delta g = \pm 0.001$, $\Delta A = \pm 1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in

2 Ergebnisse und Diskussion

Das IR-Spektrum der Kristalle von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ zeigt eine starke Absorptionsbande für die NO-Valenzschwingung bei 1796 cm^{-1} , was im Bereich von Technetium(II)-Verbindungen liegt. Die starke Absorptionsbande bei 1123 cm^{-1} kann einer P-O-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die Molekülstruktur der Kristalle ist in Abb. 2.36 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) sind in Tabelle 2.23 zusammengefasst.

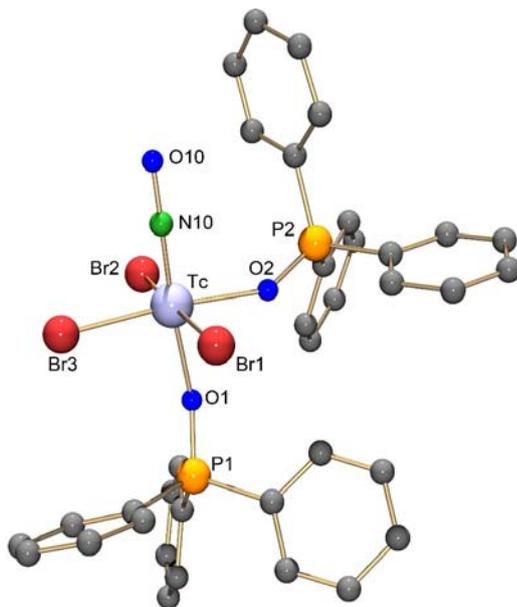


Abb. 2.36: Molekülstruktur von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{OPPh}_3)_2]$. Zur besseren Anschaulichkeit ohne die Darstellung der Wasserstoffatome und co-kristallisiertes Lösungsmittel.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und das Technetiumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Tc-Br-Bindungslängen liegen alle im erwarteten Bereich. Die Abstände zu den Atomen O1 und O2 sind mit $2.071(8)\text{ \AA}$ und $2.012(9)\text{ \AA}$ nahezu identisch.

Tabelle 2.23: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{OPPh}_3)_2]$

| Bindungslängen | | | | | |
|----------------|----------|------------|----------|------------|----------|
| Tc-Br1 | 2.501(2) | Tc-O1 | 2.071(8) | N10-O10 | 1.08(1) |
| Tc-Br2 | 2.505(2) | Tc-O2 | 2.012(9) | | |
| Tc-Br3 | 2.485(2) | Tc-N10 | 1.755(1) | | |
| Bindungswinkel | | | | | |
| N10-Tc-Br1 | 91.4(4) | N10-Tc-Br3 | 92.0(3) | Tc-N10-O10 | 175.4(1) |
| N10-Tc-Br2 | 91.3(4) | N10-Tc-O2 | 99.4(4) | | |

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ entsteht offensichtlich durch eine Zersetzung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$. Das lässt die Aussage zu, dass die Technetium(II)-Nitrosylverbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ in Lösung nicht stabil ist. Ein Zersetzungsprozess im Feststoff kann nicht beobachtet werden.

Auch bei der Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{I}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ kann in Lösung innerhalb von 24 h eine Farbänderung von rot nach grün beobachtet werden. Dieser Farbumschlag wurde mittels UV/Vis- und EPR-Spektroskopie untersucht. Das UV/Vis-Spektrum ist in Abb. 2.37 dargestellt. Für die Messreihe wurde eine 1 mM Lösung von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{I}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ in CH_2Cl_2 über einem Zeitraum von 24 h vermessen. Die Spektren zeigen zwei starke Absorptionen bei 487 nm und bei 630 nm. Die Absorptionsbande bei 487 nm wird durch die rote Ausgangslösung hervorgerufen. Im Verlauf nimmt die Bande bei 487 nm ab und eine zweite Absorptionsbande bei 630 nm nimmt an Intensität zu. Bei 594 nm befindet sich der isosbestische Punkt.

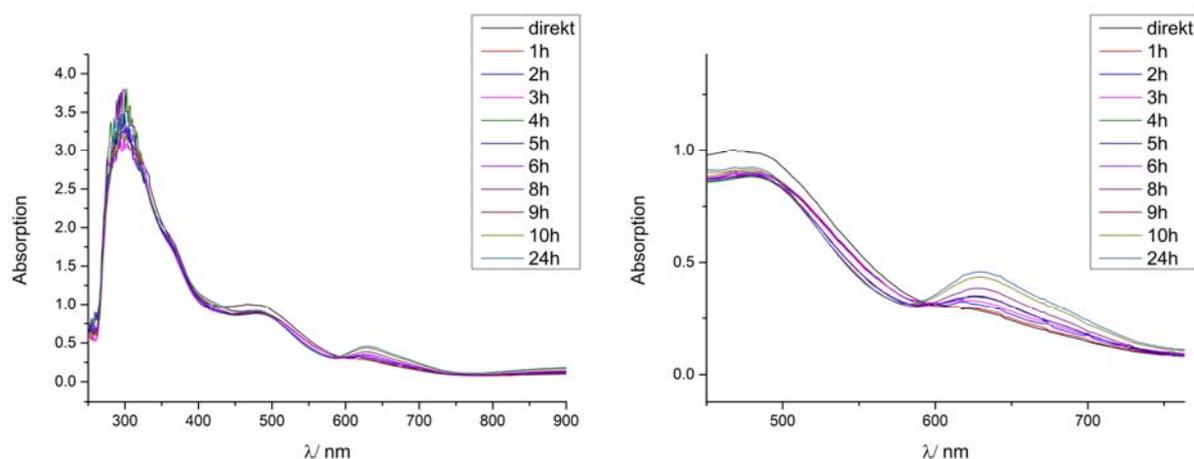
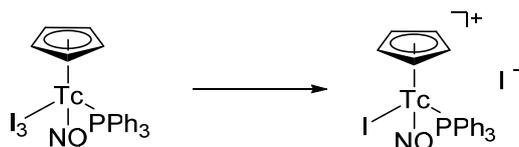


Abb. 2.37: UV/Vis-Spektren einer Lösung von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{I}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ in CH_2Cl_2 über einen Zeitraum von 24 h.

Die grüne Lösung liefert kein Signal im ^{99}Tc -NMR-Spektrum mehr, dafür aber ein aufgelöstes EPR-Spektrum. Das ist ein Hinweis darauf, dass es in Lösung zu einer Oxidation gekommen ist. Das I_3^- -Ion könnte zu I_2 und I^- reagieren. Somit wäre in der Reaktionslösung ein Oxidationsmittel vorhanden. Ein denkbarer Reaktionsverlauf ist in Schema 2.28 gezeigt.



Schema 2.28: Möglicher Reaktionsverlauf der *in situ* Oxidation von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{I}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$.

2 Ergebnisse und Diskussion

Der Vorteil bei dieser *in situ* Oxidation ist das Vorhandensein eines nur leichten Überschusses an Oxidationsmittel. Es wird somit ein Überschuss vermieden. Das EPR-Spektrum der grünen Substanz ist in Abb. 2.38 dargestellt. Es ist ähnlich komplex wie das von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]^+$ und zeigt wiederum keine axial-symmetrischen Muster.

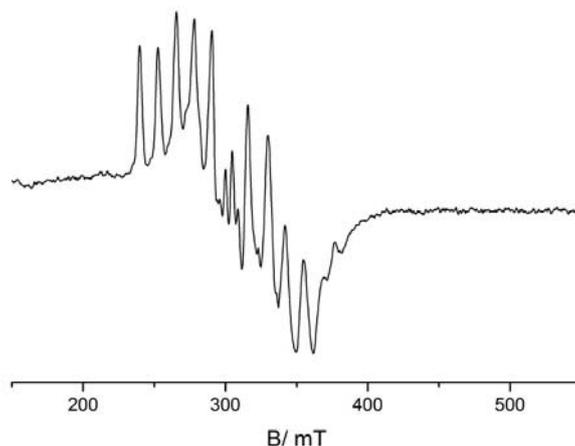


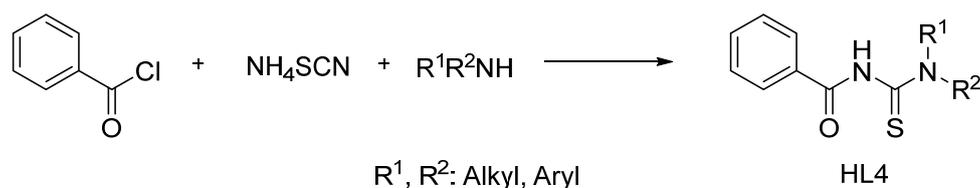
Abb. 2.38: X-Band-EPR-Spektrum der grünen Reaktionslösung bei 77 K.

Kristallisationsversuche scheiterten bisher. Erste Untersuchungen zeigen aber, dass auch das hier das gebildete Technetium(II)-Produkt in Lösung nicht sehr stabil zu sein scheint. Bei einer Aufbewahrung der grünen Lösung über mehrere Wochen wird ein zweiter Farbumschlag beobachtet. Die grüne Lösung färbt sich dunkelrot. Die rote Lösung liefert weder ein gut aufgelöstes EPR- noch ^{99}Tc -NMR-Spektrum. Diese Beobachtungen würden hier auf eine Technetium(III)-Verbindung hindeuten. Kristalline Produkte konnten daraus bisher nicht isoliert werden.

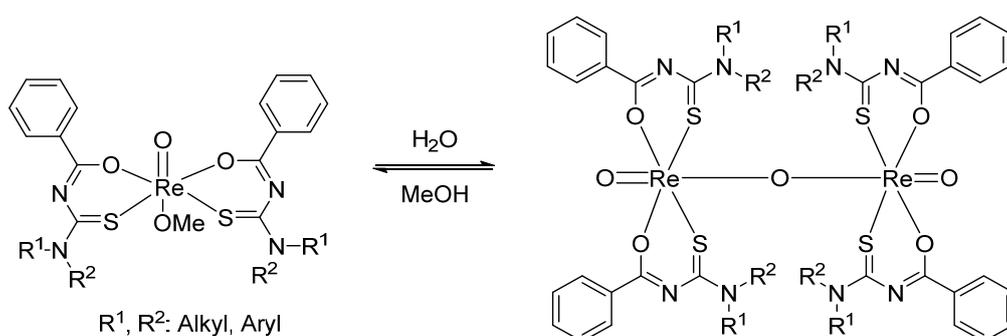
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine elektrochemische Oxidation der Cp-Komplexe Ein-Elektronenprozesse belegt. Die chemische Oxidation ist dagegen nur eingeschränkt möglich. Dies liegt vermutlich an einer eingeschränkten Stabilität der Tc-Cp-Bindungen in den Oxidationsprodukten. Eine ähnliche Beobachtung konnte bei der Umsetzung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ mit Trifluoressigsäure gemacht werden. Wird ein Überschuss an Säure verwendet geht es mit der Oxidation des Technetiumatoms und dem Verlust des Cp-Liganden einher. Eine mögliche Instabilität der Technetium(II)-Verbindungen würde auch erklären, warum bislang noch keine Rheniumanaloga beschrieben sind.

2.4 Thioharnstoffkomplexe mit Rhenium und Technetium

N,N-Dialkylthioharnstoffe bilden stabile Komplexe mit einer Vielzahl an Übergangsmetallen. In den meisten strukturell charakterisierten Komplexen fungieren sie als einfach anionische, zwei-zählige *S,O*-Chelatliganden. Eine einzählige, neutrale Koordination über das S-Atom ist nur in wenigen Au(I)-, Ag(I)- und Pt(III)-Komplexen bekannt.^[83–85] Die Koordinationschemie von Rhenium und Technetium mit *N,N*-dialkylbenzoylthioharnstoffen wurde erst in den letzten Jahren näher untersucht. Bisher sind Re(I)-, Re/Tc(III) und Re/Tc(V)-Komplexe mit *N,N*-dialkylbenzoylthioharnstoffen bekannt.^[86] Es konnte beobachtet werden, dass mononukleare Rhenium(V)-Komplexe $[\text{ReO}(\text{L4-}\kappa\text{-S,O})_2(\text{OMe})]$ reversibel, hydrolytisch unter Ausbildung von $[\{\text{ReO}(\text{L4-}\kappa\text{-S,O})_2\}_2\text{O}]$ -Komplexen mit einem linearen μ -oxido-Liganden dimerisiert (vgl. Schema 2.30).^[86]



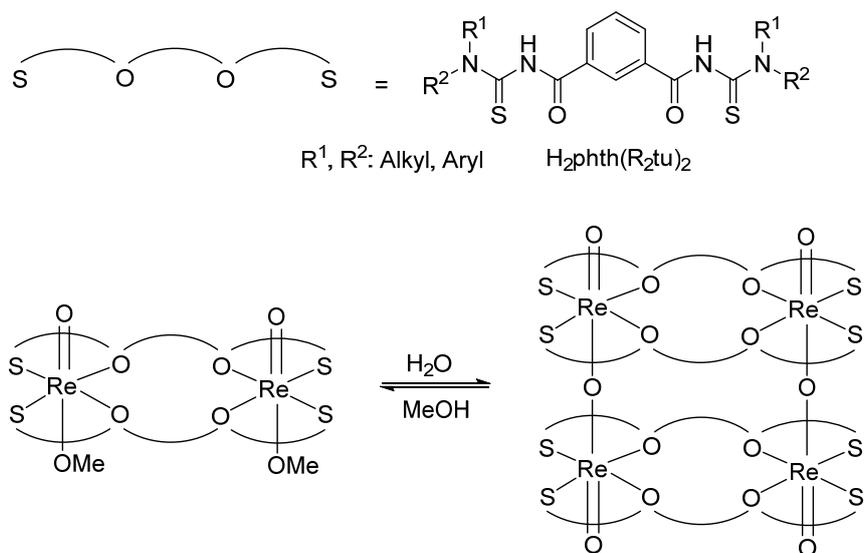
Schema 2.29: Synthese von *N,N*-dialkylbenzoylthioharnstoffen.



Schema 2.30: Hydrolytische Dimerisierung von $[\text{ReO}(\text{L4-}\kappa\text{-S,O})_2(\text{OMe})]$.

Das gleiche Koordinationsverhalten konnte auch bei den bipodalen 3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-isophthaloyl-bisthioharnstoffen $\text{H}_2\text{phth}(\text{R}_2\text{tu})_2$ beobachtet werden. Es werden bi- oder tetranukleare, käfigartige Komplexe ausgebildet.^[87]

2 Ergebnisse und Diskussion



Schema 2.31: Dimerisierung von $[\{\text{ReO}(\text{H}_2\text{phth}(\text{R}_2\text{tu})_2)\}_2]$.

Diese käfigartigen, tetrameren Strukturen bilden zwischen den 8 *O*-Donoratomen einen Hohlraum mit einem Durchmesser von ungefähr 6 Å aus. Zur Erweiterung der Koordinationsmöglichkeiten erschien es nützlich, die Liganden zu modifizieren. Der Austausch des zentralen Phenylrings von $\text{H}_2\text{phth}(\text{R}_2\text{tu})_2$ (Schema 2.31) durch Heteroaromaten sollte den Zugang zu zweidimensionalen Koordinationsnetzwerken ermöglichen. Mögliche aromatische Heterocyclen wären Pyridin, Pyrrol oder Furan (Abb. 2.39).

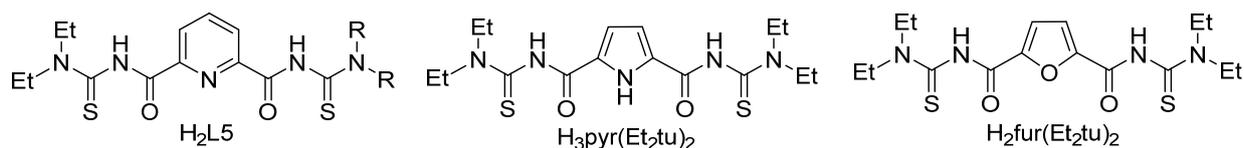
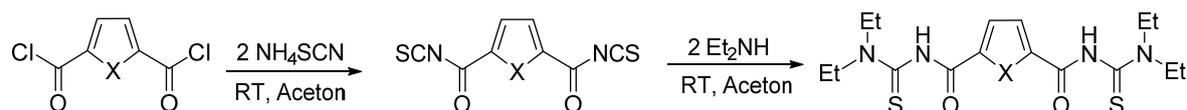


Abb. 2.39: Übersicht über Aroylbis(*N,N*-diethylthioharnstoffen) mit Heteroaromaten.

Synthesen mit dem Liganden $\text{H}_2\text{L5}$ und einer Vielzahl an Übergangsmetallen wurden bereits von J. J. Jegathesh und Pham Chien Thang in ihren Dissertationen untersucht.^[88,89] Es konnte gezeigt werden, dass Metallionen in der Lage sind, den Hohlraum zu besetzen und Wirt-Gast-Komplexe auszubilden.^[90] Im folgenden Kapitel werden die Synthesen der analogen Verbindungen $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ und $\text{H}_2\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2$, sowie deren Koordinationsverhalten mit Technetium(II)-Nitrosylverbindungen, da mit diesem Liganden bisher Tc(III)- und Tc(V)-Komplexe isoliert werden konnten.^[86,91–93]

2.4.1 Pyrroloyl- und Furanoylbis(*N,N*-dialkylthioarnstoffe)

Wie schon die Verbindung $\text{H}_2\text{phth}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ können auch die Pyrroloylverbindung $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ und die Furanoylverbindung $\text{H}_2\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ nach der Standardsynthese von Hartmann, Beyer und Hoyer aus den entsprechenden Säurechloriden synthetisiert werden.^[94] Die Synthesen sind in Schema 2.32 dargestellt.



Schema 2.32: Synthesen von $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ und $\text{H}_2\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2$.

Im Falle von $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ wurde ein hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 52 % erhalten. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt bei 3454 cm^{-1} die Absorptionsbande für die NH-Valenzschwingung des Pyrrols. Bei 3254 cm^{-1} kann die Absorptionsbande der NH-Valenzschwingung des Thioharnstoffes beobachtet werden. Die intensivste Absorptionsbande wird bei 1679 cm^{-1} beobachtet und kann der C=O-Gruppe zugeordnet werden. Die Wasserstoffatome der NH-Gruppen des Thioharnstoffes geben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein breites Signal bei 8.65 ppm. Das Proton des Pyrrols wird im erwarteten Bereich bei 7.26 ppm detektiert. Die Wasserstoffatome der Ethylgruppen geben ein breites Signal bei 1.32 ppm und zwei breite Singuletts bei 3.61 ppm und 4.00 ppm. Die Linienbreite und das Aufspalten der CH_2 -Signale ist auf eine gehinderte Rotation um die C- NEt_2 -Bindung zurückzuführen und wurde auch schon bei anderen *N,N*-Dialkyl-*N'*-aroylthioharnstoffen beobachtet.^[94]

Die analoge Furanoylverbindung $\text{H}_2\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 55 % isoliert. Im IR-Spektrum der Verbindung wird eine Absorptionsbande bei 3264 cm^{-1} beobachtet, die der NH-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Sie liegt damit im gleichen Bereich wie bei $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$. Die Valenzschwingung der C=O-Bindung liefert eine Bande bei 1695 cm^{-1} und liegt damit auch im erwarteten Bereich. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das Signal der NH-Protonen bei 9.06 ppm und das der aromatischen Wasserstoffatome bei 7.21 ppm. Im Gegensatz zu den Wasserstoffatomen der Pyrrolverbindung liefern die CH_2 -Protonen keine breiten Signale, sondern zwei gut aufgelöste Quartetts bei 4.04 ppm und 3.63 ppm. Ihre Aufspaltung ist auch hier mit einer gehinderten Rotation der C- NEt_2 -Bindung begründet. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen liefern ein gut aufgelöstes Signal bei 1.34 ppm.

2.4.2 Technetiumnitrosylkomplexe mit Aroylthioharnstoffen

Der erste Technetiumkomplex mit einem *N,N*-Dialkylbenzoylthioharnstoff-Liganden wurde bereits 1983 publiziert.^[95] Bisher sind jedoch keine Technetium(II)- bzw. Technetiumnitrosylkomplexe mit solchen Liganden bekannt. Bei Versuchen, diese herzustellen, wurden die in Abb. 2.44 und Abb. 2.40 dargestellten Liganden verwendet.

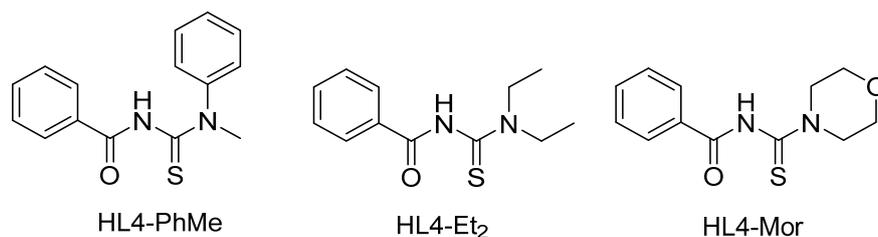
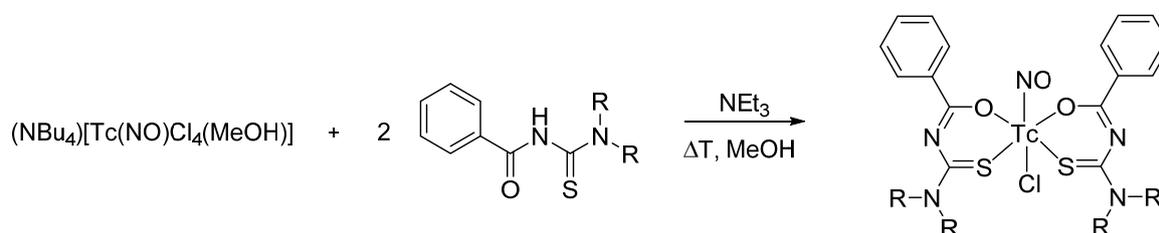


Abb. 2.40: Übersicht der verwendeten *N,N*-Dialkylbenzoylthioharnstoffe.

Die Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ mit den drei Liganden aus Abb. 2.40 erfolgte in MeOH, da mögliche Produkte in MeOH schwerlöslich sein sollten und so durch Fällung isoliert werden könnten. Durch die Zugabe von 3 Tropfen NEt_3 wurde ein basisches Milieu gewährleistet (Schema 2.33).



Schema 2.33: Synthese von Dialkylbenzoylthioharnstoff-Komplexen aus $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$.

Die anfänglich grünen Reaktionsgemische färbten sich nach 30 min Erhitzen am Rückfluss dunkelgrün. Durch die Verwendung von Technetium(II)-Nitrosylverbindungen konnten die Reaktionen mittels EPR-Spektroskopie verfolgt werden. Zur Aufreinigung wurden die Lösungen über 2 cm Silicagel filtriert und aus den erhaltenen Lösungen konnten dunkelgrüne Feststoffe isoliert werden. Die IR-Spektren der Feststoffe zeigen alle starke Absorptionsbanden, bei 1775 cm^{-1} (HL4-PhMe), 1773 cm^{-1} (HL4-Et₂) und 1776 cm^{-1} (HL4-Mor) die den NO-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Die C=O-Schwingungsbande bei 1666 cm^{-1} des freien Liganden kann in allen Produkten nicht beobachtet werden, was ein Hinweis auf eine *O,S*-Chelatkoordination ist. Die NH-Schwingung der Amidgruppe der Liganden ist ebenfalls nicht zu

beobachten, was auf eine Deprotonierung der Liganden hindeutet. Die dunkelgrünen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{L4-R}_2)_2]$ -Komplexe konnten alle mittels EPR-Spektroskopie untersucht werden. Die in Abb. 2.41 dargestellten EPR-Spektren von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{L4-PhMe})_2]$ bei Raumtemperatur und bei 77 K, stehen repräsentativ auch für die Spektren der anderen beiden Verbindungen. Die abgeleiteten EPR-Parameter sind in Tabelle 2.24 zusammengefasst.

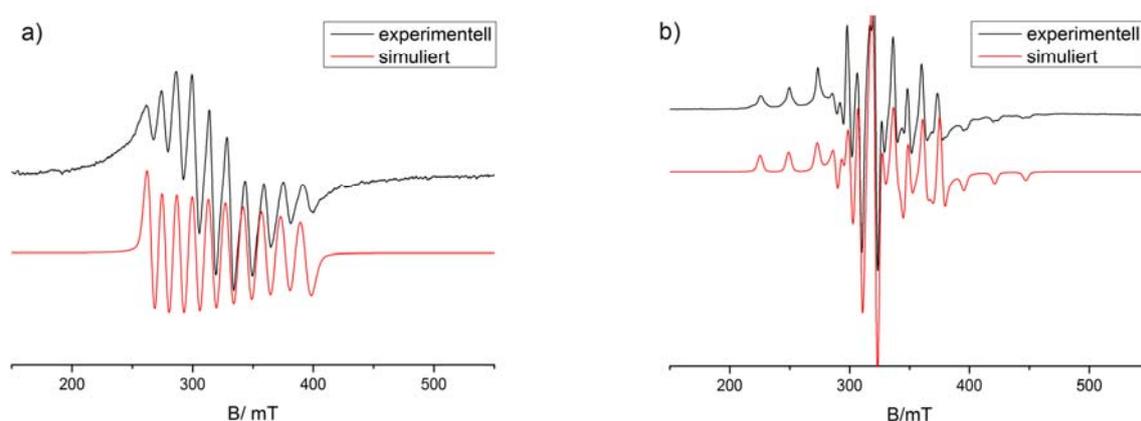


Abb. 2.41: X-Band-EPR-Spektren von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{L4-PhMe})_2]$ in CHCl_3 bei Raumtemperatur (a) und bei 77 K (b).

Das Raumtemperaturspektrum zeigt das erwartete 10-Linien-Hyperfeinstrukturmuster. In gefrorener Lösung ergibt sich ein typisches axial-symmetrisches EPR-Spektrum mit einem Parallel- und einem Senkrechteil. Eine shfs-Wechselwirkung zu dem Chloridoliganden kann durch die Linienbreite nicht aufgelöst werden.

Tabelle 2.24: EPR-Parameter der Verbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{L4-R}_2)_2]$

| Verbindung | LM | g_{\parallel} | g_{\perp} | A_{\parallel} | A_{\perp} | g_0 | a_0^{Tc} |
|---|-----------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-------|-------------------|
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{L4-PhMe})_2]$ | CHCl_3 | 2.012 | 2.002 | 230.62 | 91.38 | 2.028 | 134.44 |
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{L4-Et}_2)_2]$ | CHCl_3 | 2.014 | 1.995 | 231.02 | 91.86 | 2.019 | 134.68 |
| $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{L4-Mor})_2]$ | CHCl_3 | 2.007 | 1.985 | 228.62 | 90.84 | 2.021 | 133.98 |

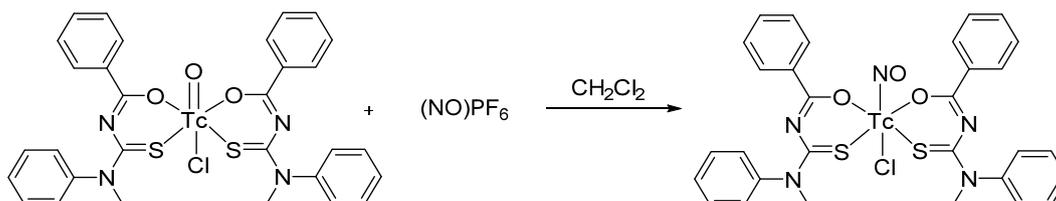
A in 10^{-4} cm^{-1} , $\Delta g = \pm 0.001$, $\Delta A = \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Die endgültige Bestätigung der zweifachen Koordination der Dialkylbenzoylthioharnstoff-Liganden an die Technetiumatome, kann letztendlich nur durch die Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Anhand der durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen kann jedoch mit

2 Ergebnisse und Diskussion

hoher Sicherheit davon ausgegangen werden, dass es sich um die in Schema 2.33 abgebildete Verbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{L4-R}_2)_2]$ handelt.

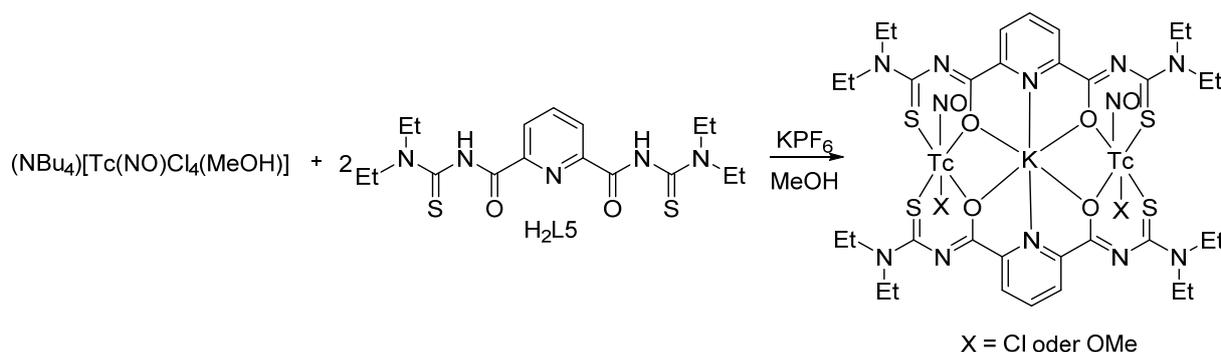
Die Darstellung der Verbindung $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{L4-PhMe})_2]$ kann auch ausgehend von der bereits bekannten Oxidotechnetium(V)-Verbindung $[\text{TcOCl}(\text{L4-PhMe})_2]$ und $(\text{NO})\text{PF}_6$ durchgeführt werden (vgl. Schema 2.34). Eine Intensivierung der Farbe von grün nach dunkelgrün kann auch bei dieser Reaktion beobachtet werden.



Schema 2.34: Synthese von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{L4-PhMe})_2]$ aus $[\text{TcOCl}(\text{L4-PhMe})_2]$.

Die analytischen Daten des isolierten dunkelgrünen Feststoffes stimmen mit denen vom bereits diskutierten $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{L4-PhMe})_2]$ überein. Bisher ist es nicht gelungen, Kristalle zu isolieren, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Die bipodalen *N,N*-Diethylaroylthioharnstoffe $\text{H}_2\text{L5}$, $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ und $\text{H}_2\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ wurden mit $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ und KPF_6 umgesetzt. Die Zugabe von K^+ -Ionen sollte eine Templatwirkung, wie sie bei der Bildung von Oxidorheniumverbindungen durch Koordination in der zentralen Koordinationstasche beobachtet wurde, ermöglichen.^[88]



Schema 2.35: Synthese von $[\text{K}\{\text{Tc}(\text{NO})\text{X}(\text{L5})_2\}_2]$ aus $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ und $\text{H}_2\text{L5}$.

Aus der Reaktion konnte ein dunkler Feststoff erhalten werden, der im IR-Spektrum eine starke Absorptionsbande bei 1753 cm^{-1} liefert, die einer NO-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Die Schwingungsbande bei 1501 cm^{-1} kann der koordinierten C=O-Gruppe zugeordnet werden.

Die Abwesenheit einer Schwingungsbande im Bereich von 3100 cm^{-1} deutet auf eine Deprotonierung des Liganden H_2L_5 hin. Diese Tatsache und die Verschiebung der $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungsbande von 1687 cm^{-1} nach 1501 cm^{-1} deutet stark auf die typische *O,S*-Chelatkoordination des Liganden hin. Es lässt sich jedoch keine eindeutige Aussage über die Oxidationsstufe des Technetiums treffen. Der Absorptionsbereich der NO -Valenzschwingung deutet auf eine Technetium(II)-Verbindung hin, wenngleich auch die Bildung eines Technetium(III)-Komplexes möglich ist. Die EPR-Untersuchung ergab jedoch kein aufgelöstes Spektrum. Auch mit der NMR-Spektroskopie konnten keine aufgelösten Spektren erhalten werden. Zur endgültigen Strukturklärung ist es zwingend erforderlich, Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu isolieren.

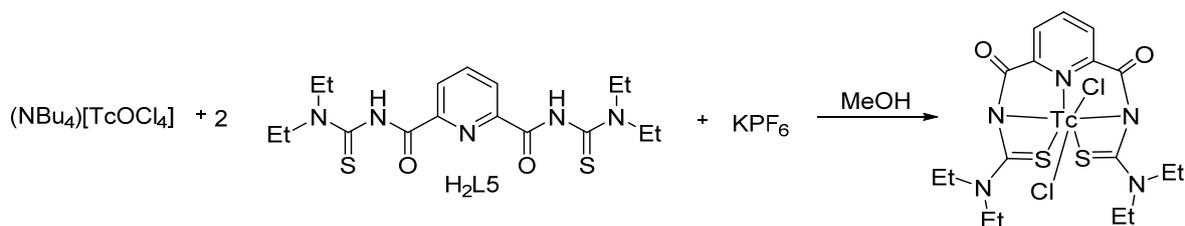
Die Umsetzungen von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ mit $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ und $\text{H}_2\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ ergaben keine isolierbaren und charakterisierbaren Produkte.

Letztendlich konnten bei den Reaktionen von niedervalenten Technetiumnitrosylverbindungen mit den Benzoylthioharnstoffen $\text{HL}_4\text{-PhMe}$, $\text{HL}_4\text{-Et}_2$ und $\text{HL}_4\text{-Mor}$ neue Technetium(II)-Nitrosylverbindungen isoliert und spektroskopisch analysiert werden. Auch bei der Synthese mit dem Bisaroylthioharnstoff H_2L_5 konnte eine neue Verbindung erhalten werden. Zur endgültigen Bestätigung der aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Strukturen der Nitrosylverbindungen bedarf es der Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse.

2.4.3 Oxidotechnetium(V)-Komplexen mit Aroylthioharnstoffen

Wie bereits einleitend beschrieben, bilden Oxidorhenium(V)-Verbindungen mit dem Liganden $\text{H}_2\text{phth}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ bi- oder tetranukleare Komplexe, die einen unbesetzten Hohlraum mit einem Durchmesser von ungefähr 6 \AA aufweisen. Eine weitaus größere Koordinationsvielfalt bieten dagegen die mit Heteroaromaten modifizierten Liganden. Bereits J. J. Jegathesh konnte in seiner Dissertation zeigen, dass die Rheniumatome über eine *O,S*-Koordination die äußeren Koordinationsstellen des Liganden besetzten und Alkalimetall-Ionen im zentralen Hohlraum des Komplexes koordiniert werden können.^[88] Analoge Technetiumverbindungen wurde bisher nicht untersucht. Dafür wurde zunächst H_2L_5 mit KPF_6 in MeOH umgesetzt und anschließend eine Lösung aus $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Der Reaktionsverlauf ist in Schema 2.36 dargestellt.

2 Ergebnisse und Diskussion



Schema 2.36: Synthese von $[\text{TcCl}_2(\text{L}5)]$ aus $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ und $\text{H}_2\text{L}5$.

Bei der Reaktion von $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ wurde ein völlig unerwarteter Reaktionsverlauf beobachtet. Die *O,S*-Koordination, wie sie bei der analogen Rheniumreaktion beobachtet wurde, konnte für das Technetium nicht bestätigt werden. Es wurde vielmehr eine fünffache Koordination des Liganden sowie die Abspaltung des Oxidoliganden beobachtet. Dieses Verhalten kann bei Rhenium ebenfalls beobachtet werden, wenn auf den Einsatz von Alkalimetallionen verzichtet wird.^[91] Der schwarz-violette Feststoff von $[\text{TcCl}_2(\text{L}5)]$ konnte direkt aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Das IR-Spektrum des Feststoffes zeigt eine Schwingungsbande bei 1686 cm^{-1} , die der unkoordinierten $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe zugeordnet werden kann. Im Bereich von 900 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} konnte keine $\text{Tc}=\text{O}$ -Schwingungsbande beobachtet werden. Die zweifache Deprotonierung der NH-Gruppen des Thioharnstoffes wird zum einen durch das Fehlen der NH-Schwingungsbanden bei 3200 cm^{-1} und zum anderen durch die breiten Signale im $^1\text{H-NMR}$ bestätigt, da dies auf eine paramagnetische Technetium(IV)-Verbindung hindeutet. Der schwarz-violette Feststoff konnte aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ kristallisiert werden. Die Molekülstruktur ist in Abb. 2.42 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) sind in Tabelle 2.25 zusammengefasst.

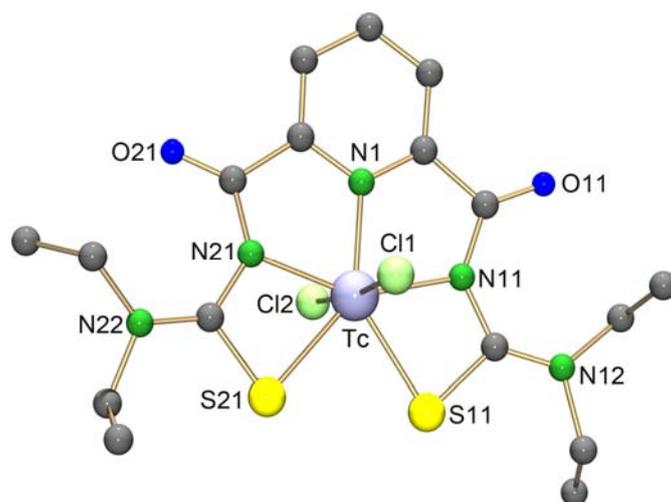


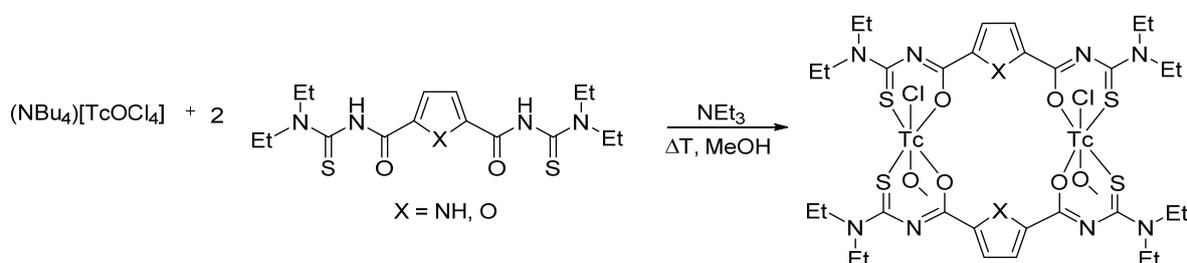
Abb. 2.42: Molekülstruktur von $[\text{TcCl}_2(\text{L}5)]$. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

[TcCl₂(L5)] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n. Das Technetiumatom ist pentagonal-bipyramidal koordiniert, wobei der organische Ligand in der äquatorialen Ebene mit den fünf Donoratomen N1, N11, N21, S11 und S21 die Grundfläche der Bipyramide bildet. Die Tc-N- und Tc-S-Bindungslängen, befinden sich im erwarteten Bereich. Die Chloratome Cl1 (2.401(1) Å) und Cl2 (2.384(1) Å) bilden die beiden Spitzen der Bipyramide. Die Bindungswinkel von den Chloratomen zu den Donoratomen in der äquatorialen Ebene sind mit Werten um die 90 ° nahezu ideal aufgespannt.

Tabelle 2.25: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [TcCl₂(L5)]

| Bindungslängen | | | | | |
|----------------|----------|------------|----------|------------|----------|
| Tc-N1 | 2.026(3) | Tc-S11 | 2.427(1) | Tc-Cl2 | 2.384(1) |
| Tc-N11 | 2.095(3) | Tc-S21 | 2.434(2) | C11-O11 | 1.205(5) |
| Tc-N21 | 2.095(3) | Tc-Cl1 | 2.401(1) | C21-O21 | 1.207(5) |
| Bindungswinkel | | | | | |
| Cl1-Tc-N1 | 88.8(1) | Cl2-Tc-N1 | 85.8(1) | N1-Tc-N11 | 75.3(1) |
| Cl1-Tc-N11 | 87.8(1) | Cl2-Tc-N11 | 93.6(1) | N1-Tc-N21 | 75.6(1) |
| Cl1-Tc-N21 | 87.8(1) | Cl2-Tc-N21 | 88.3(1) | N11-Tc-S11 | 65.9(1) |
| Cl1-Tc-S11 | 91.56(5) | Cl2-Tc-S11 | 94.14(5) | N21-Tc-S21 | 65.9(1) |
| Cl1-Tc-S21 | 92.59(5) | Cl2-Tc-S21 | 89.80(5) | | |

Das beschriebene Koordinationsverhalten konnte auch bereits bei der Umsetzung des Liganden mit der analogen Rheniumverbindung (NBu₄)[ReOCl₄] beobachtet werden.^[91] Wird dort auf den Einsatz eines Alkalimetallions verzichtet, welches an die zentralen Koordinationsstellen des Liganden koordinieren kann, wird der Komplex [ReCl(OMe)(L5)] gebildet.

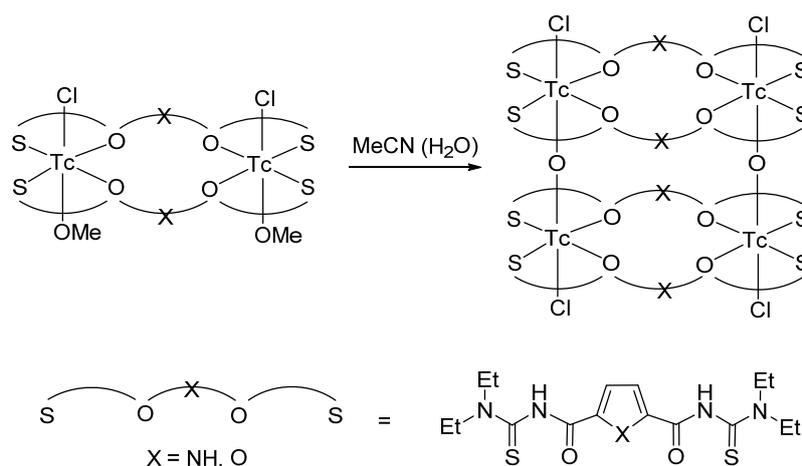


Schema 2.37: Synthese von [$\{\text{TcCl}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2$] und [$\{\text{TcCl}(\text{OMe})(\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2$].

2 Ergebnisse und Diskussion

Bei der Reaktion von $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ mit dem Pyrroliganden $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ konnte ein roter Feststoff direkt aus der Reaktionslösung isoliert werden. Das IR-Spektrum zeigt eine Schwingungsbande bei 3427 cm^{-1} , die der NH-Gruppe der Pyrrolringe zugeordnet werden kann. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass auch bei dieser Umsetzung das Zentrum der Käfigstruktur unbesetzt ist. Des Weiteren kann eine starke Schwingungsbande einer chelatgebundenen C=O-Gruppe bei 1493 cm^{-1} beobachtet werden. Eine Absorptionsbande im Bereich von 900 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} kann hingegen nicht beobachtet werden, was die Abwesenheit einer Tc=O-Bindung belegt. Bei der Umsetzung mit dem Furanliganden $\text{H}_2\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ wurde ein dunkelgrüner Feststoff erhalten. Das IR-Spektrum zeigt auch hier eine starke Absorptionsbande der koordinierten C=O-Gruppe bei 1510 cm^{-1} . Die Abwesenheit der Tc=O-Valenzschwingung bestätigt die Annahme, dass es sich bei dem Produkt um die in Schema 2.37 dargestellten Verbindungen handelt. Zur eindeutigen strukturellen Identifizierung der Produkte ist es erforderlich, eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen. Das konnte mangels geeigneter Einkristallen der Verbindungen bisher nicht durchgeführt werden. Versuche zur Kristallisation endeten immer wieder mit der Bildung unlöslicher Rückstände. Es ist davon auszugehen, dass es beim Versuch der Kristallisation zu einer Polymerisierung der beiden Verbindungen führt.

Die binuklearen Komplexe der Thioharnstoffe neigen dazu, unter Einfluss von Wasser zu dimerisieren. Dieses Verhalten wurde bei einer Vielzahl von Verbindungen beobachtet.^[2,2,86,87] Diese Hydrolyse kann bei der Umkristallisation aus MeCN und H_2O erreicht werden (vgl. Schema 2.38).



Schema 2.38: Hydrolyse von $[\{\text{TcCl}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2]$ bzw. $[\{\text{TcCl}(\text{OMe})(\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2]$.

Im Falle der Pyrrolverbindung $[\{\{\text{TcCl}(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2\text{O}\}_2]$ konnten direkt aus solchen Lösungen Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Das IR-Spektrum der grünen Verbindung zeigt eine deutliche Absorptionsbande bei 1491 cm^{-1} , die der koordinierten C=O-Gruppe zugeordnet werden kann. Bei 3445 cm^{-1} können die Absorptionsbanden der NH-Gruppen des Pyrrols beobachtet werden. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abb. 2.43 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) sind in Tabelle 2.26 zusammengefasst.

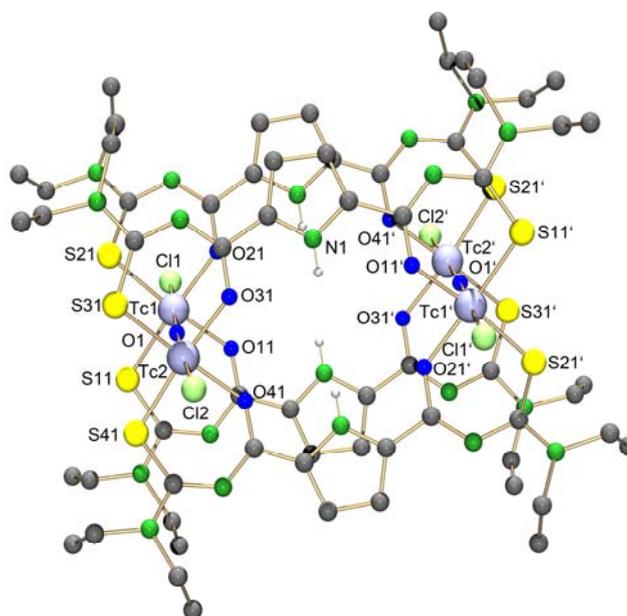


Abb. 2.43: Molekülstruktur von $[\{\{\text{TcCl}(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2\text{O}\}_2]$. Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme der NH-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und es befindet sich nur die Hälfte des Moleküls in der asymmetrischen Einheit. Die zweite Hälfte des Moleküls wird durch Inversion erzeugt. Die Technetiumatome sind oktaedrisch koordiniert.

Tabelle 2.26: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von $[\{\{\text{TcCl}(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2\text{O}\}_2]$

| Bindungslängen | | | | | |
|----------------|----------|---------|----------|---------|----------|
| Tc1-Cl1 | 2.405(4) | Tc1-S11 | 2.379(3) | Tc2-O31 | 2.028(7) |
| Tc1-O1 | 1.809(8) | Tc1-S21 | 2.371(4) | Tc2-O41 | 2.038(9) |
| Tc1-O11 | 1.994(8) | Tc2-Cl2 | 2.414(4) | Tc2-S31 | 2.371(4) |
| Tc1-O21 | 2.024(8) | Tc2-O1 | 1.856(8) | Tc2-S41 | 2.368(3) |

2 Ergebnisse und Diskussion

| Bindungswinkel | | | | | |
|----------------|---------|-------------|---------|-------------|----------|
| Cl1-Tc1-O11 | 88.4(3) | Cl1-Tc1-S21 | 89.1(2) | Cl2-Tc2-S31 | 87.6(1) |
| Cl1-Tc1-O21 | 87.2(3) | Cl2-Tc2-O31 | 87.7(3) | Cl2-Tc2-S41 | 89.5(1) |
| Cl1-Tc1-S11 | 97.9(2) | Cl2-Tc2-O41 | 86.7(3) | Tc1-O1-Tc2 | 177.6(5) |

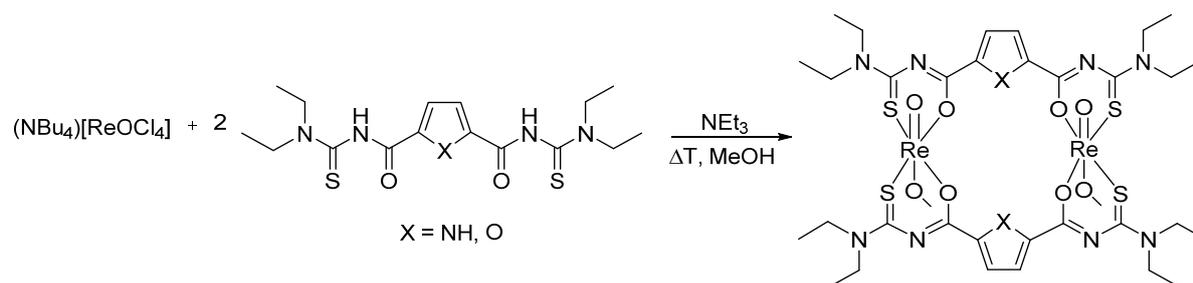
Symmetrieoperation: $\bar{x}+2, -y, -z$

Diese Kristallstruktur untermauert auch die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der binuklearen Struktur der Ausgangsverbindung $[\{\text{TcCl}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2]$ (Schema 2.37).

Die Ergebnisse, die bei der Untersuchung der Technetiumkomplexe erhalten wurden, stimmen nur in einigen Punkten mit den früher gemachten Beobachtungen an den analogen Rheniumverbindungen überein. Dort waren die gebildeten Käfigstrukturen mit dem Liganden H_2L_5 in der Lage, Wirt-Gast-Verbindungen mit einwertigen Metallionen zu bilden.^[88] Bei der Koordination mit den neuen heteroaromatischen Verbindungen $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ und $\text{H}_2\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ mit $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ konnte eine Besetzung des Käfigzentrums hingegen nicht beobachtet werden. Als Hauptgrund für das unterschiedliche Verhalten der Elemente Technetium und Rhenium sind mit hoher Wahrscheinlichkeit ihre unterschiedlichen Redoxpotentiale anzusehen. Während beim Rhenium jeweils $\text{Re}(\text{V})$ -Oxidokomplexe unterschiedlicher Zusammensetzungen isoliert werden konnten, wurde bei den Reaktionen analoger $\text{Tc}(\text{V})$ -Startverbindungen mit dem reduzierenden Liganden jeweils Reduktion der Metallionen beobachtet, was letztlich zu den oben beschriebenen neuen $\text{Tc}(\text{IV})$ -Komplexen führte. Um diese These zu überprüfen, wurden analoge Umsetzungen von $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ und $\text{H}_2\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ auch mit $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ durchgeführt.

2.4.4 Oxidorhenium(V)-Komplexe mit Aroylthioharnstoffen

Bei den Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ mit $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ und $\text{H}_2\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ konnten die erwarteten Oxidorheniumverbindungen $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2]$ und $[\{\text{ReO}(\text{OMe})\text{-}(\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2]$ in kristalliner Form erhalten werden. Der allgemeine Reaktionsverlauf ist in Schema 2.39 gezeigt



Schema 2.39: Synthese von [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2$] und [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2$].

Der rote Feststoff, der bei der Reaktion von $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ mit $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ direkt aus der Reaktionslösung ausfällt, liefert im IR-Spektrum die für $\text{Re}=\text{O}$ -Bindungen charakteristische Schwingungsbande bei 947 cm^{-1} . Ebenfalls kann die bathochrome Verschiebung der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung von 1679 cm^{-1} im Spektrum von $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ nach 1498 cm^{-1} für eine chelatgebundene $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe im Komplex beobachtet werden. Der Ligand $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ bildet also die typischen *O,S*-Chelatringe aus, wie es auch schon bei anderen Rhenium(V)- und Technetium(V)-Komplexen mit Aroylthioharnstoffen beobachtet wurde.^[86,87,96] Die Schwingungsbande bei 3460 cm^{-1} zeigt deutlich, dass die NH-Gruppe des Pyrrolringes weiterhin protoniert vorliegt. Diese Tatsache wird auch im ^1H -NMR-Spektrum deutlich, in dem ein Signal bei 7.25 ppm beobachtet wird. Die Ethylgruppen der Thioharnstoffeinheiten geben breite, schlecht aufgelöste Multiplettsignale, was mit der gehinderten Rotation der $\text{C}-\text{NEt}_2$ -Gruppe erklärt werden kann. Eine weitere mögliche Erklärung für die sehr breiten Signale kann auch das Auftreten von *syn/anti*-Isomeren in Lösung sein. Die spektroskopischen Daten werden durch die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung unterstützt. Aus einem Gemisch aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ konnten rote Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur des binuklearen Komplexes [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2$] ist in Abb. 2.44 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) sind in Tabelle 2.27 zusammengefasst.

[$\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2$] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ und es befindet sich nur eine Hälfte des Moleküls in der asymmetrischen Einheit, die andere wird durch eine zweizählige Drehachse erzeugt. Die Bindungslängen und -winkel entsprechen weitgehend denen in anderen Rhenium(V)-Komplexen mit Aroylthioharnstoffliganden.^[86,92,93,97,98] Das heißt, dass die Chelatringe ein hohes Maß an delokalisierte π -Elektronendichte aufweisen, was sich in nahezu gleichen C-N-Abständen im gesamten Ligandengerüst widerspiegelt.

2 Ergebnisse und Diskussion

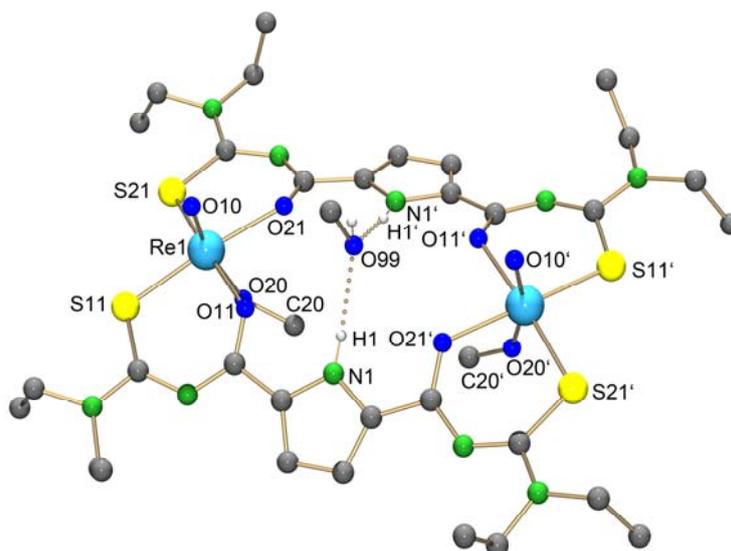


Abb. 2.44: Molekülstruktur von $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2] \cdot 1/2 \text{ MeOH}$. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome weggelassen.

Die beiden Pyrrolringe sind nicht planar ausgerichtet und die Wasserstoffatome der NH-Gruppen bilden Wasserstoffbrücken zu dem co-kristallisierten Methanolkemol aus, das über dem Zentrum des Moleküls angeordnet ist. Die $\{\text{ReO}(\text{OMe})\}^{2+}$ -Einheit weist eine relativ kurze Bindung zwischen Re und O20 (1.880(5) Å) auf. Diese Beobachtung ist charakteristisch für Alkoholatoliganden, die sich in *trans*-Position zu einem Oxidoliganden befinden. Erklärt werden kann dies durch den Übertrag von π -Elektronendichte in die Re-O20-Bindung. Die beiden Methoxyliganden befinden sich in *syn*-Stellung zueinander. Anders als bei bisher bekannten Verbindungen dieser Art ist hier die Anordnung der Pyrrolringe. Die beiden Ringe bilden sich mit einem Winkel von 129.7(3)° zueinander aus. Dadurch können die Wasserstoffatome der NH-Gruppe effektive Wasserstoffbrückenbindungen zu dem co-kristallisierten Methanol ausbilden.

Tabelle 2.27: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2]$

| Bindungslängen | | | | | |
|----------------|----------|------------|----------|-------------|----------|
| Re1-O10 | 1.694(5) | Re1-O21 | 2.122(4) | Re1-S21 | 2.331(2) |
| Re1-O11 | 2.123(4) | Re1-S11 | 2.328(2) | Re1-O20 | 1.880(5) |
| Bindungswinkel | | | | | |
| O1-Re1-O11 | 85.2(2) | O1-Re1-S11 | 99.0(2) | O10-Re1-O20 | 163.1(3) |
| O1-Re1-O21 | 85.3(2) | O1-Re1-S21 | 99.4(2) | | |

| Wasserstoffbrückenbindung | | | | |
|---------------------------|--------|----------|----------|--------|
| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
| N1-H1...O99 | 0.860 | 2.011 | 2.862(8) | 170.4 |

Symmetrieoperation: $\bar{c} -x+3/2, y, -z+3/2$

Bei der entsprechenden Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ mit dem Furanliganden $\text{H}_2\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ konnte das analoge Produkt als orangefarbener Feststoff aus der Reaktionsmischung erhalten werden. Das IR-Spektrum des Komplexes liefert auch hier eine charakteristische Schwingungsbande bei 1495 cm^{-1} für die koordinierte C=O-Gruppe. Dieser Wert ist wie bei der zuvor diskutierten Verbindung im Vergleich zur unkoordinierten C=O-Gruppe im freien Liganden zu deutlich kleineren Wellenlängen verschoben. Auch bei dieser Reaktion kann also eine *O,S*-Koordination des Liganden beobachtet werden. Bei 971 cm^{-1} wird die Schwingungsbande für die Re=O-Valenzschwingung nachgewiesen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird die gehinderte Rotation der C-NEt₂-Bindung durch breite, schlecht aufgelöste Signale von 3.69 ppm bis 3.88 ppm sichtbar. Die Molekülstruktur von $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2]$ unterstützt die Schlussfolgerungen aus den spektroskopischen Ergebnisse und ist in Abb. 2.45 abgebildet. In Tabelle 2.28 sind ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) aufgeführt.

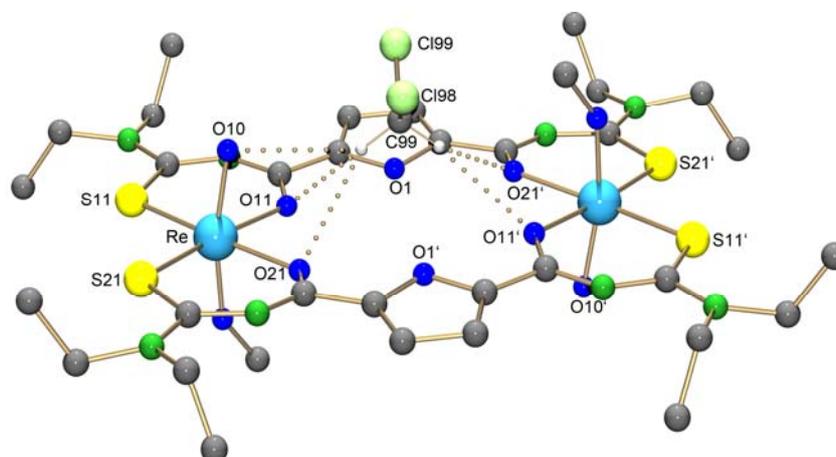


Abb. 2.45: Molekülstruktur von $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Wasserstoffatome, die nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Rheniumatome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Bindungslängen und -winkel spiegeln auch hier ein hohes Maß an delokalisierte π -Elektronendichte der Chelatringe wieder, was in nahezu gleichen Abständen der

2 Ergebnisse und Diskussion

C-N-Bindungen im Ligandengerüst resultiert. Das co-kristallisierte Dichlormethanmolekül bildet schwache Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen O11 (3.463(6) Å), O11[‘] (3.459(6) Å), O21 (3.459(6) Å) und O21[‘] (3.427(6) Å) der Thioharnstoffeinheiten aus. Das Lösungsmittelmolekül ordnet sich genau über dem Zentrum des Komplexmoleküls an. Anders als in der vorher beschriebenen Pyrroloylverbindung sind die beiden Methoxyliganden hier in *anti*-Stellung zueinander angeordnet.

Tabelle 2.28: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2$]

| Bindungslängen | | | | | |
|-----------------------------|----------|------------|----------|-------------|----------|
| Re1-O10 | 1.842(3) | Re1-O21 | 2.096(3) | Re1-S21 | 2.331(1) |
| Re1-O11 | 2.098(3) | Re1-S11 | 2.337(1) | Re1-O20 | 1.819(3) |
| Bindungswinkel | | | | | |
| O1-Re1-O11 | 85.7(1) | O1-Re1-S11 | 94.3(1) | O10-Re1-O20 | 167.6(1) |
| O1-Re1-O21 | 86.3(1) | O1-Re1-S21 | 94.8(1) | | |
| Wasserstoffbrückenbindungen | | | | | |
| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) | |
| C99-H99A...O11 | 0.970 | 2.600 | 3.463(6) | 147.8 | |
| C99-H99B...O11 [‘] | 0.970 | 2.560 | 3.459(6) | 154.4 | |
| C99-H99A...O21 | 0.970 | 2.560 | 3.459(6) | 154.4 | |
| C99-H99A...O21 [‘] | 0.970 | 2.620 | 3.427(6) | 141.1 | |

Symmetrieoperation: [‘] -x+1, -y+1, -z+1

Beim Vergleich der beiden Zweikernverbindungen fällt auf, dass die Methoxyliganden im Festkörper unterschiedlich an das Rheniumatom koordinieren. In [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2$] wird eine *syn*-Stellung der Methoxyliganden beobachtet, wohingegen bei [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2$] die Methoxliganden in *anti*-Stellung koordinieren. Das Verhalten in Lösung wurde durch Hydrolyse und nach folgender Dimerisierung unter Ausbildung einer Oxidbrücke zwischen den zwei Rheniumatomen untersucht. Die Hydrolyse konnte durch Umkristallisieren von [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2$] und [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2$] in MeCN/H₂O durchgeführt werden.

Trotz der *anti*-Stellung der Methoxyliganden im Feststoff der Furanverbindung [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2$] konnte auch hier das vierkernige Hydrolyseprodukt durch

Umkristallisation aus MeCN erhalten werden. Das IR-Spektrum der grünen Kristalle zeigt eine Verschiebung der Re=O-Schwingungsbande von 938 cm^{-1} zu 904 cm^{-1} und eine zusätzliche Absorptionsbande bei 660 cm^{-1} . Diese Verbindung ist schlecht löslich und daher konnten keine gut aufgelösten NMR-Spektren erhalten werden. Durch Einkristallstrukturanalyse konnte das Strukturgerüst des Produktes als vierkerniger, zweifach oxidoverbrückter Re(V)-Komplex bestätigt werden. Die Strukturrechnungen lassen sich jedoch nur auf einen R-Wert von 13 % verfeinern, daher wird hier von einer Diskussion der Bindungslängen und -winkel abgesehen.

Die grünen Kristalle von $[\{\{\text{ReO}(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2\text{O}\}_2]$, die nach einer Umkristallisation von $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2]$ aus MeCN/H₂O entstanden, zeigen im IR-Spektrum ebenfalls eine Verschiebung der Re=O-Schwingungsbande von 947 cm^{-1} zu 904 cm^{-1} , was für $\{\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}\}^{4+}$ -Einheiten charakteristisch ist. Die zusätzliche Absorptionsbande bei 660 cm^{-1} ist ebenfalls charakteristisch für diese Art von Verbindungen. Durch die schlechte Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln konnten von $[\{\{\text{ReO}_2(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2\text{O}\}_2]$ keine aufgelösten NMR-Spektren erhalten werden. Die Ausbildung von $\{\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}\}^{4+}$ -Kernstrukturen ist in der Koordinationschemie von Rhenium(V)-Verbindungen nicht ungewöhnlich, vor allem wenn der Ladungsausgleich die Triebkraft der Reaktion ist.^[2] Die Molekülstruktur von $[\{\{\text{ReO}_2(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2\text{O}\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit den Wasserstoffbrückenbindungen zum zentralen Wassermolekül ist in Abb. 2.46 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) sind in Tabelle 2.29 zusammengefasst.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Rheniumatome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Verbindung besitzt eine tetramere Struktur mit zwei Oxidobrücken. Die Oxidobrücken sind mit Bindungswinkeln von $178.2(3)^\circ$ und $179.0(4)^\circ$ nahezu linear, was in Einklang mit anderen Verbindungen dieser Art ist und erlaubt so den Elektronentransfer in die Re-O-Re-Brücke.^[2] Die Anordnung der zentralen Pyrrolringe unterscheidet sich in dieser Struktur von bisher bekannten Komplexen mit Aroylthioharnstoffliganden. Sie sind leicht gegeneinander verdreht und die Wasserstoffatome zeigen in das Zentrum der Käfigstruktur. Der Hohlraum ist hier mit einem Wassermolekül besetzt, das so durch Wasserstoffbrückenbindungen fixiert werden kann.

2 Ergebnisse und Diskussion

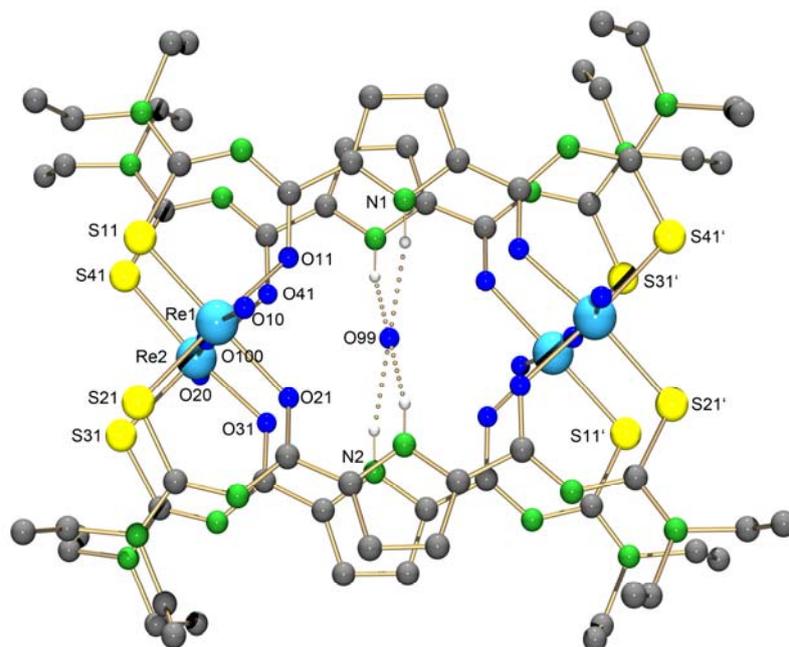


Abb. 2.46: Molekülstruktur von $[{\{ReO(Hpyr(Et_2tu)_2)\}_2O}]_2 \cdot H_2O$. Die Wasserstoffatome mit Ausnahme der NH-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.29: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $[{\{ReO(Hpyr(Et_2tu)_2)\}_2O}]_2$

| Bindungslängen | | | | | |
|-----------------------------|----------|-------------|----------|--------------|----------|
| Re1-O10 | 1.693(6) | Re1-O100 | 1.890(5) | Re2-S41 | 2.348(2) |
| Re1-O11 | 2.124(5) | Re2-O20 | 1.686(6) | Re2-O100 | 1.928(5) |
| Re1-O21 | 2.134(4) | Re2-O31 | 2.096(4) | | |
| Re1-S11 | 2.328(2) | Re2-O41 | 2.088(5) | | |
| Re1-S21 | 2.331(1) | Re2-S31 | 2.354(2) | | |
| Bindungswinkel | | | | | |
| O10-Re1-O11 | 89.6(3) | O10-Re1-S21 | 98.1(2) | O20-Re2-S31 | 86.9(2) |
| O10-Re1-O21 | 90.0(2) | O20-Re2-O31 | 86.3(2) | O20-Re2-S41 | 98.4(2) |
| O10-Re1-S11 | 96.0(2) | O20-Re2-O41 | 85.9(3) | Re1-O100-Re2 | 179.1(4) |
| Wasserstoffbrückenbindungen | | | | | |
| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) | |
| N1-H1...O99 | 0.86 | 2.313 | 3.041 | 145.2 | |
| N2-H2...O99 | 0.86 | 2.862(8) | 3.052 | 144.4 | |

Symmetrieoperation: $\bar{x}+1, -y+1, -z$

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ und $\text{H}_2\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ mit Rhenium(V)-Verbindungen sowohl dimere als auch tetramere Strukturen ausbilden. Es konnten keine Komplexe isoliert werden, die im Zentrum des Komplexes zusätzlich harte Metallionen koordinieren. Im Falle von $\text{H}_3\text{pyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ wurde festgestellt, dass die Pyrrolringe sowohl in der dimeren Struktur als auch im Tetramer protoniert vorliegen. Im Dimer wurde beobachtet, dass die Pyrrolringe verdreht sind und somit Wasserstoffbrückenbindungen zu Lösungsmittelmolekülen ausgebildet werden können. Bei der tetrameren Struktur wurde hingegen Wasser im Zentrum eingelagert, das ebenfalls durch Wasserstoffbrücken fixiert ist. Bei den Komplexen mit $\text{H}_2\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2$ als Ligandensystem konnte beobachtet werden, dass auch hier Wasserstoffbrücken zu Lösungsmittelmolekülen ausgebildet wurden, die die Stabilität der Komplexe erhöhen.

2 Ergebnisse und Diskussion

3 Experimenteller Teil

3.1 Ausgangsmaterialien

Die eingesetzten Chemikalien und Lösungsmittel wurden kommerziell von den Firmen Acros, Aldrich, Merck, Sigma oder Fluka erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Kohlenstoffmonoxid wurde von der Firma Linde bezogen.

Tetrahydrofuran wurde über Natrium und Benzophenon als Indikator getrocknet. Toluol, Aceton, Dichlormethan und Acetonitril wurden aus einer Lösungsmittelreinigungsanlage SPS-800 System der Firma MBraun entnommen. Das NO-Gas wurde nach einer literaturbekannten Methode aus Eisen(II)-Sulfat und Natriumnitrit generiert. Die folgenden Verbindungen wurden nach bekannten Methoden dargestellt: $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$,^[99] $[\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$,^[52] $[\text{TcCl}_3(\text{PPhMe}_2)_3]$,^[100] $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$,^[40] $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeOH})]$,^[40] $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$,^[101] $[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$,^[102] $\text{H}_2\text{L}1$,^[50] $\text{H}_2\text{L}2$,^[55] $\text{HL}4$,^[94] $\text{H}_2\text{L}5$,^[88] KCp .^[103]

3.2 Untersuchungsmethoden

Die Infrarotspektren wurden von KBr Presslingen mit einem FTIR-Spektrometer 8300 der Firma Shimadzu aufgenommen. Für die Signalintensität wurden folgende Abkürzungen verwendet: vs (very strong): sehr stark, s (strong): stark, m (medium): mittel, w (weak): schwach.

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

Die Technetiumgehalte wurden durch Flüssigszintillationsmessungen mit einem HIDEX 300 SL Flüssigszintillationszähler bestimmt. Mithilfe der spezifischen Aktivität des ^{99}Tc ($6.3 \cdot 10^5 \text{ Bq/mg}$) lässt sich aus der Zählrate der Technetiumgehalt ermitteln.

Die NMR-Spektren wurden bei 300 K in deuterierten Lösungsmitteln der Firma Deutero aufgenommen. Für die Aufnahmen der ^1H -, ^{13}C -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, ^{19}F - und ^{99}Tc -NMR-Spektren wurden die 400 MHz Multikern-Spektrometer der Firma Joel (ECS-400 und ASC64) verwendet. Die Signalmultiplizität wurde wie folgt abgekürzt: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplet, m: Multiplett, br: breites Signal.

3 Experimenteller Teil

Die X-Band-EPR-Spektren wurden an einem ER 200D-SCR-Spektrometer mit einem Bruker B-E25 Magneten und einem ER 041MR Mikrowellengenerator oder an einem Miniscope MS400 Spektrometer der Firma Magnostech mit einem Rectangular TE102 Mikrowellengenerator bei 300 K und 77 K aufgenommen. Die simulierten Spektren wurden mit dem Programm WinEPR SimFonia^[104] angefertigt. Die Standardabweichungen der g-Werte betragen jeweils $\Delta g = \pm 0.001$ und die der Kopplungskonstanten $\Delta A = \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Die EI-Massenspektren wurden an einem MAT 711, Varian MAT, Bremen, mit einer Elektronenenergie von 80 eV aufgenommen.

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

Die Einkristalle wurden mit KEL-F Fett an einem Glasfaden fixiert. Die Messungen wurden an einem STOE IPDS II T Diffraktometer oder einem Bruker D8 Venture mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vorgenommen. Die Raumgruppen wurden durch systematische Auslöschung mit dem Programm CHECKHKL bestimmt.^[105] Die Strukturen wurden mit SHELXS-86, -97, -2014 gelöst und mit SHELXL-97, -2014 verfeinert.^[106,107] Die Absorptionskorrekturen wurden, wenn nötig, am STOE IPDS II T Diffraktometer nach der Gaußschen Integrationsmethode und am Bruker D8 Venture mit der Multiscanmethode durchgeführt. Bei der Struktur $[\text{TcCl}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ wurde fehlgeordnetes Toluol mit Hilfe der SQUEEZE-Option des Platon-Programmpaketes behandelt.^[108] Dazu wurden 718.2 Elektronen aus der Verfeinerung entfernt. Bei der Struktur *trans-NO,Cl,cis-P,P*- $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2\text{-}\kappa\text{-P,N})_2]_2[\text{TcCl}_6]$ wurde fehlgeordnetes CH_2Cl_2 und fehlgeordnetes Wasser ebenfalls mit Hilfe der SQUEEZE-Option des Platon-Programmpaketes behandelt.^[108] Hierbei wurden 76.8 Elektronen aus der Verfeinerung entfernt. In den Verbindungen *cis,NO,Cl,trans-P,P*- $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2\text{-}\kappa\text{-N,P})_2]$ und $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ wurden die Tc-N10 und N10-O10-Bindungen mit DFIX-Anweisungen fixiert. In der Verbindung *trans,NO,Cl,trans-P,P*- $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}_2\text{-}\kappa\text{-N,P})_2]\text{PF}_6$ kann eine NO-Cl-Fehlordnung beobachtet werden, die sich auf einer Inversionsachse befindet, daher wurden die Atome N10, O10 und Cl jeweils nur mit einem halben Besetzungsfaktor verfeinert.

Die DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) erfolgten unter Verwendung des Programmpakets Gaussian 09 (G09).^[56] Unterschiedliche DFT-Level (B3LYP, PBE0) wurden berücksichtigt.^[109–112] Die Ausgangsgeometrie für die Optimierungen der Strukturen wurde den Daten der Kristallstrukturanalyse der jeweiligen Verbindungen entnommen. Im Rahmen der G09-Rechnungen wurden für Technetium die quasirelativistischen, effektiven Kern-Pseudopotentiale und die zugehörigen optimierten Basisfunktionssätze Stuttgart ECP 1997 und LANL2TZ verwendet.^[57,58] Für die übrigen Atome wurden die Basissätze 6-31G* und 6-311++G** verwendet. Die Bindungslängen (Å) und –winkel (°) der Geometrieoptimierungen befinden sich im Anhang dieser Arbeit. Die Werte stammen aus den Rechnung auf dem B3LYP-Niveau mit dem Basissätzen Stuttgart 1997 ECP für die Technetiumatome und 6-31G* für die übrigen Atome.

3.3 Strahlenschutz

⁹⁹Tc ist ein schwacher Betastrahler. Alle Arbeiten wurden in einem Labor durchgeführt, das für die Arbeit mit radioaktiven Stoffen ausgestattet ist. Die schwache Betastrahlung von ⁹⁹Tc wird bereits durch Glas oder Plexiglas abgeschirmt. Die Entstehung von Bremsstrahlung muss beim Arbeiten mit größerer Mengen ⁹⁹Tc berücksichtigt werden. Es ist dann eine zusätzliche Abschirmung zu verwenden. Es wurde grundsätzlich in einer Plexiglasbox mit festen Handschuhen gearbeitet.

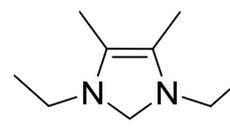
3.4 Synthesen

3.4.1 Liganden

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit Standardschlenktechnik unter inerten Bedingungen durchgeführt.

1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden wurde nach einer literaturbekannten Methode durch Reduktion des entsprechenden 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2(3*H*)-thions mit Kalium in THF dargestellt.^[113] Das Lösungsmittel wurde anschließend am Hochvakuum entfernt. Durch Zugabe einer definierten Menge an absolutem THF konnte eine Carbenlösung bekannter Konzentration hergestellt werden. Die Anfertigung dieser Stammlösungen ermöglichte eine vereinfachte

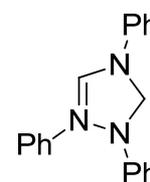


3 Experimenteller Teil

Dosierung des Carbenes bei allen Folgereaktionen. Die gelbliche Lösung ist unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss einige Wochen stabil.

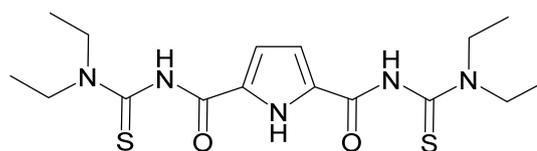
1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden

1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden wurde durch thermische Zersetzung von 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol am Hochvakuum bei 80 °C synthetisiert.^[114] Anschließend wurde der hellgelbe Feststoff in einer definierten Menge in absolutem THF gelöst. Die Lösung bekannter Konzentration wurde in den Folgereaktionen als Stammlösung verwendet. Die orange Lösung sowie der hellgelbe Feststoff sind unter Feuchtigkeitsausschluss mehrere Wochen stabil.



H₃pyr(Et₂tu)₂

2,5-Pyrroldicarbonsäure (2.03 g, 13.1 mmol) wurde mit 20 ml SOCl₂ und 4 Tropfen DMF versetzt. Das Gemisch wurde 4 h am Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in 15 ml abs. Aceton gelöst. Die Lösung wurde tropfenweise mit NH₄SCN (1.98 g, 26 mmol) in 20 ml abs. Aceton versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zu einer Lösung von Diethylamin (1.9 g, 26 mmol) in 10 ml abs. Aceton gegeben. Es wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit 150 ml Wasser versetzt und der entstandene hellgelbe Feststoff (2.61 g, 6.81 mmol, 52 %) abfiltriert und am Vakuum getrocknet.



IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3454 (w), 3254 (m), 3126 (m), 2975 (w), 2934 (w), 1679 (s), 1654 (m), 1550 (s), 1475 (s), 1265 (s), 1218 (vs), 843 (w), 813 (w), 763 (w).

Elementaranalyse:

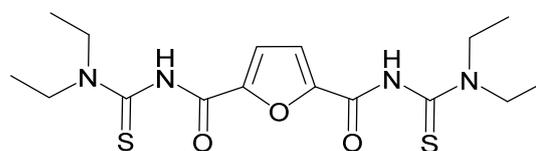
ber. für C₁₆H₂₅N₅O₂S₂: C 50.1 %, H 6.6 %, N 18.2 %, S 16.7 %,
gef.: C 49.4 %, H 6.4 %, N 17.7 %, S 16.2 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 8.65 (s, 2H, NH_{Harnstoff}), 7.26 (s, 1H, NH_{arom.}), 6.79 (s, 2H, CH_{arom.}), 4.00 (m, 4H, CH₂), 3.61 (br, 4H, CH₂), 1.32 (m, 12H, CH₃).

MS (ESI⁺): m/z = 384 [M+H]⁺, 406 [M+Na]⁺, 422 [M+K]⁺.

H₂fur(Et₂tu)₂

2,5-Furandicarbonsäure (2.04 g, 13.1 mmol) wurde mit 20 ml SOCl₂ und 4 Tropfen DMF versetzt. Das Gemisch wurde 4 h am Rückfluss gerührt. Die Lösung wurde bis zur Trockne



eingengt und der Rückstand in 15 ml abs. Aceton gelöst. Die Lösung wurde tropfenweise mit NH₄SCN (1.98 g, 26 mmol) in 20 ml abs. Aceton versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und wurde anschließend zu einer Lösung von Diethylamin (1.9 g, 26 mmol) in 10 ml abs. Aceton gegeben. Es wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit 150 ml Wasser versetzt und der entstandene weiße Feststoff (2.77 g, 7.21 mmol, 55 %) abfiltriert und am Vakuum getrocknet.

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3264$ (m), 2972 (w), 2934 (w), 1695 (m), 1659 (m), 1593 (w), 1557 (s), 1523 (m), 1462 (s), 1447 (s), 1427 (s), 1377 (m), 1358 (m), 1279 (s), 1265 (m), 1225 (s), 1171 (w), 1142 (m), 1111 (m), 1016 (m), 966 (w), 941 (w), 916 (w), 843 (m), 791 (w), 752 (m), 694 (w), 602 (w).

Elementaranalyse:

ber. für C₁₆H₂₄N₄O₃S₂: C 49.9 %, H 6.3 %, N 14.6 %, S 16.7%

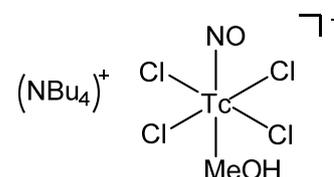
gef.: C 49.4 %, H 6.3 %, N 14.6 %, S 15.8 %

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 9.06$ (s, 2H, NH_{Harnstoff}), 7.21 (s, 2H, CH_{arom.}), 4.03 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H, CH₂), 3.63 (q, $J = 6.9$ Hz, 4H, CH₂), 1.34 (dt, $J = 6.9$ Hz, 12H, CH₃).

MS (ESI⁺): $m/z = 384$ [M+H]⁺, 407 [M+Na]⁺, 423 [M+K]⁺.

3.4.2 Technetiumkomplexe**(NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)]**

NH₄TcO₄ (1.00 g, 5.59 mmol) wurde in 20 ml konz. HCl gelöst und mit NH₂OH·HCl (6.25 g, 90.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde entstandenes (NH₄)₂[TcCl₆] als gelber



Feststoff (640 mg, 1.84 mmol, 37 %) abfiltriert. Die grüne Lösung wurde mit NBu₄Cl (2.05 g, 7.40 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ versetzt. Das Gemisch wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 10 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösung wurde auf 7 ml eingengt

3 Experimenteller Teil

und mit MeOH versetzt. Nach 12 h bei 4 °C konnten grüne Kristalle (1.36 g, 2.49 mmol, 50 %) erhalten werden.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3447$ (m), 2965 (s), 2938 (m), 2903 (w), 2876 (m), 1803 (vs), 1472 (m), 1460 (w), 1381 (m), 1261 (w), 1167 (w), 1090 (m), 1069 (w), 1036 (m), 923 (w), 881 (m), 802 (m), 737 (m), 631 (w), 401 (m).

Elementaranalyse:

ber. für $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$: $\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}_6\text{Tc}$: Tc 14.9 %,

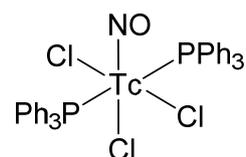
gef.: Tc 14.8 %.

EPR (CH_2Cl_2): $g_{\parallel} = 1.991$, $g_{\perp} = 2.049$, $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 261.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 103.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_0 = 2.042$, $a_0^{\text{Tc}} = 148.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeOH})]$

$(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ (55 mg, 0.1 mmol) und PPh_3 (104 mg, 0.8 mmol) wurden in 8 ml MeOH gelöst und für 3 h am Rückfluss erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Es konnte ein orange-roter Feststoff (28 mg, 0.04 mmol, 40 %) erhalten werden, der als



$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeOH})]$ charakterisiert werden konnte. Die Reaktionslösung wurde bis zur Trockne eingengt und der erhaltene orangefarbene Rückstand mit CH_2Cl_2 aufgenommen. Die Lösung wurde langsam an Raumtemperatur eingengt und es konnten orangefarbene Kristalle (23 mg, 0.03 mmol, 30 %) erhalten werden, die als $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ identifiziert wurden.

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$:

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3504$ (w), 3066 (w), 1784 (vs), 1589 (w), 1564 (w), 1479 (m), 1431 (m), 1313 (w), 1190 (w), 1090 (m), 1003 (w), 745 (m), 698 (m), 517 (m), 499 (m), 401 (s).

Elementaranalyse:

ber. für $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$: $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{NOP}_2\text{Cl}_7\text{Tc}$: 10.3 %,

gef.: 10.3 %.

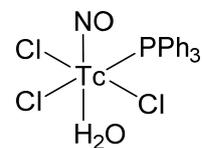
EPR (DMSO): $g_{\parallel} = 2.039$, $g_{\perp} = 2.085$, $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 215.29 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 85.18 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeOH})]$:

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3505$ (w), 3061 (w), 2849 (w), 1689 (vs), 1480 (m), 1433 (m), 1316 (w), 1190 (w), 1092 (m), 1028 (w), 1003 (w), 745 (m), 696 (m), 517 (m).

[Tc(NO)Cl₃(PPh₃)(H₂O)]

[Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] (25 mg, 0.05 mmol) wurde in 0.5 ml CHCl₃ gelöst und in flüssigem Stickstoff eingefroren. Auf die rote, gefrorene Lösung wurde 0.1 ml einer Cl₂ gesättigten CHCl₃ Lösung gegeben. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die roten Kristalle (12 mg, 0.023 mmol, 46 %) abfiltriert.



IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3206$ (w), 2961 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1791 (s), 1589 (m), 1480 (w), 1435 (m), 1406 (w), 1310 (w), 1259 (m), 1119 (m), 1088 (m), 1025 (m), 997 (m), 919 (w), 848 (w), 799 (m), 746 (s), 689 (s), 533 (m), 402(s).

Elementaranalyse:

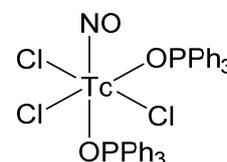
ber. für C₁₈H₁₇NO₂PCl₃Tc: 19.2 %,

gef.: 19.1 %.

EPR (CH₂Cl₂): $g_{\parallel} = 2.013$, $g_{\perp} = 2.048$, $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 235.48 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 95.16 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_0 = 2.085$, $a_0^{\text{Tc}} = 142.02 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

[Tc(NO)Cl₃(OPPh₃)₂] und (AsPh₄)[TcNCl₄]

[TcCl₃(PPh₃)₂(MeCN)] (678 mg, 0.89 mmol) wurde in 10 ml Toluol gelöst und bis zum Rückfluss erhitzt. Die orange-rote Lösung wurde 30 min mit NO-Gas versetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der rote Rückstand wurde in CH₂Cl₂ gelöst, mit MeOH versetzt und langsam bei Raumtemperatur eingeengt. Es konnten grüne Kristalle (128 mg, 0.16 mmol, 18 %) erhalten werden. Die restliche rote Reaktionslösung wurde mit (AsPh₄)Cl (335 mg, 0.8 mmol) in 2 ml CH₂Cl₂ versetzt. Es konnten rote Kristalle (64 mg, 0.1 mmol, 9 %) erhalten werden, die als (AsPh₄)[TcNCl₄] identifiziert wurden.



[Tc(NO)Cl₃(OPPh₃)₂]:

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3055$ (w), 1796 (vs), 1589 (w), 1485 (w), 1437 (m), 1315 (w), 1159 (m), 1125 (s), 1078 (m), 1026 (m), 997 (w), 750 (m), 727 (s), 692 (m), 625 (w), 536 (s).

Elementaranalyse:

ber. für C₃₆H₃₀NO₃P₂Cl₃Tc: 12.5 %,

gef.: 12.4 %.

3 Experimenteller Teil

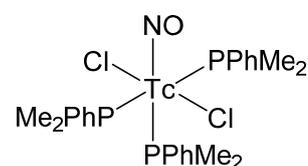
EPR (CH_2Cl_2): $g_{\parallel} = 1.946$, $g_{\perp} = 2.013$, $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 268.99 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 111.78 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_0 = 1.981$, $a_0^{\text{Tc}} = 173.18 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

$(\text{AsPh}_4)[\text{TcNCl}_4]$:

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3449$ (w), 3426 (w), 3410 (w), 2965 (w), 2920 (w), 2851 (w), 1479 (m), 1437 (s), 1335 (w), 1310 (w), 1180 (w), 1157 (m), 1082 (s), 1023 (m), 995 (m), 745 (vs), 689 (s), 540 (m), 463 (s).

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{PPhMe}_2)_3]$

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ (154 mg, 0.3 mmol) wurde in 3 ml Aceton gelöst. Die dunkelgrüne Lösung wurde mit PPhMe_2 (414 mg, 3.00 mmol) versetzt und das Gemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die orange-rote Lösung wurde am Vakuum eingeeengt und mit



1 ml EtOH versetzt. Nach 12 h konnte ein orange-roter Feststoff (60 mg, 0.103 mmol, 34 %) erhalten werden. Aus Aceton/EtOH konnten orange-rote Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3077$ (w), 3055 (w), 2962 (w), 2908 (w), 2848 (w), 1698 (s), 1586 (w), 1571 (w), 1537 (w), 1489 (m), 1434 (s), 1326 (m), 1289 (m), 1275 (m), 1195 (w), 1155 (w), 1100 (m), 1069 (m), 1029 (w), 950 (m), 936 (m), 906 (s), 863 (w), 839 (m), 801 (w), 753 (m), 738 (s), 705 (m), 693 (s), 677 (m), 542 (w).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NOP}_3\text{Cl}_2\text{Tc}$: 16.1 %,

gef.: 15.8 %.

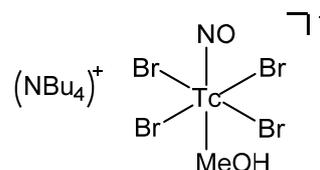
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): $\delta = 6.97 - 7.00$ (m, 9H, CH_{arom}), 6.89 - 6.92 (m, 6H, CH_{arom}), 1.81 (s, 6H, CH_3), 1.68 (s, 6H, CH_3), 1.10 (s, 6H, CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO-D_6 , ppm) $\delta = -0.9$ (sehr breit).

$^{99}\text{Tc-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): $\delta = -149$, $\nu_{1/2} = 6710$ Hz.

$(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{MeOH})]$

Syntheseweg a): NH_4TcO_4 (100 mg, 0.55 mmol) und $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (625 mg, 0.9 mmol) wurden in 20 ml HBr (40 %) gelöst und für 5 h am Rückfluss erhitzt. Die rote Lösung wurde auf



Raumtemperatur abgekühlt und mit NBu_4Br (161 mg, 0.5 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die wässrige Lösung wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und am Vakuum auf 5 ml eingengt, mit MeOH versetzt und 12 h bei 4 C gelagert. Die entstandenen roten Kristalle (231 mg, 0.3 mmol, 60 %) wurden abfiltriert und am Vakuum getrocknet.

Syntheseweg b) $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit Me_3SiBr (116 mg, 0.76 mmol) versetzt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung wurde langsam an der Luft eingengt und die entstandenen Kristalle (40 mg, 0.06 mmol, 60 %) abfiltriert und am Vakuum getrocknet.

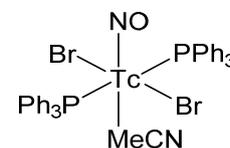
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3424$ (w), 2965 (s), 2936 (m), 2874 (m), 1803 (vs), 1622 (w), 1607 (w), 1470 (m), 1460 (m), 1423 (w), 1385 (m), 1167 (w), 1065 (m), 1036 (w), 926 (w), 881 (w), 833 (w), 800 (w), 737 (w).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_4\text{Tc}$: 13.7 %, gef.: 13.3 %.

EPR (CH_2Cl_2): $g_{\parallel} = 2.095$, $g_{\perp} = 2.049$, $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 218.81 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 98.65 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_0 = 2.080$, $a_0^{\text{Tc}} = 136.21 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$

$(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{MeOH})]$ (231 mg, 0.3 mmol) und PPh_3 (393 mg, 1.50 mmol) wurden in 20 ml MeCN gelöst und die rote Lösung für 5 h am Rückfluss erhitzt. Der entstandene rote Feststoff (235 mg, 0.28 mmol, 83 %) wurde abfiltriert und am Vakuum getrocknet.

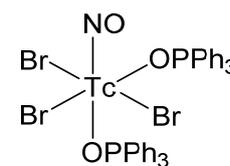


IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3424$ (w), 3055 (m), 2916 (w), 1721 (vs), 1572 (w), 1481 (m), 1435 (s), 1366 (w), 1315 (w), 1188 (m), 1161 (w), 1119 (w), 1092 (m), 1074 (w), 1028 (m), 997 (m), 847 (w), 746 (s), 696 (s), 619 (w), 598 (w), 519 (s), 498 (m), 543 (m).

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OP}_2\text{Br}_2\text{Tc}$: Tc, 11.6 %, gef.: Tc, 10.8 %.

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{OPPh}_3)_2]$

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ (27 mg, 0.05 mmol) wurde in 1 ml Benzol gelöst. Die rote Lösung wurde mit Br_2 (3.9 μL , 0.025 mmol) versetzt. Die Lösung färbte sich violett und der ausgefallene violette Feststoff wurde abfiltriert und in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ gelöst. Nach 12 h konnten rote Kristalle (18 mg, 0.02 mmol, 40 %) erhalten werden.



3 Experimenteller Teil

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3059$ (w), 2963 (w), 2918 (w), 2851 (w), 1769 (vs), 1481 (w), 1435 (m), 1317 (w), 1188 (w), 1092 (m), 1020 (m), 951 (m), 826 (w), 740 (m), 702 (m), 691 (m), 621 (w), 594 (w), 520 (m), 496 (m), 449 (w).

Elementaranalyse:

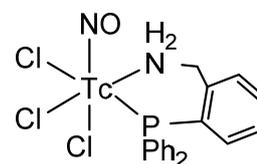
ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Br}_3\text{Tc}$: Tc 10.7 %,

gef.: Tc 10.3 %.

EPR (CH_2Cl_2 , 77 K): $g_{\parallel} = 2.042$, $g_{\perp} = 2.059$, $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 237.26 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 104.21 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_0 = 2.056$, $a_0^{\text{Tc}} = 147.93 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

[Tc(NO)Cl₃(H₂L1- κ N,P)]

(NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 ml MeOH gelöst und mit (2-Aminomethylphenyl)diphenylphosphan (30 mg, 0.1 mmol) in 5 ml MeOH versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde an der Luft auf 2 ml



eingengt und das Reaktionsgemisch für 12 h bei 4 °C gelagert. Es wurde ein orange-gelber Feststoff erhalten. Aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ konnten orange-braune Kristalle (21 mg, 0.04 mmol, 40 %) isoliert werden.

IR (KBr; cm^{-1}): $\nu = 3424$ (w), 3291 (w), 3202 (w), 2959 (w), 2922 (w), 1789 (vs), 1655 (m), 1560 (m), 1476 (w), 1433 (m), 1381 (w), 1315 (w), 1263 (w), 1215 (w), 1153 (m), 1123 (m), 1094 (m), 1024 (w), 997 (w), 893 (w), 756 (m), 692 (m), 519 (m), 488 (w), 405 (s).

Elementaranalyse:

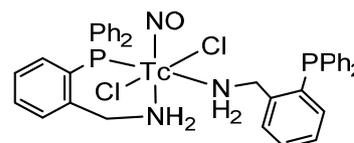
ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OPCl}_3\text{Tc}$: Tc 18.8 %,

gef.: Tc 19.0 %.

EPR (DMF): $g_{\parallel} = 2.021$, $g_{\perp} = 2.091$, $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 234.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 99.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

[Tc(NO)Cl₂(H₂L1- κ N,P)(H₂L1- κ N)]

(NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 ml MeOH gelöst und (2-Aminomethylphenyl)diphenylphosphan (87 mg, 0.3 mmol) in 5 ml MeOH hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h am Rückfluss erhitzt. Die orangefarbene



Lösung wurde auf 5 ml eingengt und das Gemisch für 12 h bei Raumtemperatur gelagert. Es

konnte ein orange-gelber Feststoff isoliert werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (31 mg, 0.04 mmol, 40 %) erhalten.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3410$ (m), 3250 (m), 3215 (m), 3055 (m), 1717 (vs), 1585 (m), 1477 (m), 1433 (s), 1396 (m), 1310 (m), 1240 (s), 1184 (m), 1151 (m), 1126 (m), 1094 (m), 1020 (m), 986 (m), 748 (s), 696 (s), 521 (m), 507 (m), 401 (s).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{OP}_2\text{Cl}_2\text{Tc}$: Tc 12.6 %,

gef.: Tc 12.0 %.

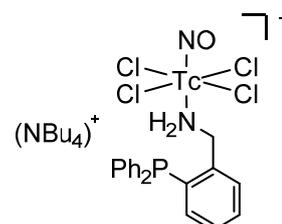
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , ppm) $\delta = 7.12 - 7.57$ (m, 28H, CH_{arom}), 3.13 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, CH_2), 1.01 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- D_6 , ppm) $\delta = -17.1$.

$^{99}\text{Tc-NMR}$ (DMSO- D_6): konnte nicht aufgelöst werden.

(NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(H₂L1-κN)]

(NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 ml MeOH gelöst und (2-Aminomethylphenyl)diphenylphosphan (87 mg, 0.3 mmol) in 5 ml MeOH hinzugefügt. Es wurde für 2 h am Rückfluss erhitzt. Die orangefarbene Lösung wurde auf 5 ml eingengt und das Gemisch für 12 h bei Raumtemperatur gelagert. Es konnten aus der Reaktionslösung grüne Einkristalle (17 mg, 0.02 mmol, 20 %) erhalten werden.



IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3302$ (w), 2961 (m), 2931 (m), 2874 (m), 1784 (vs), 1479 (w), 1381 (w), 1188 (w), 1149 (m), 1120 (m), 1071 (w), 1030 (m), 999 (m), 881 (m), 772 (w), 746 (w), 692 (m), 401 (m).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{OPCl}_4\text{Tc}$: Tc 12.3 %,

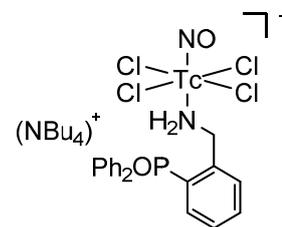
gef.: Tc 12.4 %.

EPR (CH_2Cl_2 , 77 K): $g_{\parallel} = 1.989$, $g_{\perp} = 2.083$, $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 258.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 205.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_0 = 2.037$, $a_0^{\text{Tc}} = 151.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

3 Experimenteller Teil

(NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(OH₂L1-κN)]

(NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 ml MeCN gelöst und (2-Aminomethylphenyl)diphenylphosphan (30 mg, 0.1 mmol) in 5 ml MeCN hinzugefügt. Es wurde für 2 h am Rückfluss erhitzt. Die orangefarbene Lösung wurde auf 5 ml eingeeengt und das Gemisch für 12 h bei 4 °C gelagert. Die Lösung verfärbte sich dunkelbraun und es konnten aus der Lösung große grüne Kristalle (16 mg, 0.02 mmol, 20 %) erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.



IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3482$ (m), 2963 (s), 2937 (m), 2875 (m), 1789 (vs), 1472 (m), 1381 (m), 1364 (w), 1263 (w), 1161 (w), 1107 (w), 1070 (w), 1047 (w), 1016 (m), 926 (w), 880 (m), 802 (w), 741 (m), 629 (s), 401 (m).

Elementaranalyse:

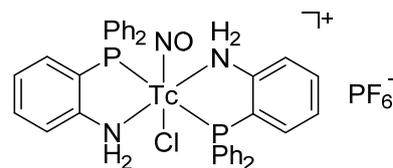
ber. für C₃₅H₅₄N₃O₂PCl₄Tc: Tc 12.1 %,

gef.: Tc 12.6 %.

EPR (CH₂Cl₂, 77 K): $g_{\parallel} = 1.991$, $g_{\perp} = 2.111$, $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 260.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 103.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_0 = 2.042$, $a_0^{\text{Tc}} = 148.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

[Tc(NO)Cl(H₂L2)]PF₆

(NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml MeCN gelöst und 2-(Diphenylphosphino)anilin (54 mg, 0.2 mmol) in 2 ml MeCN hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde 2 h am Rückfluss erhitzt. Die grüne Lösung wurde auf 2 ml eingeeengt und mit KPF₆ (19 mg, 0.1 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde an der Luft auf 2 ml eingeeengt und die entstandenen orangefarbenen Kristalle (34 mg, 0.039 mmol, 39 %) abfiltriert und am Vakuum getrocknet.



IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3454$ (w), 3269 (w), 3207 (w), 3055 (w), 2966 (m), 2938 (w), 2878 (m), 1707 (vs), 1572 (m), 1547 (m), 1476 (s), 1437 (s), 1314 (m), 1155 (m), 111 (m), 1069 (m), 1030 (w), 997 (w), 932 (w), 839 (s), 748 (m), 696 (m), 617 (w), 558 (m), 513 (m), 497 (m), 467 (m).

Elementaranalyse:

ber. für C₃₆H₃₂N₃OP₃ClF₆Tc: Tc 11.5 %,

gef.: Tc 11.0 %.

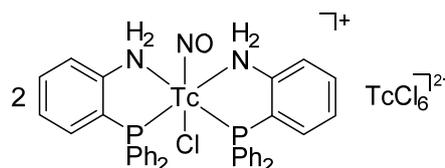
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , ppm) $\delta = 7.7 - 8.3$ (m, 30H, CH_{arom}), $6.8 - 7.0$ (m, 2H, CH_{arom}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- D_6 , ppm) $\delta = 38$ (breit).

$^{99}\text{Tc-NMR}$ (DMSO- D_6): konnte nicht aufgelöst werden.

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}2)_2][\text{TcCl}_6]$

(NBu_4)[$\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})$] (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 ml MeCN gelöst und 2-(Diphenylphosphino)anilin (54 mg, 0.2 mmol) in 5 ml MeCN hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde 1 h am Rückfluss erhitzt. Die



braune Lösung wurde auf 2 ml eingengt und der orange-rote Feststoff (51 mg, 0.03 mmol, 29 %) filtriert. Aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ konnten bei 4°C Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3247$ (w), 3048 (w), 3009 (w), 2936 (m), 2895 (m), 2872 (m), 2810 (m), 2779 (w), 2625 (w), 1707 (vs), 1659 (m), 1624 (w), 1582 (m), 1549 (m), 1524 (m), 1476 (s), 1437 (s), 1302 (m), 1273 (m), 1161 (m), 1096 (m), 934 (w), 748 (s), 694 (s), 515 (s), 499 (m), 467 (m), 401 (m).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_4\text{Cl}_8\text{Tc}_3$: Tc 16.9 %,

gef.: Tc 15.8 %.

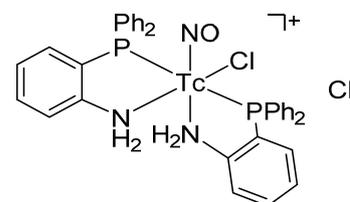
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- D_6 , ppm) $\delta = 7.7 - 8.3$ (m, 30H, CH_{arom}), $6.8 - 7.0$ (m, 2H, CH_{arom}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- D_6 , ppm) $\delta = 38$ (breit).

$^{99}\text{Tc-NMR}$ (DMSO- D_6): konnte nicht aufgelöst werden.

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L}2)_2]\text{Cl}$

Syntheseweg a): NH_4TcO_4 (18 mg, 0.1 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (48.3 mg, 0.69 mmol) wurden in 5 ml MeOH gelöst und für 1 h am Rückfluss erhitzt. 2-(Diphenylphosphino)anilin (138 mg, 0.5 mmol) in 2 ml MeOH wurde zur Reaktionslösung hinzugefügt. Das Gemisch wurde für eine weitere



Stunde am Rückfluss erhitzt. Die dunkelgrüne Lösung wurde auf 2 ml eingengt und mit H_2O (3 x 5 ml) und CHCl_3 (3 x 5 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde bis zur Trockene eingengt. Der entstandene orange-gelbe Feststoff wurde aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ kristallisiert. Aus der

3 Experimenteller Teil

Lösung konnten Kristalle (15 mg, 0.02 mmol, 20 %) erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Syntheseweg b): $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ (55 mg, 0.1 mmol) wurde in 5 ml MeOH gelöst und 2-(Diphenylphosphino)anilin (54 mg, 0.2 mmol) in 5 ml MeOH hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für 1 h am Rückfluss erhitzt. Die violette Lösung wurde langsam bei Raumtemperatur eingengt und die orangefarbenen Einkristalle (30 mg, 0.04 mmol, 42 %) isoliert.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3244$ (w), 3225 (w), 3049 (w), 2938 (w), 2899 (w), 2810 (w), 1709 (vs), 1585 (w), 1553 (m), 1476 (m), 1437 (s), 1404 (w), 1314 (w), 1192 (w), 1144 (m), 1098 (s), 1070 (m), 1030 (w), 1001 (w), 818 (m), 750 (s), 698 (s), 615 (w), 573 (w), 513 (s), 467 (m), 401 (s).

Elementaranalyse:

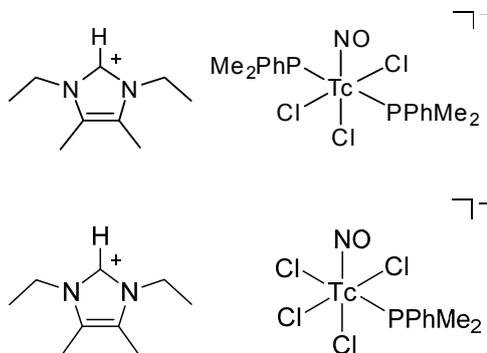
ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{OP}_2\text{Cl}_2\text{Tc}$: Tc 13.1 %,

gef.: Tc 12.5 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; ppm) $\delta = 9.2$ (m, 2H, NH_2), 8.4 (m, 2H, NH_2), 8.2 (m, 4H, CH_{arom}), 7.9 (m, 4H, CH_{arom}), 7.3 - 7.6 (m, 24H, CH_{arom}), 6.9 (m, 4H, CH_{arom}).

$(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$, $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{PPhMe}_2)]$, $[\text{TcCl}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ (51 mg, 0.1 mmol) wurde in 1 ml THF gelöst und mit 5 ml einer Lösung aus L^{Et} in THF (0.1 mmol = 1 ml) versetzt. Das rote Reaktionsgemisch wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene rote Feststoff (34 mg, 0.05 mmol, 50 %) wurde filtriert und als $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$ charakterisiert.



Kristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus MeCN/THF erhalten werden. Aus der roten Reaktionslösung konnten weitere rote Kristalle (12 mg, 0.021 mmol, 21 %) erhalten werden, die ebenfalls für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren und als $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{PPhMe}_2)]$ identifiziert wurden. Die Reaktionslösung wurde am Vakuum weiter eingengt und es konnten gelbe Kristalle (18 mg, 0.022 mmol, 22 %) erhalten werden, die als $[\text{TcCl}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$ charakterisiert werden konnten.

(HL^{Et})[Tc(NO)Cl₃(PPhMe₂)₂]:

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3447$ (m), 3123 (w), 3047 (w), 2970 (w), 2914 (w), 1680 (vs), 1560 (m), 1456 (w), 1429 (w), 1404 (w), 1379 (w), 1273 (w), 1203 (w), 1092 (m), 951 (w), 910 (m), 837 (w), 743 (m), 692 (w), 488 (m).

Elementaranalyse:

ber. C₂₅H₃₉N₃OP₂Cl₃Tc: Tc 14.8 %,

gef.: Tc 14.5 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) $\delta = 7.44$ -7.42 (m, 6H), 7.15-7.12 (m, 4H), 4.99 (s, 1H), 3.24-3.22 (m, 4H), 2.30 (s, 6H), 1.18-1.15 (m, 6H), 1.02 (s, 12H).

⁹⁹Tc-NMR (CDCl₃) $\delta = -627$, $\nu_{1/2} = 5280$ Hz.

(HL^{Et})[Tc(NO)Cl₄(PPhMe₂)]:

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3509$ (w), 3449 (m), 3426 (m), 3122 (w), 2984 (w), 2932 (m), 2876 (w), 1778 (vs), 1655 (m), 1636 (s), 1564 (m), 1458 (m), 1385 (w), 1364 (m), 1339 (m), 1283 (w), 1236 (m), 1200 (m), 1148 (w), 1092 (m), 897 (s), 797 (w), 731 (w), 696 (w), 490 (w), 467 (w).

Elementaranalyse:

ber. für C₃₆H₃₂N₃OP₂Cl₂Tc: Tc 16.7 %,

gef.: Tc 16.5 %.

[TcCl(L^{Et})₄]Cl:

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 2984$ (w), 2927 (m), 2872 (w), 1645 (m), 1560 (m), 1457 (m), 1377 (w), 1345 (w), 1280 (w), 1238 (m), 1189 (w), 1144 (w), 1091 (m), 791 (w), 723 (w), 645 (w), 590 (w), 447 (w).

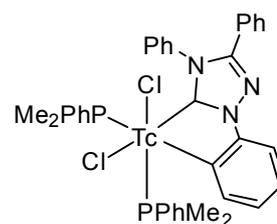
Elementaranalyse:

ber. für C₃₆H₆₈N₈Cl₂Tc: Tc 12.6 %,

gef.: Tc 12.2 %.

[TcCl₂(PPhMe₂)₂(L^{Ph})]

[Tc(NO)Cl₃(PPhMe₂)₂] (51 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml Toluol gelöst und mit HL^{Ph} (165 mg, 0.5 mmol) in 4 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 h am Rückfluss erhitzt. Die blutrote Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel wurde am Vakuum abgezogen. Der rote Rückstand wurde mit MeCN aufgenommen und bei



3 Experimenteller Teil

4 °C gelagert. Es konnten rote Kristalle (20 mg, 0.027 mmol, 27 %) erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3056$ (w), 2910 (w), 1598 (w), 1555 (w), 1489 (m), 1436 (m), 1413 (m), 1371 (m), 1320 (m), 1291 (m), 1275 (m), 1234 (m), 1204 (w), 1183 (w), 1154 (w), 1107 (w), 1075 (m), 1028 (w), 999 (w), 945 (m), 901 (s), 870 (w), 836 (w), 771 (m), 744 (s), 692 (s), 632 (m), 548 (s).

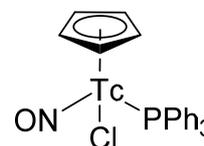
Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Tc}$: Tc 13.3 %,

gef.: Tc 13.0 %.

[Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)]

[Tc(NO)Cl₂(PPh₃)₂(MeCN)] (618 mg, 0.81 mmol) wurde in 5 ml Toluol suspendiert. KCp (208 mg, 2.00 mmol) wurde in 5 ml Toluol gelöst und hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h am Rückfluss erhitzt. Die rote Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der rote Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ (2ml) aufgenommen und über 2 cm Silicagel filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und es konnte ein roter Feststoff (291 mg, 0.59 mmol, 73 %) erhalten werden. Der Feststoff konnte aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan kristallisiert werden. Es konnten Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.



IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3075$ (w), 3053 (w), 2961 (w), 2922 (w), 1682 (vs), 1478 (m), 1433 (s), 1310 (w), 1183 (m), 1157 (w), 1094 (s), 1070 (w), 1026 (w), 999 (m), 833 (w), 810 (m), 748 (m), 694 (s), 583 (m), 527 (s), 503 (m), 434 (w).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NOPClTc}$: Tc 20.1 %,

gef.: Tc 19.5 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 7.48 - 7.52$ (m, 9H, CH_{arom}), 7.40 - 7.42 (m, 6H, CH_{arom}), 5.12 (s, 5H, Cp).

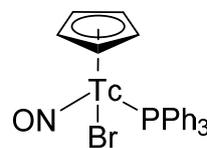
¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 134$ (s, 3C, C_{arom}), 133.6 (d, $J = 11.1$ Hz, 6C, C_{arom}), 130.5 (s, 3C, C_{arom}), 128.5 (d, $J = 10.3$ Hz, 6C, C_{arom}), 94.2 (s, 5C, Cp).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 29.5$.

⁹⁹Tc-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = -231$, $\nu_{1/2} = 7170$ Hz.

[Tc(NO)Br(Cp)(PPh₃)]

Syntheseweg a): [Tc(NO)Br₂(PPh₃)₂(MeCN)] (256 mg, 0.3 mmol) wurde in 3 ml Toluol suspendiert und mit einer Lösung aus KCp (62.4 mg, 0.6 mmol) in 3 ml Toluol versetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 h am Rückfluss erhitzt.



Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der rote Rückstand wurde mit 2 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, über 2 cm Silicagel filtriert und mit CH₂Cl₂ eluiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und ein roter Feststoff (97 mg, 0.18 mmol, 60 %) erhalten. Der Feststoff wurde aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan kristallisiert werden.

Syntheseweg b): [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] (49 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst und auf 0°C gekühlt. Die rote Reaktionslösung wurde tropfenweise mit HBr (48 %, 0.1 ml) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 1 ml eingeeengt und anschließend über 2 cm Silicagel filtriert. Die CH₂Cl₂-Lösung wurde eingeeengt und mit Diethylether überschichtet. Über Nacht konnten Kristalle (21 mg, 0.038 mmol, 38 %) erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Syntheseweg c): [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] (25 mg, 0.05 mmol) wurden in 1 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit Me₃SiBr (1 ml) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über 2 cm Silicagel filtriert. Die CH₂Cl₂-Lösung wurde eingeeengt und mit Diethylether überschichtet. Über Nacht konnten Kristalle (7 mg, 0.012 mmol, 24 %) erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3073(\text{w}), 3053(\text{w}), 2918(\text{w}), 2851(\text{w}), 1684(\text{vs}), 1479(\text{m}), 1435(\text{s}), 1310(\text{w}), 1261(\text{m}), 1182(\text{w}), 1159(\text{w}), 1119(\text{w}), 1094(\text{s}), 1028(\text{w}), 999(\text{m}), 897(\text{w}), 835(\text{w}), 810(\text{m}), 745(\text{m}), 694(\text{s}), 581(\text{m}), 527(\text{s}), 498(\text{m}), 446(\text{w}), 434(\text{w})$.

Elementaranalyse:

ber. für C₂₃H₂₀NOPBrTc: Tc 18.5 %,

gef.: Tc 18.2 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 7.64 - 7.69(\text{m}, 9\text{H}, \text{CH}_{\text{arom}}), 7.40 - 7.55(\text{m}, 6\text{H}, \text{CH}_{\text{arom}}), 5.11(\text{s}, 5\text{H}, \text{Cp})$.

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 132.7(\text{d}, J = 10.7 \text{ Hz}, 6\text{C}, \text{C}_{\text{arom}}), 131.2(\text{s}, 3\text{C}, \text{C}_{\text{arom}}), 129.5(\text{s}, 3\text{C}, \text{C}_{\text{arom}}), 127.5(\text{d}, J = 10.2 \text{ Hz}, 6\text{C}, \text{C}_{\text{arom}}), 93.1(\text{s}, 5\text{C}, \text{Cp})$.

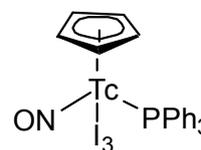
³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 29.7$.

3 Experimenteller Teil

$^{99}\text{Tc-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): $\delta = -359$, $\nu_{1/2} = 6500$ Hz.

[Tc(NO)(I₃)(Cp)(PPh₃)]

[Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] (49 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die rote Lösung wurde mit HI (0.1 ml) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde über 2 cm Silicagel filtriert, das Lösungsmittel auf 1 ml eingengt und mit 3 ml Diethylether überschichtet. Die entstandenen Kristalle (44 mg, 0.052 mmol, 52 %) wurden filtriert und am Vakuum getrocknet.



IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3090$ (w), 3050 (w), 2970 (w), 2920 (w), 1682 (vs), 1479 (m), 1431 (s), 1312 (w), 1180 (w), 1157 (w), 1090 (s), 1069 (w), 1026 (w), 999 (m), 918 (w), 837 (m), 804 (m), 746 (m), 694 (s), 617 (w), 581 (m), 525 (s), 494 (m), 447 (w), 428 (w).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NOI}_3\text{Tc}$: Tc 11.8 %,

gef.: Tc 12.2 %.

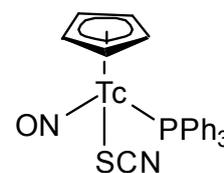
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.44 - 7.51$ (m, 6H, CH_{arom}), 7.39 - 7.42 (m, 9H, CH_{arom}), 5.12 (s, 5H, Cp).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , ppm): $\delta = 50$ (sehr breit).

$^{99}\text{Tc-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): $\delta = -679$, $\nu_{1/2} = 6860$ Hz.

[Tc(NO)(SCN)(Cp)(PPh₃)]

[Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] (25 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit Me_3SiNCS (47 mg, 3.5 mmol) versetzt. Die rote Reaktionslösung wurde 1 h am Rückfluss erhitzt und anschließend wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 0.5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 2 ml *n*-Hexan überschichtet. Über Nacht konnten rote Kristalle (12 mg, 0.024 mmol, 48 %) erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.



IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3121$ (w), 3078 (w), 3055 (w), 2918 (w), 2851 (w), 2083 (s), 1690 (vs), 1477 (m), 1433 (s), 1310 (w), 1244 (m), 1180 (w), 1159 (w), 1092 (s), 997 (m), 835 (w), 816 (m), 748 (m), 694 (s), 578 (m), 546 (m), 525 (s), 500 (m), 446 (w), 424 (w).

Elementaranalyse:

ber. für C₂₄H₂₀N₂OPSTc: Tc 19.2 %,

gef.: Tc 18.8 %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.43 - 7.45 (m, 9H, CH_{arom}), 7.33 - 7.37 (m, 6H, CH_{arom}), 5.23 (s, 5H, Cp) ppm.

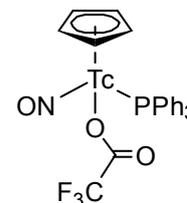
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 133.3 (d, *J* = 11.3 Hz, 6C, C_{arom}), 132.6 (s, 3C, C_{arom}), 130.93 (s, 3C, C_{arom}), 128.8 (d, *J* = 10.5 Hz, 6C, C_{arom}), 125.8 (s, 1C, SCN), 95.7 (s, 5C, Cp) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 47.5 (sehr breit).

⁹⁹Tc-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -820, *v*_{1/2} = 6580 Hz.

[Tc(NO)(OOCF₃)(Cp)(PPh₃)]

[Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] (49 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst. Die rote Lösung wurde mit einer Lösung aus AgOOCF₃ (22 mg, 0.1 mmol) in 2 ml CH₂Cl₂/MeOH (1:0.5) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene Niederschlag (AgCl) abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der rote Rückstand mit 1 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Die CH₂Cl₂ Lösung wurde mit 4 ml *n*-Hexan überschichtet. Die roten Kristalle (25 mg, 0.042 mmol, 42 %) wurden filtriert und am Vakuum getrocknet.



IR (KBr, cm⁻¹): *v* = 3103 (w), 3059 (w), 2920 (w), 1668 (vs), 1479 (m), 1435 (s), 1396 (w), 1196 (m), 1136 (s), 1074 (w), 997 (m), 841 (m), 816 (m), 783 (m), 746 (m), 725 (m), 692 (s), 586 (m), 527 (m), 501 (m), 447 (w), 424 (w).

Elementaranalyse:

ber. für C₂₅H₂₀NO₃PF₃Tc: Tc 17.8 %,

gef.: Tc 17.5 %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.34 - 7.47 (m, 15H, CH_{arom}), 5.19 (s, 5H, Cp) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 133.6 (d, *J* = 11.1 Hz, 6C, C_{arom}), 132.5 (s, 3C, C_{arom}), 130.8 (s, 3C, C_{arom}), 128.8 (d, *J* = 10.3 Hz, 6C, C_{arom}), 93.8 (s, 5C, Cp) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 48.6 (sehr breit).

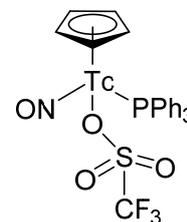
¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): δ = -75.

⁹⁹Tc-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 19, *v*_{1/2} = 4690 Hz.

3 Experimenteller Teil

[Tc(NO)(SO₃CF₃)(Cp)(PPh₃)]

[Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] (49 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit einer Lösung aus AgSO₃CF₃ (26 mg, 0.1 mmol) in 2 ml CH₂Cl₂/MeOH (1:0.5) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene Niederschlag (AgCl) abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der rote Rückstand mit 1 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 4 ml *n*-Hexan überschichtet. Die roten Kristalle (23 mg, 0.037 mmol, 37 %) wurden abfiltriert und am Vakuum getrocknet.



IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3057$ (w), 2961 (w), 2920 (w), 2851 (w), 1674 (vs), 1477 (m), 1435 (s), 1325 (w), 1264 (m), 1232 (w), 1196 (w), 1183 (w), 1161 (w), 1094 (s), 1030 (s), 997 (m), 820 (m), 750 (m), 694 (s), 637 (s), 586 (w), 527 (s), 509 (m), 448 (w).

Elementaranalyse:

ber. für C₂₄H₂₀NO₄PSF₃Tc: Tc 16.3 %, gef.: Tc 15.9 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 7.54 - 7.62$ (m, 9H, CH_{arom}), 7.40 - 7.47 (m, 6H, CH_{arom}), 5.29 (s, 5H, Cp).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 137.7$ (d, $J = 10.7$ Hz, 6C, C_{arom}), 136.5 (s, 3C, C_{arom}), 135.3 (s, 3C, C_{arom}) 133.3 (d, $J = 9.6$ Hz, 6C, C_{arom}), 98.1 (s, 5C, Cp).

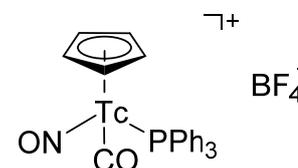
³¹P{¹H}-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): $\delta = 53.1$ (sehr breit).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = -73$.

⁹⁹Tc-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 242$, $\nu_{1/2} = 7070$ Hz.

[Tc(NO)(CO)(Cp)(PPh₃)]BF₄

[Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] (25 mg, 0.05 mmol) wurde in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst. Die rote Lösung wurde mit einer Lösung aus AgBF₄ (19 mg, 0.1 mmol) in 2 ml CH₂Cl₂/MeOH (1:0.5) versetzt. In die Reaktionslösung wurde 1 h CO-Gas eingeleitet. Der entstandene Feststoff (AgCl)



wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der rotbraune Rückstand wurde mit 1 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lösung mit 4 ml *n*-Hexan überschichtet. Die hellroten Kristalle (11 mg, 0.018mmol, 36 %) wurden filtriert.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3112$ (w), 2920 (w), 2851 (w), 2037 (vs), 1776 (vs), 1477 (m), 1473 (m), 1096 (s), 1065 (s), 1047 (s), 997 (m), 845 (w), 754 (m), 694 (s), 615 (w), 583 (m), 522 (s), 453 (w), 420 (w).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{PBF}_4\text{Tc}$: Tc 17.3 %,

gef.: Tc 17.1 %.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, ppm): $\delta = 7.53 - 7.61$ (m, 9H, CH_{arom}), 7.25 - 7.33 (m, 6H, CH_{arom}), 5.81 (s, 5H, Cp).

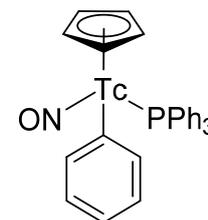
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, ppm): $\delta = 133.1$ (d, $J = 11.2$ Hz, 6C, C_{arom}), 132.8 (s, 3C, C_{arom}), 131.1 (s, 3C, C_{arom}) 130.2 (d, $J = 11.1$ Hz, 6C, C_{arom}), 97.5 (s, 5C, Cp).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO, ppm): $\delta = 63.8$ (sehr breit).

$^{99}\text{Tc-NMR}$ (DMSO, ppm): $\delta = -1753$, $\nu_{1/2} = 3900$ Hz.

[Tc(NO)(Cp)(Ph)(PPh₃)]

$\text{CuBrS}(\text{CH}_3)_2$ (0.2 ml, 0.66 mmol, 1.0 M in Diethylether) wurde in 2 ml THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Die Suspension wurde langsam mit Phenylmagnesiumbromid (123 mg, 0.68 mmol) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wurde mit [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)] (49 mg, 0.1 mmol) in 2 ml CH_2Cl_2 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei 0 °C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Gemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 0.5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und über 2 cm Silicagel filtriert. Die anfallende orange-rote Lösung wurde auf 1 ml eingengt und mit 3 ml *n*-Hexan überschichtet. Der orangefarbene Feststoff (25 mg, 0.044 mmol, 44%) wurde abfiltriert. Aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan konnten Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.



IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3262$ (w), 3046 (w), 2959 (w), 2920 (w), 2851 (w), 1651 (vs), 1639 (vs), 1560 (m), 1545 (m), 1477 (m), 1462 (m), 1435 (m), 1308 (m), 1260 (m), 1242 (m), 1180 (w), 1092 (m), 1013 (m), 997 (w), 834 (w), 820 (m), 804 (m), 736 (m), 698 (s), 637 (m), 584 (m), 557 (m), 526 (s), 500 (m), 447 (w), 424 (w).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NOPTc}$: Tc 18.5 %,

3 Experimenteller Teil

gef.: Tc 18.5 %.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 7.25 - 7.33$ (m, 15H, CH_{arom}), 7.07 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_{arom}), 6.7 (m, 3H, H_{arom}), 5.10 (s, 5H, Cp).

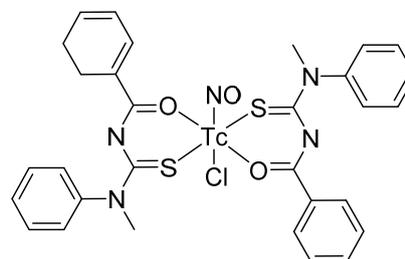
¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 142.0$ (s, 1C, C_{arom}Ph), 135.3 (s, 2C, C_{arom}Ph), 134.8 (s, 3C, C_{arom}PPh₃), 133.6 (d, $J = 10.8$ Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 129.9 (s, 3C, C_{arom}PPh₃), 128.1 (d, $J = 10$ Hz, 6C, C_{arom}PPh₃), 125.9 (s, 2C, C_{arom}Ph), 120.7 (s, 1C, C_{arom}Ph), 94.1 (s, 5C, Cp).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = 58.0$ (sehr breit).

⁹⁹Tc-NMR (CDCl₃, ppm): $\delta = -1201$, $\nu_{1/2} = 8820$ Hz.

[Tc(NO)Cl(L4-PhMe)₂]

N-Phenyl-*N*-methyl-*N'*-benzoylthioharnstoff (59 mg, 0.22 mmol) wurde in 3 ml MeOH gelöst. Es wurde eine Lösung aus (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] (55 mg, 0.1 mmol) in 2 ml MeOH gelöst tropfenweise hinzugefügt und das grüne Reaktionsgemisch für 30 min am Rückfluss erhitzt.



Das Lösungsmittel wurde auf 1 ml eingengt und die Lösung über 1 cm Silicagel filtriert. Die grüne Lösung wurde eingengt und der dunkelgrüne Feststoff (16.8 mg, 0.024 mmol, 24 %) abfiltriert.

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3059$ (w), 2965 (w), 2922 (w), 1775 (s), 1587 (m), 1508 (m), 1489 (s), 1470 (s), 1441 (s), 1420 (s), 1377 (s), 1269 (m), 1173 (m), 1125 (m), 1099 (m), 1071 (m), 1024 (m), 889 (m), 800 (m), 768 (m), 714 (m), 696 (m), 608 (m), 552 (m).

Elementaranalyse:

ber. für C₃₀H₂₆N₅O₃S₂ClTc: 14.1 %,

gef.: 13.7 %.

EPR (CHCl₃): $g_{\parallel} = 2.012$, $g_{\perp} = 2.002$, $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 230.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 91.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_0 = 2.028$, $a_0^{\text{Tc}} = 134.44 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

[Tc(NO)Cl(L4-Et₂)₂]

N,N-Diethyl-*N'*-benzoylthioharnstoff (59 mg, 0.22 mmol) wurde in 3 ml MeOH gelöst. Es wurde eine Lösung aus (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(MeOH)] (55 mg, 0.1 mmol) in 2 ml MeOH gelöst tropfenweise hinzugefügt und das grüne Reaktionsgemisch für 30 min am Rückfluss erhitzt. Das

Lösungsmittel wurde auf 1 ml eingengt und die Lösung über 1 cm Silicagel filtriert. Die grüne Lösung wurde eingengt und der dunkelgrüne Feststoff (10.7 mg, 0.017 mmol, 17 %) abfiltriert.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2961$ (w), 2936 (w), 2874 (w), 1773 (s), 1508 (m), 1491 (s), 1423 (s), 1400 (m), 1381 (s), 1356 (m), 1288 (w), 1248 (m), 1204 (s), 1173 (m), 1126 (m), 1096 (m), 1076 (m), 1038 (m), 970 (m), 895 (m), 804 (m), 718 (m), 600 (m).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_2\text{ClTc}$: 15.5 %,

gef.: 15.1 %.

EPR (CHCl_3): $g_{\parallel} = 2.014$, $g_{\perp} = 1.995$, $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 231.02 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 91.86 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_0 = 2.019$, $a_0^{\text{Tc}} = 134.68 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

[Tc(NO)Cl(L4-Mor)₂]

N,N-morpholinoyl-*N'*-benzoylthioharnstoff (59 mg, 0.22 mmol) wurde in 3 ml MeOH gelöst. Es wurde eine Lösung aus $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ (55 mg, 0.1 mmol) in 2 ml MeOH gelöst tropfenweise hinzugefügt und das grüne Reaktionsgemisch 30 min am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde auf 1 ml eingengt und die Lösung über 1 cm Silicagel filtriert. Die grüne Lösung wurde eingengt und der dunkelgrüne Feststoff (10.3 mg, 0.015 mmol, 15 %) abfiltriert.

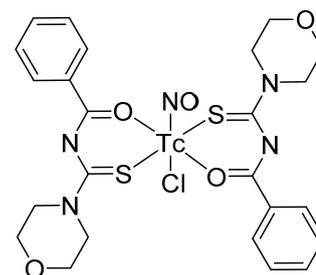
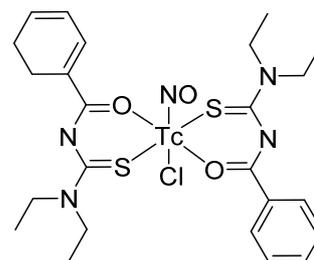
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2965$ (w), 2918 (w), 2850 (w), 1776 (s), 1508 (m), 1481 (s), 1422 (s), 1350 (m), 1261 (m), 1225 (m), 1209 (m), 1113 (m), 1065 (m), 1028 (m), 934 (m), 898 (m), 797 (m), 710 (m), 679 (m), 482 (m), 461 (m).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}_2\text{ClTc}$: 14.9 %,

gef.: 14.2 %.

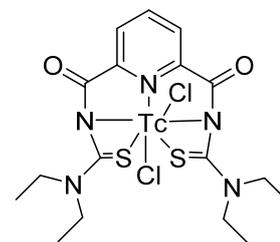
EPR (CHCl_3): $g_{\parallel} = 2.007$, $g_{\perp} = 1.985$, $A_{\parallel}^{\text{Tc}} = 228.62 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp}^{\text{Tc}} = 90.84 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_0 = 2.021$, $a_0^{\text{Tc}} = 133.98 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.



3 Experimenteller Teil

[TcCl₂(L5)]

2,6-Dipicolinoylbis(*N,N*-diethylthioharnstoff) (76 mg, 0.2 mmol) wurde in 3 ml MeOH suspendiert und die Suspension mit (NBu₄)[TcOCl₄] (100 mg, 0.2 mmol) in 3 ml MeOH versetzt. Das rote Reaktionsgemisch wurde mit 3 Tropfen NEt₃ versetzt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene dunkelviolette Feststoff (84 mg, 0.15 mmol, 75 %) wurde abfiltriert. Aus CH₂Cl₂/MeOH konnten Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.



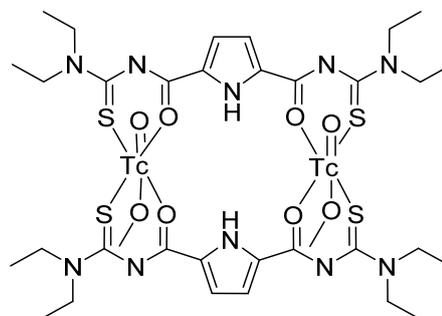
IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3394$ (w), 3050 (w), 3026 (w), 2970 (w), 2936 (w), 2872 (w), 1686 (s), 1555 (s), 1460 (m), 1441 (m), 1402 (m), 1337 (m), 1296 (w), 1260 (w), 1237 (w), 1190 (w), 1142 (m), 1074 (w), 1047 (w), 1036 (m), 947 (m), 885 (m), 843 (m), 768 (m), 756 (m), 665 (m), 567 (w), 476 (w), 455 (w).

Elementaranalyse:

ber. für C₁₉H₂₉N₅O₂S₂Cl₂Tc: Tc 16.7 %,
gef. 16.2 %.

[{TcO(OMe)}₂{Hpyr(Et₂tu)}₂]₂

2,6-Dipyrrolylbis(*N,N*-diethylthioharnstoff) (76 mg, 0.2 mmol) wurde in 3 ml MeOH suspendiert und mit (NBu₄)[TcOCl₄] (100 mg, 0.2 mmol) in 3 ml MeOH versetzt. Die grüne Reaktionslösung wurde mit 3 Tropfen NEt₃ versetzt und für 30 min bei 40 °C gerührt. Die entstandene rote Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der rote Feststoff (169 mg, 0.16 mmol, 80 %) abfiltriert und mit MeOH gewaschen.



IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3427$ (w), 2976 (w), 2934 (w), 2872 (w), 1493 (s), 1431 (m), 1385 (s), 1348 (s), 1265 (m), 1198 (m), 1163 (w), 1140 (w), 1080 (m), 1136 (w), 1001 (w), 957 (m), 874 (w), 808 (w), 756 (w), 679 (w), 581 (w), 480 (w).

Elementaranalyse:

ber. für C₃₄H₅₂N₁₀O₈S₄Tc₂: Tc: 18.7 %,
gef.: Tc: 18.5 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 6.88$ (s, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3.72 - 3.85 (m, 16H, CH_2), 3.45 (m, 6H, CH_3 methoxide), 1.19 (t, $J = 7$ Hz, 24H, CH_3) ppm.

$[(\{\text{Tc}_2\text{ClO}_3\}_2)\{\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2\}_4]$

$[\{\text{TcO}(\text{OMe})\}_2\{\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2\}_2]$ (0.21 mg, 0.02 mmol) wurde in 5 ml CHCl_3 gelöst und mit 1 ml MeCN und 3 Tropfen Wasser versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung färbte sich nach 30 min grün. Die Reaktionslösung wurde langsam an Luft eingeeengt und es konnten Kristalle (15 mg, 0.0071 mmol, 36 %) erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3507$ (w), 3447 (w), 3435 (w), 2972 (m), 2932 (m), 2872 (w), 1557 (w), 1491 (s), 1449 (m), 1429 (m), 1385 (s), 1348 (s), 1267 (m), 1200 (m), 1163 (w), 1140 (w), 1119 (w), 1078 (m), 1036 (w), 1005 (w), 876 (m), 806 (m), 750 (m), 680 (w), 658 (w), 579 (w), 434 (m).

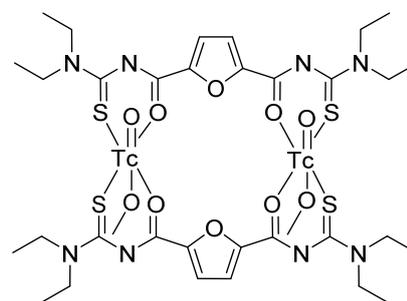
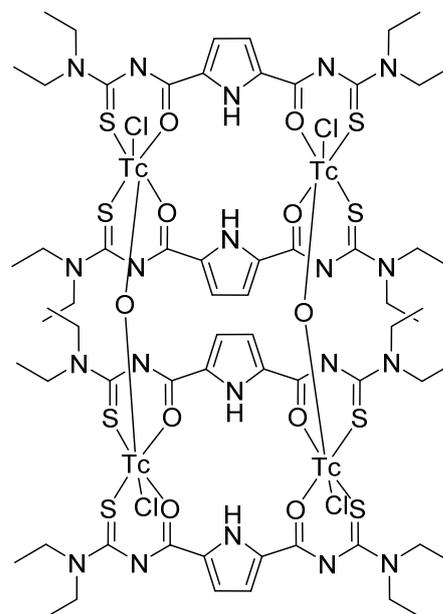
Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{92}\text{N}_{20}\text{O}_{12}\text{S}_8\text{Cl}_4\text{Tc}$: Tc 18.6 %,
gef.: Tc 18.5 %.

Wegen der Unlöslichkeit der Verbindung konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden.

$[\{\text{TcO}(\text{OMe})\}_2\{\text{Hfur}(\text{Et}_2\text{tu})_2\}_2]$

2,6-Difuranoylbis(*N,N*-diethylthioharnstoff) (77 mg, 0.2 mmol) wurde in 3 ml MeOH suspendiert und mit $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ (100 mg, 0.2 mmol) in 3 ml MeOH versetzt. Die grüne Reaktionslösung wurde mit 3 Tropfen NEt_3 versetzt und für 30 min bei 40 °C gerührt. Die orange-rote Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der orange-rote Feststoff (92 mg, 0.083 mmol, 42 %) abfiltriert und mit MeOH gewaschen.



3 Experimenteller Teil

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3449$ (w), 3424 (w), 2967 (w), 2934 (w), 2872 (w), 2604 (w), 1578 (w), 1558 (m), 1526 (m), 1508 (s), 1458 (w), 1400 (s), 1350 (s), 1260 (m), 1198 (m), 1140 (m), 1094 (m), 1076 (m), 1013 (m), 878 (w), 810 (w), 756 (w), 658 (w).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{S}_4\text{Te}_2$: Te: 18.7 %,

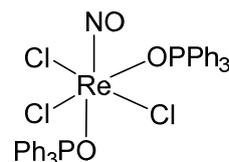
gef.: Te: 18.2 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 6.82$ (s, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3.67 - 3.86 (m, 16H, CH_2), 3.38 (m, 6H, CH_3 methoxide), 1.19 (t, $J = 7$ Hz, 24H, CH_3) ppm.

3.4.3 Rheniumkomplexe

$[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$

$[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ (431 mg, 0.5 mmol) wurde in 10 ml Toluol suspendiert und bis zum Rückfluss erhitzt. In die orange-rote Lösung wurde für 30 min NO-Gas eingeleitet. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der rote Rückstand wurde in CH_2Cl_2 gelöst, mit MeOH versetzt und langsam bei Raumtemperatur eingengt. Es konnte ein grüner Feststoff (167 mg, 0.19 mmol, 37 %) erhalten werden.



IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3055$ (w), 2989 (w), 1736 (s), 1589 (m), 1485 (m), 1437 (s), 1339 (w), 1315 (w), 1159 (m), 1123 (s), 1082 (m), 1026 (m), 997 (m), 937 (w), 908 (w), 851 (w), 750 (m), 725 (s), 691 (s), 633 (w), 536 (s), 448 (w).

Elementaranalyse:

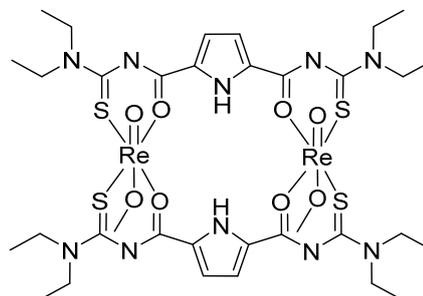
ber. für $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Cl}_5\text{Re}$: C 46.1 %, H 3.4 %, N 1.5 %,

gef.: C 47.4 %, H 3.5 %, N 1.2 %.

MS (ESI^+): $m/z = 301$ $[\text{M}-2\text{OPPh}_3-\text{Cl}]^+$, 353 $[\text{M}-2\text{PPh}_3]^+$, 579 $[\text{M}-\text{PPh}_3-\text{Cl}]^+$, 807 $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$, 843 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 901 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

[{ReO(OMe)}₂{Hpyr(Et₂tu)₂}₂]

2,6-Dipyrroloylbis(*N,N*-diethylthioharnstoff) (76 mg, 0.2 mmol) wurde in 3 ml MeOH suspendiert und mit (NBu₄)[ReOCl₄] (116 mg, 0.2 mmol) in 3 ml MeOH versetzt. Die grüne Reaktionslösung wurde mit 3 Tropfen NEt₃ versetzt und 30 min bei 40 °C gerührt. Die orange-rote Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der orange-rote Feststoff (197 mg, 0.16 mmol, 80 %) abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Der Feststoff wurde in CH₂Cl₂ gelöst und die rote Lösung mit MeOH versetzt. Über Nacht konnten Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.



IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3460$ (w), 2977 (w), 2932 (w), 2361 (w), 1498 (s), 1449(m), 1390 (s), 1351 (s), 1264 (m), 1200 (m), 1090 (m), 947 (m), 872 (w), 806 (w), 806 (w), 759 (w).

Elementaranalyse:

ber. für C₃₄H₅₂N₁₀O₈S₄Re₂: C 33.2 %, H 4.3 %, N 11.4 %, S 10.4 %,

gef.: C 33.6 %, H 4.3 %, N 11.6 %, S 10.7 %.

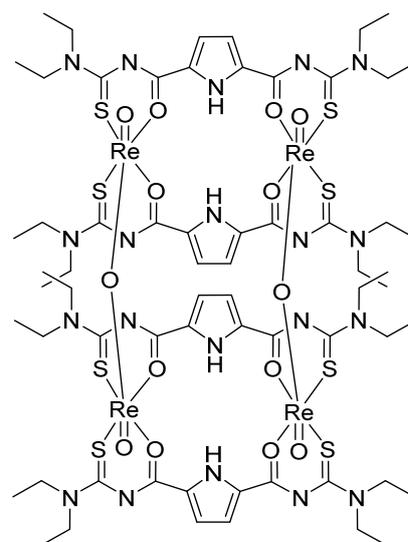
¹H-NMR (CDCl₃) $\delta = 7.26$ (s, 1H, NH_{arom.}), 6.88 (s, 1H, CH_{arom.}), 6.85 (s, 1H, CH_{arom.}), 3.67 - 3.89 (m, 8H, CH₂), 3.11 (m, 6H, CH₃ methoxide), 1.22 (m, 24H, CH₃) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 1167 [M-2OMe+H]⁺, 1189 [M-2OMe+Na]⁺, 1250 [M-2OMe+K]⁺.

[(Re₂O₃)₂{Hpyr(Et₂tu)₂}₄]

Eine Lösung aus [{ReO(OMe)}₂{Hpyr(Et₂tu)₂}₂] (0.34 mg, 0.02 mmol) in 5 ml CHCl₃ wurden mit 1 ml MeCN und 3 Tropfen Wasser versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung färbte sich nach 30 min grün. Die Reaktionslösung wurde langsam an Luft eingeeengt und es konnten grüne Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 2976$ (w), 2933 (w), 2865 (w), 1496 (s), 1389 (s), 1346 (m), 1259 (m), 1196 (w), 1142 (w), 1068 (m), 1006 (w), 938 (m), 904 (w), 873 (w), 806 (m), 759 (w), 713 (m), 660 (m), 564 (w), 533 (m).



3 Experimenteller Teil

Elementaranalyse:

ber. für $C_{64}H_{84}N_{20}O_{14}S_8Re_4$: C 32.6 %, H 3.6 %, N 11.9 %, S 10.9 %, gef.: C 33.0 %, H 3.4 %, N 11.8 %, S 10.7 %.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 2367 [M+H]⁺, 1189 [M/2]⁺, 1167 [M/2-O]⁺.

Synthese von $[ReO(OMe)]_2\{fur(Et_2tu)_2\}_2$

2,6-Difuranoylbis(*N,N*-diethylthioharnstoff) (76 mg,

0.2 mmol) wurde in 3 ml Methanol suspendiert und zu

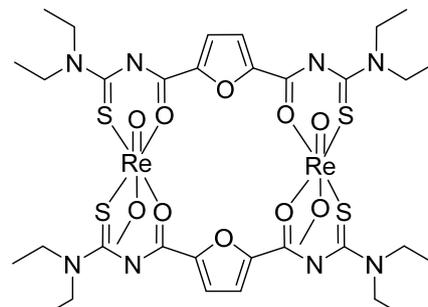
(NBu₄)[ReOCl₄] (116 mg, 0.2 mmol) in 3 ml MeOH

gegeben. Die grüne Reaktionslösung wurde mit 3 Tropfen

NEt₃ versetzt und 30 min bei 40 °C gerührt. Die orange-rote

Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der

ausgefallene orange-rote Feststoff abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Aus CH₂Cl₂/MeOH konnten Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.



IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2973 (w), 2934 (w), 2856 (w), 1532 (m), 1495 (s), 1399 (s), 1346 (s), 1302 (w), 1260 (m), 1217 (m), 1195 (m), 1145 (m), 1109 (m), 1067 (m), 1006 (m), 971 (m), 938 (m), 903 (m), 874 (w), 828 (w), 808 (w), 755 (m), 662 (m), 619 (w), 584 (w), 558 (w), 533 (m).

Elementaranalyse:

ber. für $C_{34}H_{50}N_8O_{10}S_4Re_2$: C 33.2 %, H 4.1 %, N 9.1 %, S 10.4 %, gef.: C 34.1 %, H 4.2 %, N 9.0 %, S 10.4 %.

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 6.82 (s, 4H, CH_{arom.}), 3.69 - 3.88 (m, 16H, CH₂), 3.41 (m, 6H, CH₃ methoxide), 1.23 (t, J = 7 Hz, 24H, CH₃) ppm.

MS (ESI⁺): m/z = 1255 [M+Na]⁺, 1201 [M-OMe]⁺, 1271 [M+K]⁺.

$[Re_2O_3]\{fur(Et_2tu)_2\}_4$

$[ReO(OMe)]_2\{fur(Et_2tu)_2\}_2$ (0.34 mg, 0.02 mmol) wurde in 1 ml MeCN und 3 Tropfen Wasser versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung färbte sich nach 30 min grün. Die Reaktionslösung wurde langsam an Luft eingeeengt und es konnte ein kristalliner Feststoff erhalten werden.

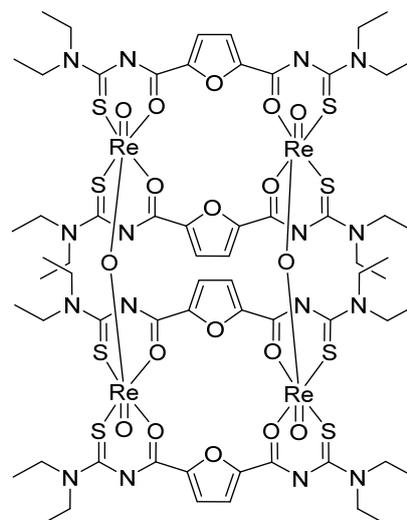
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2976$ (w), 2933 (w), 2865 (w), 1496 (s), 1389 (s), 1346 (m), 1259 (m), 1196 (w), 1142 (w), 1068 (m), 1006 (w), 938 (m), 904 (w), 873 (w), 806 (m), 759 (w), 713 (m), 660 (m), 564 (w), 533 (m).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{84}\text{N}_{20}\text{O}_{14}\text{S}_8\text{Re}_4$: C 32.6 %, H 3.6 %, N 11.9 %, S 10.9 %,

gef.: C 33.0 %, H 3.4 %, N 11.8 %, S 10.7 %.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 2367 [M+H]⁺, 1189 [M/2]⁺, 1167 [M/2-O]⁺.

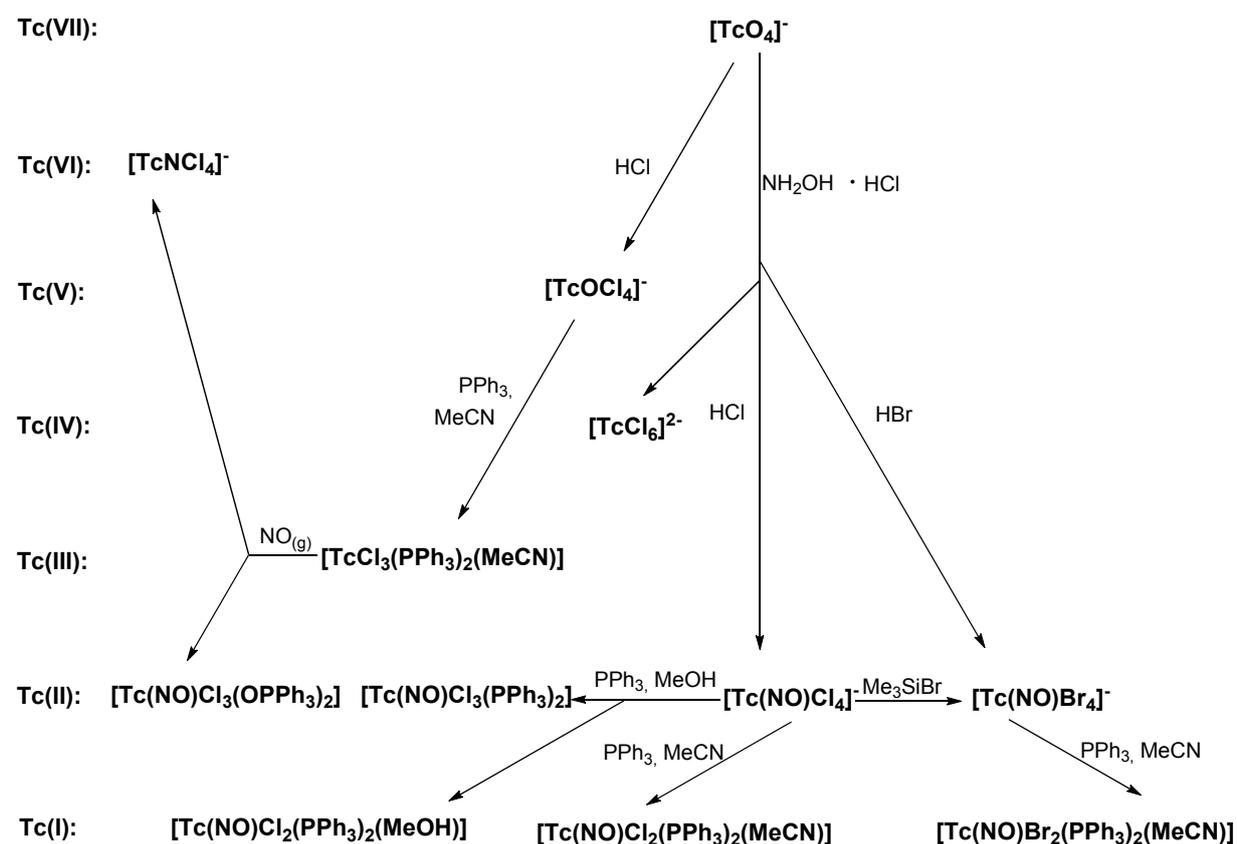


3 Experimenteller Teil

4 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer Technetium-nitrosylverbindungen mit unterschiedlichen Ligandensystemen. Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Darstellung niedervalenter Tc(NO)-Verbindungen mit Cyclopentadienyl-Liganden gelegt.

Im ersten Teil der Arbeit werden Nitrosylkomplexe von einzähnigen Liganden sowie zweizähnigen *P,N*-Chelatliganden beschrieben. Die für das Isotop ^{99m}Tc bekannte Synthese von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4]$ konnte auf das langlebige Technetiumisotop ^{99}Tc übertragen werden.^[36] Dabei wurde die Synthese optimiert und ein Zugang zu analysenreinem $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ gefunden.



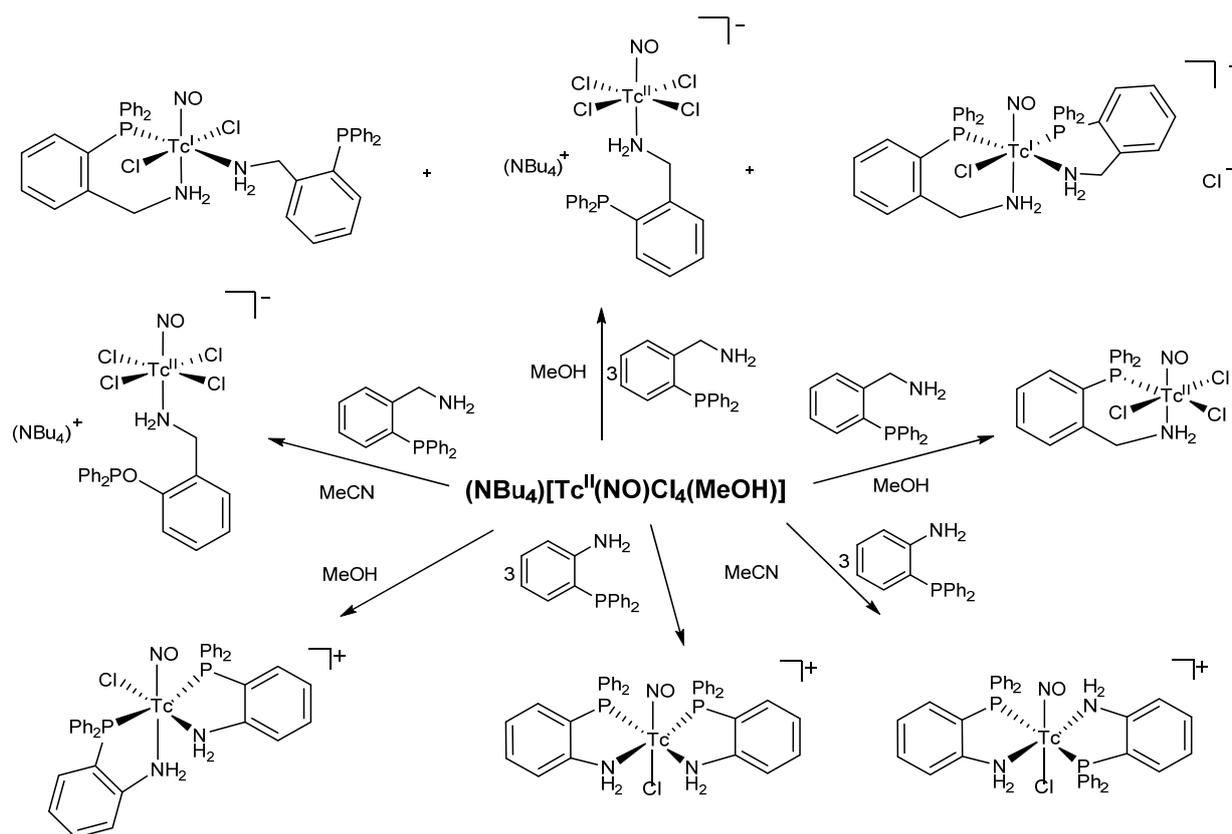
Schema 4.1: Reaktionsübersicht der Umsetzungen mit einzähnigen Liganden.

Ausgehend von dieser Verbindung wurden die in Schema 4.1 gezeigten Ligandenaustauschexperimente mit einzähnigen Liganden durchgeführt. Durch die Reaktion von $[\text{Tc}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ mit NO-Gas wurde eine weitere Technetium(II)-Nitrosylverbindung,

4 Zusammenfassung

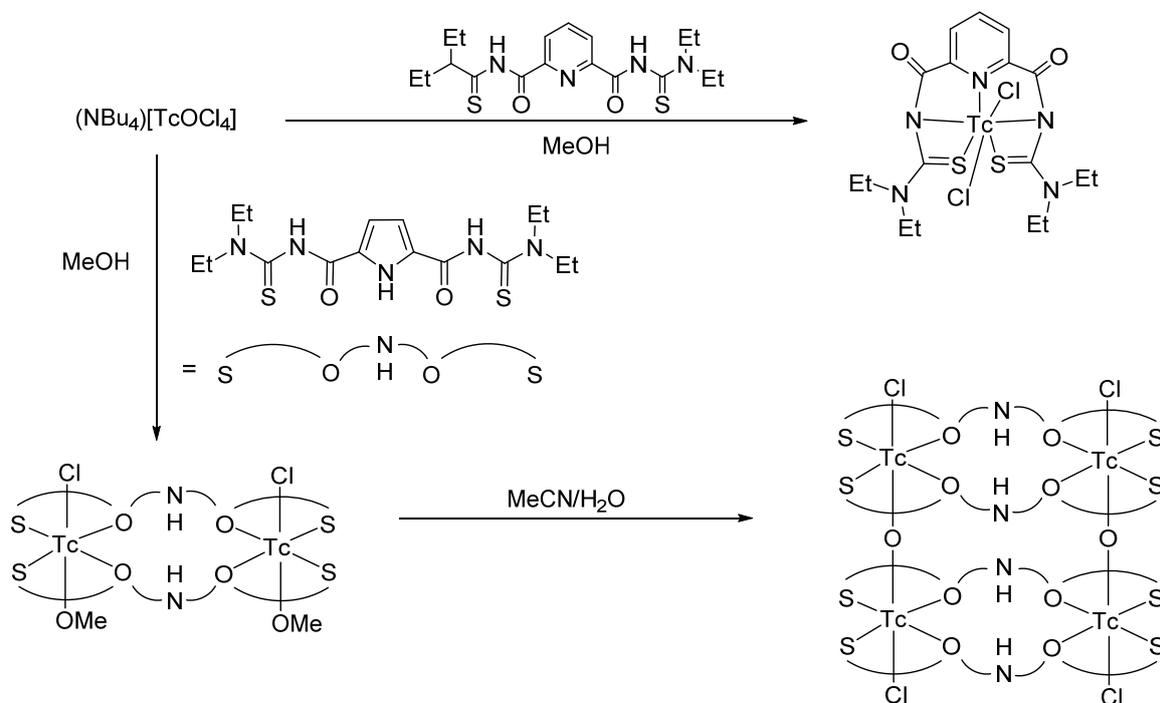
$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$ als potentieller Precursor für Ligandenaustauschreaktionen hergestellt. Interessanterweise wurde bei dieser Reaktion die Spaltung von NO und die Bildung erheblicher Mengen von $[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]^-$ beobachtet. Durch die Umsetzung von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{X}_4(\text{MeOH})]$ -Komplexen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit PPh_3 konnten neue Technetium(I)- und Technetium(II)-Nitrosylverbindungen dargestellt werden, die im weiteren Verlauf der Arbeit als Edukte eingesetzt wurden.

Bei Reaktionen von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ mit zweizähligen Phosphanaminliganden wurde eine starke Abhängigkeit der Produktbildung von den Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Verhältnis der Reaktanten, Temperatur) festgestellt. So entstanden sowohl bei den Umsetzungen mit (2-Aminomethylphenyl)diphenylphosphan ($\text{H}_2\text{L1}$) als auch mit 2-Diphenylphosphananilin ($\text{H}_2\text{L2}$) Technetium(I)- und Technetium(II)-Nitrosylkomplexe mit unterschiedlich gebundenen Liganden bzw. Strukturisomere. Einzelheiten sind in Schema 4.2 zusammengestellt.



Schema 4.2: Reaktionen von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ mit den P,N -Liganden $\text{H}_2\text{L1}$ und $\text{H}_2\text{L2}$ in MeOH und MeCN.

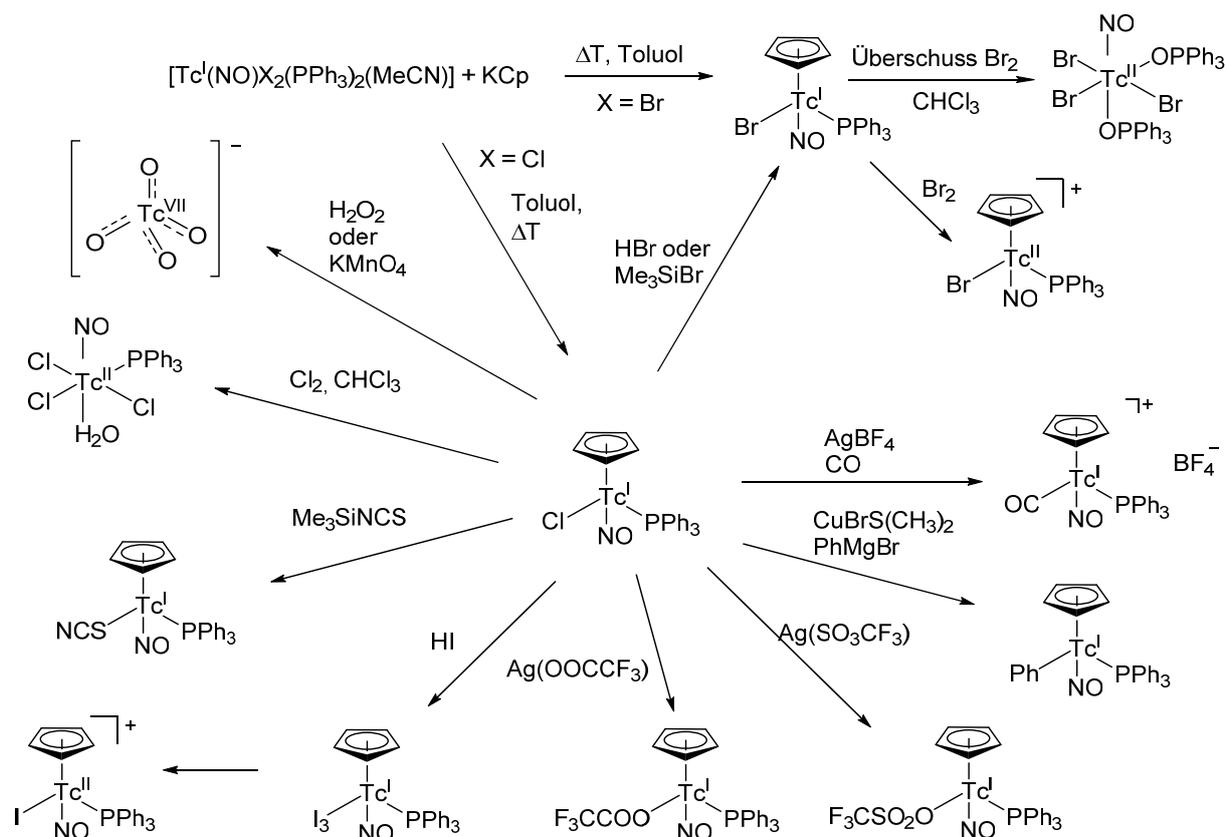
Bei Reaktionen von $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ mit Aroylbisthioharnstoff-Derivaten (Schema 4.3) werden in Abhängigkeit von der zentralen Aroyl-Einheit unterschiedliche Produkte gebildet. Während mit dem entsprechenden Pyridinliganden ein einkerniger Tc(IV)-Komplex der Zusammensetzung $[\text{TcCl}_2(\text{L})]$ entsteht, verlaufen Umsetzungen mit den entsprechenden Pyrrol-Derivaten unter Bildung von zweikernigen $[\text{TcCl}(\text{OMe})(\text{L})]_2$ -Komplexen, in denen die Metallionen jeweils als *S,O*-Chelate gebunden sind. Die Zweikernkomplexe dimerisieren in wässrigem Acetonitril unter Bildung von vierkernigen oxidoverbrückten Tetrameren. Schema 4.3 zeigt die ablaufenden Reaktionen und die Strukturen der gebildeten Produkte. Kristalline Nitrosylkomplexe konnten mit diesen Liganden nicht isoliert werden.



Schema 4.3: Übersicht der Umsetzungen von $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ mit Aroylbisthioharnstoffen.

Bei der Umsetzung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ -Komplexen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Cyclopentadienylkalium (KCp) in siedendem Toluol konnten die Technetiumnitrosylverbindungen $[\text{Tc}(\text{NO})\text{X}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) hergestellt werden. $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ konnte als gut geeignete Startverbindung für die Synthese weiterer Organotechnetiumkomplexe etabliert werden. Durch Austausch des Chloridoliganden wurden eine Vielzahl neuer Produkte isoliert. Eine Zusammenstellung ist in Schema 4.4 gezeigt.

4 Zusammenfassung



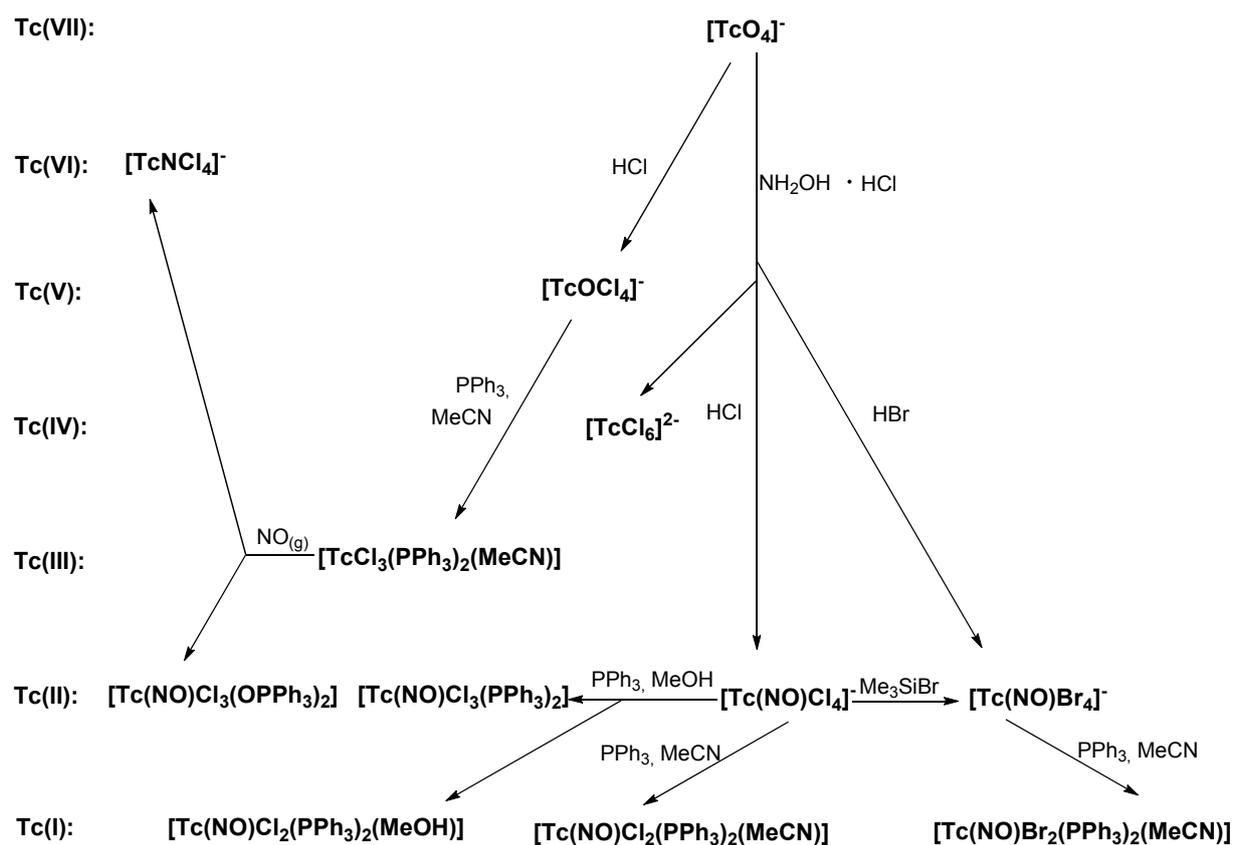
Schema 4.4: Synthese und Reaktionen von $[Tc(NO)X(Cp)(PPh_3)]$ -Komplexen ($X = Cl, Br$).

Die $[Tc(NO)X(Cp)(PPh_3)]^{0,+}$ -Komplexe sind luftstabil. Als Technetium(I)-Verbindungen sind sie für die NMR-Spektroskopie zugänglich. Ihre ^{99}Tc -NMR-Spektren zeigen Resonanzen im Bereich von 227 ppm bis -1753 ppm. Durch Einkristallstrukturanalyse konnte für alle isolierten Komplexe eine lineare Koordination der NO-Liganden beobachtet werden. Die Cp-Liganden sind in allen untersuchten Verbindungen η^5 -koordiniert. Die Technetium(I)-Verbindungen sind elektrochemisch in Einelektronenprozessen oxidierbar. Für $[Tc(NO)Br(Cp)(PPh_3)]$ und $[Tc(NO)(I_3)(Cp)(PPh_3)]$ konnte eine solche Oxidation zu dem entsprechenden Technetium(II)-Komplexen auch präparativ realisiert werden.

Summary

The presented thesis describes syntheses and characterization of novel technetium nitrosyl compounds with various ligand systems. The main focus is the synthesis of low-valent technetium nitrosyl complexes with cyclopentadienyl ligands.

In the first section, nitrosyltechnetium complexes with monodentate ligands and bidentate *P,N* chelators are discussed. The established synthetic route for the synthesis of $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4]^-$ was adopted for the synthesis of this important precursor with the long-lived isotope ^{99}Tc .^[36] The synthesis was optimized and a reliable synthesis of an analytically pure $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ is presented. Starting from this compound, various ligand exchange reactions with monodentate ligands were done. They are summarized in Scheme 4.1.

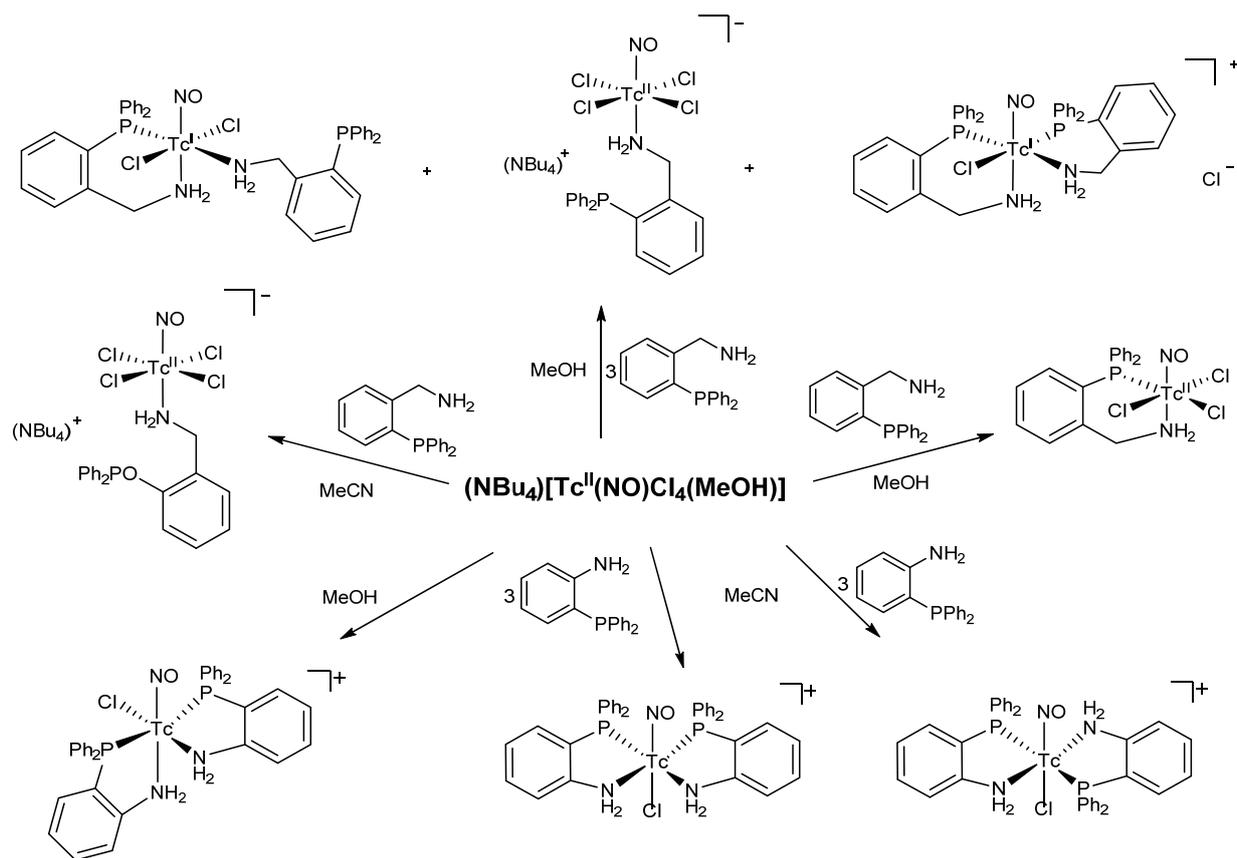


Scheme 4.1: Reaction overview with monodentate ligands.

4 Summary

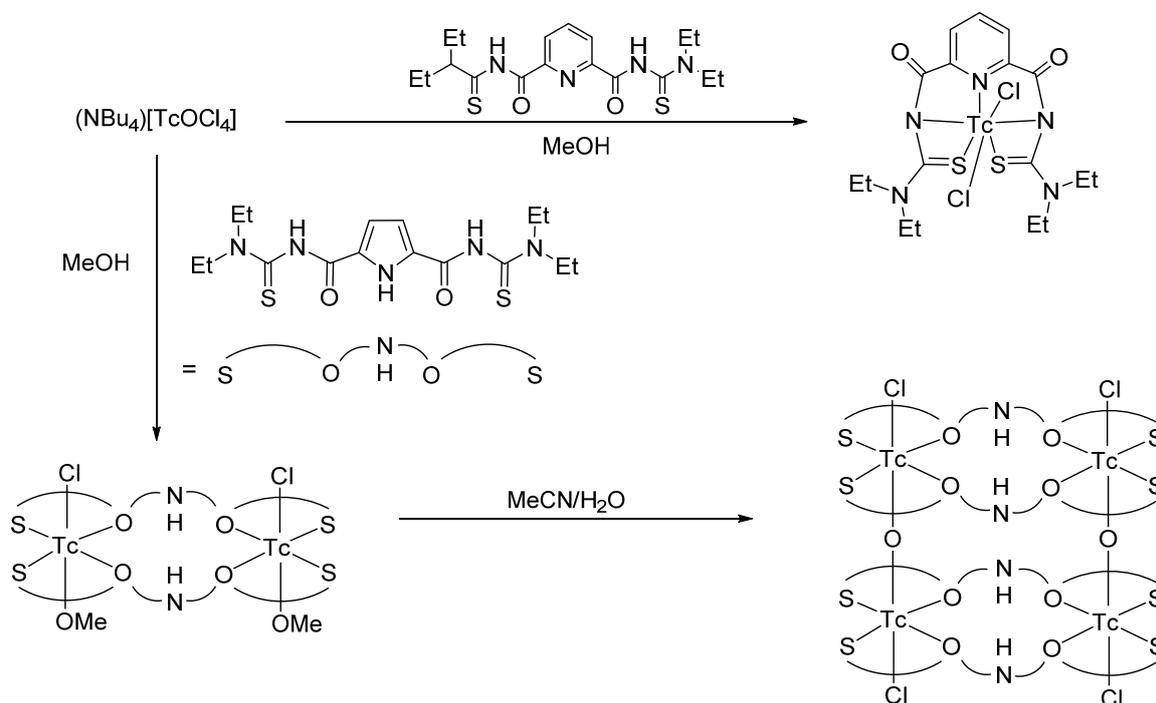
The reaction of $[\text{Tc}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ with NO gas gave the new technetium(II) compound $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2]$, which was synthesized as a potential precursor for further ligand exchange reactions. Interestingly, the splitting of NO and the formation of $[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]^-$ in considerable amounts was observed during such reactions. Reactions of $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{X}_4(\text{MeOH})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) with PPh_3 gave novel technetium(I) and technetium(II) nitrosyl complexes, which were used as educts in the further studies of this thesis.

Reactions of $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ with bidentate phosphine amine ligands are strongly dependent on the conditions applied (solvent, ratio of the reactants, temperature). Such reactions with (2-aminomethylphenyl)diphenylphosphine ($\text{H}_2\text{L1}$) or 2-diphenylphosphineaniline ($\text{H}_2\text{L2}$) form technetium(I) and technetium(II) nitrosyl complexes with differently coordinated ligands and/or structural isomers. The details are summarized in Scheme 4.2.



Scheme 4.2: Reactions of $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ with the P,N ligands $\text{H}_2\text{L1}$ and $\text{H}_2\text{L2}$ in MeOH and MeCN .

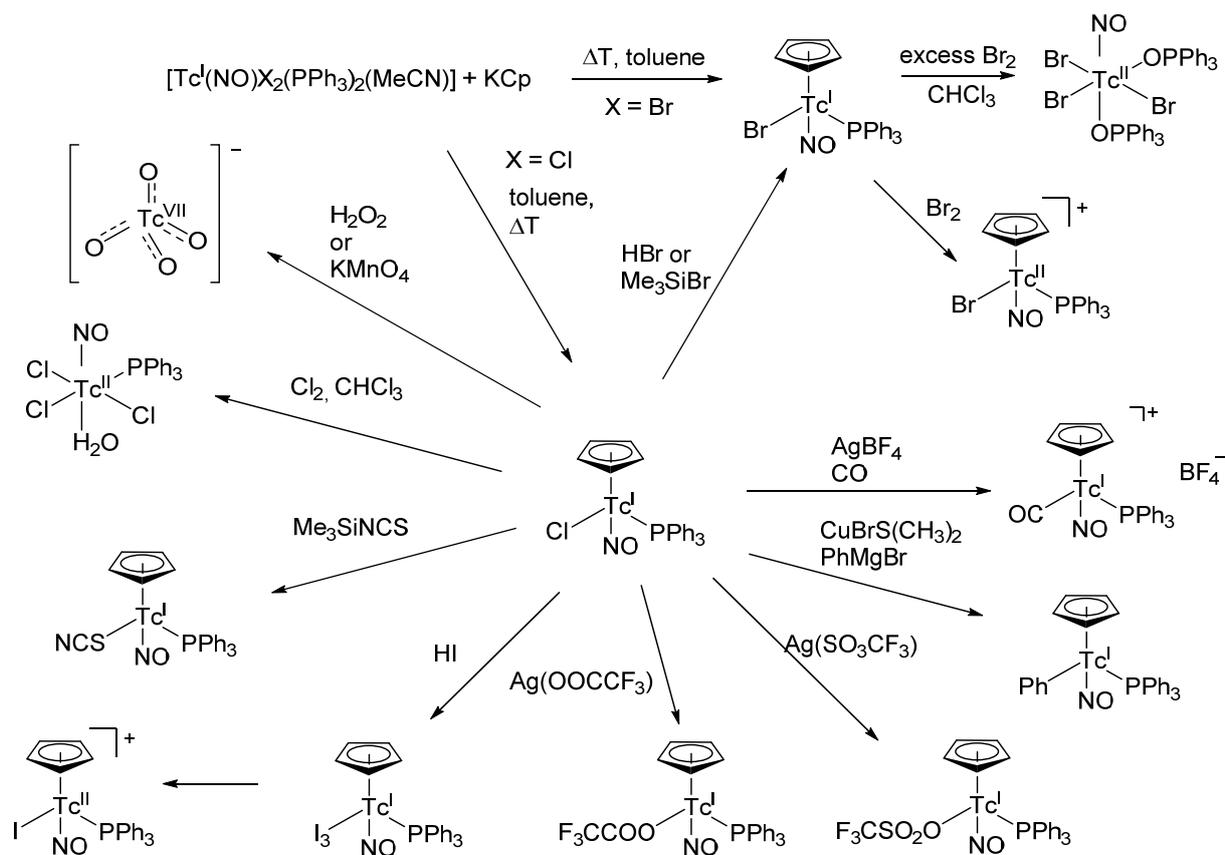
$(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ reacts with aroylbisthiourea derivatives under formation of different products depending on the central aroyl unit (Scheme 4.3). A reaction with the pyridine derivative gives a mononuclear technetium(IV) complex of the composition $[\text{TcCl}_2(\text{L})]$. In contrast, the same reaction with the corresponding pyrrol-centered derivative gave the binuclear complex $[\text{TcCl}(\text{OMe})(\text{L})]_2$, in which the metal ions are coordinated as *S,O*-chelates. Dimerization of the binuclear complexes in aqueous MeCN forms a tetranuclear oxido-bridged tetramer. Scheme 4.3 shows the reactions and structures of the formed products. Crystalline nitrosyl complexes could not be isolated.



Scheme 4.3: Overview of the reactions of $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ with aroylbisthioureas.

The technetium(I) nitrosyl compounds $[\text{Tc}(\text{NO})\text{X}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) were synthesized by reactions of $[\text{Tc}(\text{NO})\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) with cyclopentadienyl potassium (KCp) in refluxing toluene. $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ could be established as a suitable starting material for the syntheses of organometallic technetium complexes. The exchange of the chlorido ligand gave a variety of novel products. A summary is given in Scheme 4.4.

4 Summary



Scheme 4.4: Syntheses and reactions of $[\text{Tc}(\text{NO})\text{X}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ complexes ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

The $[\text{Tc}(\text{NO})\text{X}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]^{0,+}$ complexes are air stable and the technetium(I) compounds were studied by NMR spectroscopy. The ^{99}Tc -NMR resonances of the novel compounds appear between 227 ppm and -1753 ppm. A linear coordination of the NO ligand was found for all isolated complexes by X-ray diffraction. The Cp ligands are η^5 -coordinated to the metal ion. The technetium(I) complexes can be oxidized electrochemically by one-electron-transfers. For $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$ and $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{I}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$, such oxidations to the corresponding technetium(II) complexes were also performed by chemical oxidants.

5 Literaturverzeichnis

- [1] R. Alberto, Technetium in *Comprehensive coordination chemistry II* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Amsterdam, **2004**, 127.
- [2] U. Abram, Rhenium in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Amsterdam, **2004**, 271.
- [3] U. Abram, R. Alberto, *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1486.
- [4] M. Argyrou, A. Valassi, M. Andreou, M. Lyra, *Int. J. Molecular Imaging* **2013**, *2013*, 1.
- [5] Knapp Jr., F. F. (Russ), *Cancer Biother. Radiopharm.* **1998**, *13*, 337.
- [6] B. A. Rhodes, C. R. Lambert, M. J. Marek, Knapp Jr., F. F. (Russ), E. B. Harvey, *Appl. Radiat. Isot.* **1996**, *47*, 7.
- [7] R. Sciuto, A. Tofani, A. Festa, D. Giannarelli, R. Pasqualoni, C. L. Maini, *J. Nucl. Med.* **2000**, *41*, 647.
- [8] R. Alberto, *COSMOS* **2012**, *8*, 83.
- [9] R. Alberto, R. Schibli, R. Waibel, U. Abram, A. P. Schubiger, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 901.
- [10] E. W. Abel, I. S. Butler, M. C. Ganorkar, C. R. Jenkins, M. H. B. Stiddard, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 25.
- [11] R. Alberto, A. Egli, U. Abram, K. Hegetschweiler, V. Gramlich, P. A. Schubiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2815.
- [12] R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, A. P. Schubiger, W. A. Hermann, G. Artus, U. Abram, L. Kaden, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 119.
- [13] R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, A. P. Schubiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7987.
- [14] A. R. Butler, D. L. H. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 233.
- [15] T. W. Hayton, P. Legzdins, W. B. Sharp, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 935.
- [16] B. Cormary, I. Malfant, L. Valade, M. Buron-Le Cointe, L. Toupet, T. Todorova, B. Delley, D. Schaniel, N. Mockus, T. Woike, K. Fejfarova, V. Petricek, M. Dusek, *Acta Cryst. Sect. B* **2009**, *65*, 612.
- [17] G. A. Kostin, A. O. Borodin, A. A. Mikhailov, N. V. Kuratieva, B. A. Kolesov, D. P. Pishchur, T. Woike, D. Schaniel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 4905.
- [18] E. Culotta, D. E. Koshland Jr., *Science* **1992**, *258*, 1862.
- [19] P. Herrmann, D. Mauer, *Notfall & Rettungsdienst* **1998**, *1*, 324.

5 Literaturverzeichnis

- [20] J. D. Eakins, D. G. Humphreys, C. E. Mellish, *J. Chem. Soc.* **1963**, 6012.
- [21] R. A. Armstrong, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1904.
- [22] G. C. Yang, M. W. Heitzmann, L. A. Ford, W. R. Benson, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3242.
- [23] R. Kirmse, B. Lorenz, K. Schmidt, *Polyhedron* **1983**, *2*, 935.
- [24] U. Abram, R. Kirmse, K. Köhler, B. Lorenz, L. Kaden, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *129*, 15.
- [25] C. Orvig, A. Davison, A. G. Jones, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1981**, *18*, 148.
- [26] R. M. Pearlstein, W. M. Davis, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3332.
- [27] D. S. Brown, J. L. Newman, J. R. Thornback, A. Davison, *Acta Cryst., Sect. C* **1987**, *43*, 1692.
- [28] T. Nicholson, P. Müller, A. Davison, A. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1296.
- [29] J. Baldas, J. F. Boas, J. Bonnyman, G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 827.
- [30] K. E. Linder, A. Davison, J. C. Dewan, C. E. Costello, S. Maleknia, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2085.
- [31] R. Schibli, N. Marti, P. Maurer, B. Spingler, M.-L. Lehaire, V. Gramlich, C. L. Barnes, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 683.
- [32] D. Rattat, A. Verbruggen, H. Schmalte, H. G. Berke, R. Alberto, *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 4089.
- [33] C.-M. S. Gong, W. W. Lukens, F. Poineau, K. R. Czerwinski, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6674.
- [34] S. Mariappan Balasekaran, M. Molski, A. Hagenbach, U. Abram, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 672.
- [35] N. de Vries, J. Cook, A. Davison, T. Nicholson, A. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1062.
- [36] C. T. Cheah, J. L. Newman, D. P. Nowotnik, J. R. Thornback, *Nucl. Med. Biol.* **1987**, *14*, 573.
- [37] R. Kirmse, J. Stach, U. Abram, I. N. Marov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 210.
- [38] U. Abram, R. Kirmse, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1988**, *122*, 311.
- [39] J. Baldas, J. F. Boas, J. Bonnyman, G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2395.
- [40] S. S. Blanchard, T. L. Nicholson, A. Davison, W. M. Davis, A. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 121.
- [41] W. Hiller, R. Hübener, B. Lorenz, L. Kaden, M. Findeisen, J. Stach, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *181*, 161.

- [42] U. Abram, B. Lorenz, L. Kaden, D. Scheller, *Polyhedron* **1988**, 7, 285.
- [43] J. Ackermann, A. Hagenbach, U. Abram, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 419, 59.
- [44] F. Refosco, F. Tisato, G. Bandoli, C. Bolzati, A. Dolmella, A. Moresco, M. Nicolini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 605.
- [45] F. Refosco, C. Bolzati, A. Moresco, G. Bandoli, A. Dolmella, U. Mazzi, M. Nicolini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3043.
- [46] M. T. Ahmet, B. Coutinho, J. R. Dilworth, J. R. Miller, S. J. Parrott, Y. Theng, M. Harman, M. B. Hursthouse, A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3475.
- [47] J. Schroer, S. Wagner, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10694.
- [48] W. N. O. Wylie, A. J. Lough, R. H. Morris, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 8240.
- [49] *CSD Datenbank*, Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK, **2015**.
- [50] J. P. Cahill, F. M. Bohnen, R. Goddard, C. Krüger, P. J. Guiry, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 3831.
- [51] L. Kaden, B. Lorenz, R. Kirmse, J. Stach, U. Abram, *Z. Chem.* **1985**, 25, 29.
- [52] S. S. Blanchard, T. Nicholson, A. Davison, A. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 241, 95.
- [53] S. M. Balasekaran, J. Spandl, A. Hagenbach, K. Köhler, M. Drees, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 5117.
- [54] R. Kirmse, J. Stach, B. Lorenz, I. N. Marov, *Z. Chem.* **1984**, 24, 36.
- [55] A. Heßler, K. W. Kottsieper, S. Schenk, M. Tepper, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56 b, 347.
- [56] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, M. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, Zheng, G.M Sonnenberg, J. L., M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Kukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, Austin, A. J., R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, Wallingford, **2013**.

5 Literaturverzeichnis

- [57] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [58] D. Feller, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571.
- [59] C. C. Romao, B. Royo, Rhenium in *Comprehensive Organometallic Chemistry III* (Eds.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, Oxford, **2007**, 855.
- [60] A. P. Sattelberger, B. L. Scott, Technetium in *Comprehensive Organometallic Chemistry III* (Eds.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, Oxford, **2007**, 833.
- [61] M. Benz, B. Spingler, R. Alberto, H. Braband, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17566.
- [62] H. Braband, U. Abram, *Chem. Comm.* **2003**, 2436.
- [63] H. Braband, T. I. Zahn, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6160.
- [64] H. Braband, U. Abram, *Organometallics* **2005**, *24*, 3362.
- [65] E. Oehlke, S. Kong, P. Arciszewski, S. Wiebalck, U. Abram, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9118.
- [66] H. Braband, S. Neubacher, S. Grosskopf, U. Abram, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 1645.
- [67] F. Simal, D. Jan, L. Delaude, A. Demonceau, M.-R. Spirlet, A. F. Noels, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 529.
- [68] H. Braband, *Dissertation FU Berlin* **2005**.
- [69] W.-K. Wong, W. Tam, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc.* **1979**, 530.
- [70] W. Tam, G. Y. Lin, W. K. Wong, W. A. Kiel, V. K. Wong, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 141.
- [71] J. H. Merrifield, J. M. Fernandez, W. E. Buhro, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4022.
- [72] S. K. Agbossou, G. S. Bodner, A. T. Patton, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1990**, *9*, 1184.
- [73] J. M. Fernandez, K. Emerson, R. H. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8268.
- [74] J. H. Merrifield, G. Y. Lin, W. A. Kiel, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5811.
- [75] F. D. Rochon, R. Melanson, P.-C. Kong, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300 - 302*, 43.
- [76] S. Jurisson, M. M. Halihan, J. D. Lydon, C. L. Barnes, D. P. Nowotnik, A. D. Nunn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1922.
- [77] U. Abram, S. Abram, J. R. Dilworth, *Acta Cryst., Sect. C* **1996**, *52*, 605.
- [78] G. Bandoli, U. Mazzi, A. Ichimura, K. Libson, W. R. Heineman, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2898.
- [79] C. K. Jorgensen, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1201.
- [80] S. M. Balasekaran, *Dissertation FU Berlin* **2013**.

- [81] J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 45.
- [82] V. A. Mikhalev, *Radiochemistry* **2005**, *47*, 319.
- [83] U. Braun, R. Richter, J. Sieler, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *529*, 201.
- [84] W. Bensch, M. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 99.
- [85] K. R. Koch, S. Bourne, *J. Mol. Struct.* **1998**, *441*, 11.
- [86] H. H. Nguyen, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5310.
- [87] H. H. Nguyen, C. T. Pham, A. Rodenstein, R. Kirmse, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 590.
- [88] J. J. Jegathesh, *Dissertation FU Berlin* **2013**.
- [89] C. T. Pham, *Dissertation FU Berlin* **2016**.
- [90] H. H. Nguyen, J. J. Jegathesh, A. Takiden, D. Hauenstein, C. T. Pham, C. D. Le, U. Abram, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10771.
- [91] H. H. Nguyen, *Dissertation FU Berlin* **2009**.
- [92] H. H. Nguyen, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1560.
- [93] H. H. Nguyen, U. Abram, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3945.
- [94] H. Hartmann, L. Beyer, E. Hoyer, *J. Prakt. Chem.* **1978**, *320*, 647.
- [95] U. Abram, S. Abram, *Z. Chem.* **1983**, *23*, 228.
- [96] J. R. Dilworth, J. S. Lewis, J. R. Miller, Z. Yifan, *Polyhedron* **1993**, *12*, 221.
- [97] P. I da Silva Maia, H. H. Nguyen, A. Hagenbach, S. Bergemann, R. Gust, V. M. Deflon, U. Abram, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5111.
- [98] H. H. Nguyen, V. M. Deflon, U. Abram, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3179.
- [99] W. Preetz, G. Peters, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35B*, 1355.
- [100] U. Mazzi, G. de Paoli, P. Di Bernardo, L. Magon, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 721.
- [101] 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.
- [102] M. Davis, F. Bélanger-Gariépy, D. Zargarian, A. L. Beauchamp, *Acta Cryst. Sect. C* **1997**, *53*, 428.
- [103] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877.
- [104] *WinEPR SimFonia*, Bruker Instruments, Inc.: Billerica, MA USA, **1995**.
- [105] M. Kretschmar, *CHECKHKL*, Universität Tübingen, **1998**.
- [106] G. M. Sheldrick, *SHELXS 86, 97, 2014*, Universität Göttingen, **1986, 1997, 2014**.

5 Literaturverzeichnis

- [107] G. M. Sheldrick, *SHELXL 1997, 2014*, Universität Göttingen, **1997, 2014**.
- [108] A. L. Spek, *Platon*, Universität Utrecht Niederlande, **2009**.
- [109] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [110] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [111] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [112] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [113] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [114] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, Teles, J. Henrique, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119.

6 Publikationsliste

Nitrosyltechnetium complexes with (2-aminomethylphenyl)diphenylphosphine

J. Ackermann, A. Hagenbach, U. Abram, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 419, 59.

Bi- and tetranuclear oxidorhenium(V) complexes with a bipodal pyrroloylthioureato ligand

T. A. Wioppiold, J. Ackermann, E. Schulz Lang, U. Abram, *Polyhedron* **2015**, 87, 202.

{Tc(NO)(Cp)(PPh₃)}⁺ - A novel technetium(I) core

J. Ackermann, A. Hagenbach, U. Abram, *ChemComm.* **2016**, 52, 10285.

6 Publikationsliste

7 Kristallographischer Anhang

[Tc(NO)Cl₃(OPPh₃)₂] · 1/2 CH₂Cl₂

Tabelle 7.1: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)Cl₃(OPPh₃)₂] · 1/2 CH₂Cl₂

| | | |
|---|--|---------------|
| Summenformel | C ₇₃ H ₆₂ N ₂ O ₆ P ₄ Cl ₈ Tc ₂ | |
| Molmasse (g/mol) | 1666.83 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Elementarzelle | a = 12.656(1) Å | α = 90° |
| | b = 14.093(1) Å | β = 97.40(1)° |
| | c = 44.107(5) Å | γ = 90° |
| Volumen | 7801.4(12) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.419 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.760 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 3376 | |
| Kristallgröße | 0.360 x 0.173 x 0.020 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.146 - 25.000°. | |
| Indizes | -15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -48 ≤ l ≤ 52 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 40252 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 13492 [R(int) = 0.1340] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 98.2 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 13492/ 21/ 884 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.806 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0629, wR ₂ = 0.1456 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.1398, wR ₂ = 0.1723 | |
| Restelektronendichte | 0.819 und -0.911 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)_2] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|----------|---------|--------|
| Tc(1) | 2706(1) | 8390(1) | 833(1) | 48(1) |
| N(10) | 3149(5) | 9163(5) | 1128(2) | 60(2) |
| O(10) | 3431(5) | 9653(5) | 1324(2) | 86(2) |
| Cl(11) | 2718(2) | 9575(2) | 454(1) | 75(1) |
| Cl(12) | 909(2) | 8677(2) | 872(1) | 80(1) |
| Cl(13) | 2768(2) | 7113(2) | 1183(1) | 71(1) |
| O(11) | 2211(4) | 7440(4) | 484(1) | 58(1) |
| P(11) | 1484(2) | 6743(2) | 298(1) | 53(1) |
| C(111) | 2303(6) | 5869(7) | 137(2) | 63(2) |
| C(112) | 3059(8) | 6233(8) | -36(2) | 87(3) |
| C(113) | 3709(10) | 5623(13) | -162(3) | 118(5) |
| C(114) | 3647(10) | 4655(13) | -127(3) | 119(5) |
| C(115) | 2909(10) | 4290(9) | 48(3) | 102(4) |
| C(116) | 2205(8) | 4896(7) | 181(2) | 80(3) |
| C(121) | 694(6) | 7324(6) | -13(2) | 55(2) |
| C(122) | 285(8) | 6820(7) | -271(2) | 84(3) |
| C(123) | -333(9) | 7285(8) | -514(2) | 97(3) |
| C(124) | -524(8) | 8254(8) | -492(2) | 90(3) |
| C(125) | -102(8) | 8740(7) | -239(2) | 81(3) |
| C(126) | 504(7) | 8289(6) | 0(2) | 69(2) |
| C(131) | 609(6) | 6120(5) | 515(2) | 51(2) |
| C(132) | -488(6) | 6195(6) | 456(2) | 65(2) |
| C(133) | -1144(7) | 5696(7) | 624(2) | 75(3) |
| C(134) | -714(8) | 5130(7) | 856(2) | 74(3) |
| C(135) | 363(7) | 5059(6) | 928(2) | 69(2) |
| C(136) | 1032(7) | 5546(6) | 761(2) | 64(2) |
| O(12) | 4175(4) | 7979(4) | 729(1) | 55(1) |
| P(12) | 5319(2) | 7779(1) | 862(1) | 49(1) |
| C(141) | 6158(6) | 8183(6) | 594(2) | 56(2) |
| C(142) | 5733(8) | 8610(9) | 327(2) | 109(4) |

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|-----------|----------|---------|--------|
| C(143) | 6358(10) | 8967(12) | 128(3) | 157(7) |
| C(144) | 7443(10) | 8846(10) | 180(3) | 123(5) |
| C(145) | 7899(8) | 8416(7) | 437(3) | 92(3) |
| C(146) | 7272(7) | 8076(7) | 647(2) | 75(3) |
| C(151) | 5715(6) | 8369(5) | 1216(2) | 50(2) |
| C(152) | 6154(6) | 9268(6) | 1220(2) | 71(2) |
| C(153) | 6379(7) | 9751(7) | 1505(3) | 84(3) |
| C(154) | 6170(7) | 9314(9) | 1767(2) | 80(3) |
| C(155) | 5729(7) | 8437(7) | 1760(2) | 66(2) |
| C(156) | 5491(6) | 7950(6) | 1490(2) | 59(2) |
| C(161) | 5510(6) | 6534(5) | 922(2) | 50(2) |
| C(162) | 4729(7) | 5913(6) | 790(2) | 63(2) |
| C(163) | 4842(8) | 4940(6) | 828(2) | 78(3) |
| C(164) | 5749(9) | 4579(7) | 1003(2) | 81(3) |
| C(165) | 6514(8) | 5197(7) | 1129(2) | 73(3) |
| C(166) | 6412(6) | 6160(6) | 1093(2) | 59(2) |
| Tc(2) | -1358(1) | 3156(1) | 1912(1) | 54(1) |
| N(20) | -1498(8) | 1822(6) | 1859(2) | 58(2) |
| O(20) | -1475(10) | 1240(7) | 1842(3) | 110(3) |
| Cl(21) | -855(2) | 3418(2) | 1420(1) | 71(1) |
| Cl(22) | -3108(2) | 3297(2) | 1730(1) | 108(1) |
| Cl(23) | -1664(2) | 3040(2) | 2430(1) | 65(1) |
| O(21) | 249(4) | 3185(3) | 2083(1) | 50(1) |
| P(21) | 1336(2) | 2789(1) | 2057(1) | 50(1) |
| C(211) | 2035(6) | 3547(5) | 1836(2) | 58(2) |
| C(212) | 2945(8) | 3273(6) | 1709(3) | 88(3) |
| C(213) | 3478(8) | 3878(7) | 1532(2) | 89(3) |
| C(214) | 3101(7) | 4786(6) | 1485(2) | 69(2) |
| C(215) | 2240(8) | 5085(6) | 1614(2) | 69(2) |
| C(216) | 1693(7) | 4481(5) | 1788(2) | 59(2) |
| C(221) | 1314(6) | 1633(5) | 1886(2) | 49(2) |
| C(222) | 1425(6) | 825(5) | 2070(2) | 61(2) |

7 Kristallographischer Anhang

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|----------|---------|---------|
| C(223) | 1333(7) | -70(6) | 1944(2) | 69(2) |
| C(224) | 1149(7) | -163(7) | 1628(2) | 74(3) |
| C(225) | 1052(8) | 621(7) | 1449(2) | 80(3) |
| C(226) | 1118(7) | 1527(6) | 1574(2) | 73(3) |
| C(231) | 2045(6) | 2700(5) | 2440(2) | 48(2) |
| C(232) | 3127(6) | 2555(6) | 2495(2) | 71(3) |
| C(233) | 3626(8) | 2435(7) | 2791(3) | 85(3) |
| C(234) | 3040(8) | 2472(6) | 3028(2) | 67(2) |
| C(235) | 1963(7) | 2603(6) | 2978(2) | 68(2) |
| C(236) | 1475(7) | 2714(6) | 2688(2) | 61(2) |
| O(22) | -1201(4) | 4616(3) | 1969(1) | 51(1) |
| P(22) | -1548(2) | 5506(1) | 2117(1) | 48(1) |
| C(241) | -1337(5) | 6475(5) | 1870(2) | 47(2) |
| C(242) | -832(6) | 6290(6) | 1613(2) | 56(2) |
| C(243) | -622(7) | 7030(7) | 1424(2) | 67(2) |
| C(244) | -890(6) | 7939(6) | 1486(2) | 64(2) |
| C(245) | -1387(6) | 8134(6) | 1737(2) | 64(2) |
| C(246) | -1607(6) | 7416(6) | 1930(2) | 65(2) |
| C(251) | -2906(5) | 5515(5) | 2176(2) | 47(2) |
| C(252) | -3683(6) | 5838(6) | 1947(2) | 59(2) |
| C(253) | -4756(6) | 5744(6) | 1977(2) | 68(2) |
| C(254) | -5068(7) | 5315(8) | 2225(2) | 82(3) |
| C(255) | -4311(8) | 5014(8) | 2456(2) | 90(3) |
| C(256) | -3243(6) | 5100(7) | 2430(2) | 69(2) |
| C(261) | -748(5) | 5687(5) | 2475(2) | 47(2) |
| C(262) | 151(5) | 5110(5) | 2556(2) | 50(2) |
| C(263) | 798(6) | 5222(6) | 2829(2) | 56(2) |
| C(264) | 586(6) | 5921(6) | 3023(2) | 58(2) |
| C(265) | -284(7) | 6525(6) | 2953(2) | 62(2) |
| C(266) | -940(6) | 6395(5) | 2680(2) | 54(2) |
| C(88) | 3860(30) | 1743(17) | 901(8) | 230(20) |
| Cl(88) | 4884(5) | 1847(4) | 1175(1) | 94(2) |

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|----------|---------|---------|
| Cl(89) | 3442(9) | 2532(5) | 681(3) | 235(7) |
| C(99) | 7980(30) | 1400(30) | 910(10) | 211(11) |
| Cl(98) | 8372(6) | 631(7) | 935(2) | 155(3) |
| Cl(99) | 6894(14) | 1753(14) | 593(4) | 353(11) |

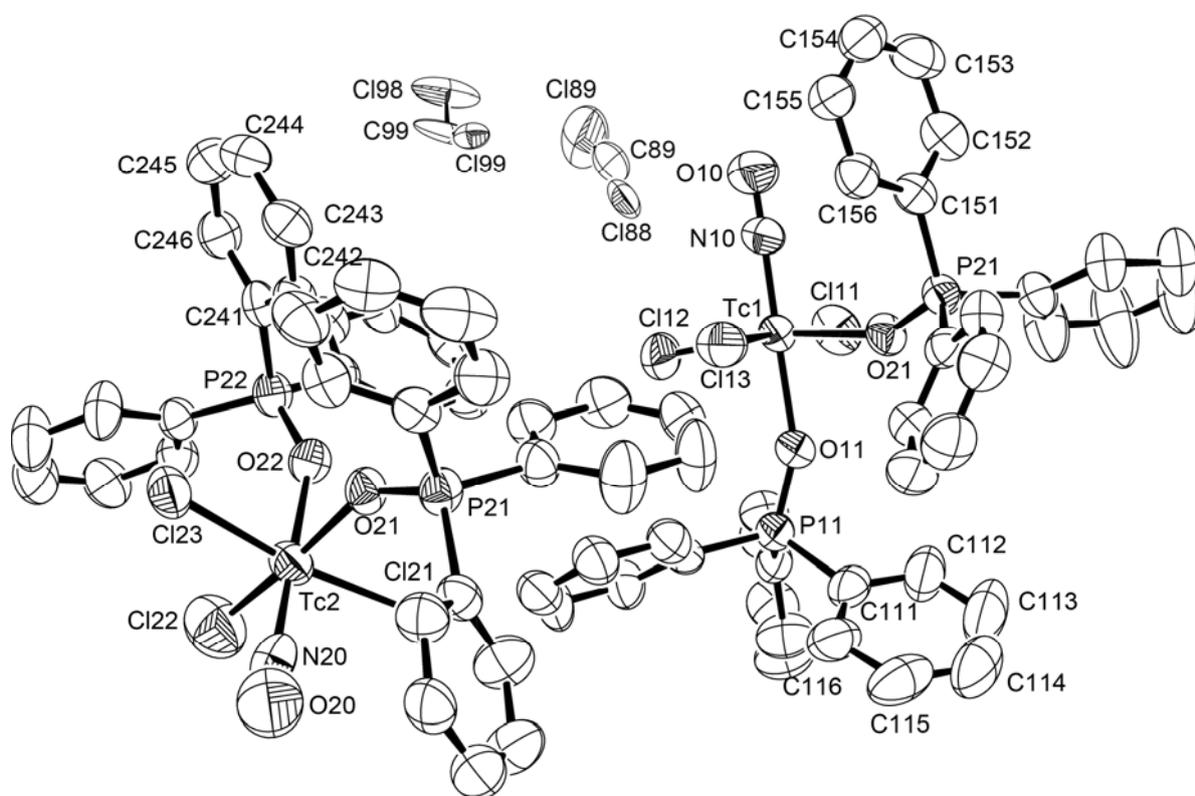


Abb. 7.1: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung der Darstellung wurde je Ligand nur ein Phenylring beschriftet. Alle übrigen Phenylringe wurden auf die gleiche Weise benannt. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

[Re(NO)Cl₃(OPPh₃)₂][ReCl₄(OPPh₃)₂] · 1/2 CH₂Cl₂Tabelle 7.3: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NO)Cl₃(OPPh₃)₂][ReCl₄(OPPh₃)₂] · 1/2 CH₂Cl₂

| | | |
|---|---|---------------|
| Summenformel | C _{72.50} H ₆₁ NO ₅ P ₄ Cl ₈ Re ₂ | |
| Molmasse (g/mol) | 1806.22 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Elementarzelle | a = 12.625(1) Å | α = 90° |
| | b = 14.039(1) Å | β = 97.52(1)° |
| | c = 44.259(3) Å | γ = 90° |
| Volumen | 7777.1(1) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.543 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 3.514 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 3555 | |
| Kristallgröße | 0.360 x 0.173 x 0.020 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.141 - 26.801° | |
| Indizes | -15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -55 ≤ l ≤ 55 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 59500 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 16362 [R(int) = 0.1503] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.1 % | |
| Absorptionskorrektur | Intergration | |
| T _{min} , T _{max} | 0.5222, 0.6800 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 16362/ 81/ 893 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.977 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0950, wR ₂ = 0.2191 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.1591, wR ₂ = 0.2503 | |
| Restelektronendichte | 3.324 und -1.496 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

Tabelle 7.4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)][\text{ReCl}_4(\text{OPPh}_3)_2] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|----------|---------|---------|
| Re(1) | 7306(1) | 3396(1) | 9165(1) | 48(1) |
| N(10) | 6834(10) | 4214(9) | 8872(3) | 58(3) |
| O(10) | 6546(12) | 4685(10) | 8683(4) | 95(4) |
| Cl(1) | 7253(4) | 2111(3) | 8820(1) | 68(1) |
| Cl(2) | 7266(4) | 4553(3) | 9551(1) | 71(1) |
| Cl(3) | 849(4) | 8439(3) | 8570(1) | 69(1) |
| O(11) | 5823(8) | 2972(8) | 9266(2) | 58(2) |
| P(11) | 4702(3) | 2777(3) | 9137(1) | 50(1) |
| C(11) | 4522(12) | 1519(10) | 9081(3) | 53(3) |
| C(12) | 5329(13) | 915(11) | 9211(3) | 60(4) |
| C(13) | 5207(17) | -63(11) | 9171(4) | 74(5) |
| C(14) | 4276(17) | -430(11) | 9003(4) | 75(5) |
| C(15) | 3501(17) | 143(12) | 8873(4) | 76(5) |
| C(16) | 3607(12) | 1162(10) | 8902(3) | 52(3) |
| C(21) | 3846(12) | 3161(10) | 9409(3) | 55(3) |
| C(22) | 2760(14) | 3055(13) | 9357(4) | 72(5) |
| C(23) | 2137(15) | 3377(14) | 9576(5) | 86(5) |
| C(24) | 2580(20) | 3800(20) | 9840(6) | 131(10) |
| C(25) | 3670(20) | 4000(20) | 9877(6) | 137(12) |
| C(26) | 4321(17) | 3649(18) | 9659(5) | 104(8) |
| C(31) | 4289(12) | 3350(9) | 8782(3) | 52(3) |
| C(32) | 4523(13) | 2952(12) | 8511(3) | 63(4) |
| C(33) | 4264(13) | 3421(14) | 8243(4) | 70(4) |
| C(34) | 3805(13) | 4311(14) | 8231(5) | 76(5) |
| C(35) | 3551(16) | 4726(14) | 8496(5) | 85(6) |
| C(36) | 3795(13) | 4233(11) | 8777(4) | 64(4) |
| O(21) | 7803(9) | 2426(7) | 9515(2) | 61(3) |
| P(21) | 8519(3) | 1745(3) | 9696(1) | 50(1) |
| C(41) | 9381(12) | 1109(9) | 9473(3) | 53(3) |

7 Kristallographischer Anhang

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|-----------|-----------|----------|--------|
| C(42) | 10496(12) | 1177(11) | 9551(4) | 62(4) |
| C(43) | 11141(14) | 672(13) | 9374(4) | 71(5) |
| C(44) | 10716(16) | 97(12) | 9150(4) | 72(5) |
| C(45) | 9614(13) | 23(10) | 9072(3) | 56(4) |
| C(46) | 8974(14) | 528(11) | 9231(3) | 62(4) |
| C(51) | 7696(12) | 894(12) | 9857(4) | 62(3) |
| C(52) | 7787(16) | -72(13) | 9816(4) | 76(4) |
| C(53) | 7049(18) | -665(17) | 9959(5) | 95(5) |
| C(54) | 6353(19) | -340(17) | 10130(5) | 100(6) |
| C(55) | 6302(19) | 650(18) | 10161(5) | 101(6) |
| C(56) | 6916(14) | 1263(14) | 10023(4) | 77(5) |
| C(61) | 9321(13) | 2330(12) | 10004(4) | 63(4) |
| C(62) | 9719(16) | 1830(14) | 10268(4) | 79(5) |
| C(63) | 10363(18) | 2295(17) | 10505(5) | 95(6) |
| C(64) | 10552(18) | 3250(15) | 10475(5) | 92(6) |
| C(65) | 10147(17) | 3736(15) | 10226(4) | 86(6) |
| Re(2) | 1381(1) | 8161(1) | 8083(1) | 53(1) |
| Cl(4) | 1679(3) | 8051(3) | 7569(1) | 60(1) |
| Cl(5) | 3113(6) | 8348(4) | 8266(2) | 112(2) |
| Cl(6) | 1518(6) | 6568(8) | 8146(2) | 160(4) |
| O(31) | 1169(8) | 9618(6) | 8022(2) | 52(2) |
| P(31) | 1533(3) | 10518(3) | 7874(1) | 49(1) |
| C(71) | 1318(12) | 11476(10) | 8130(4) | 54(3) |
| C(72) | 1598(12) | 12428(10) | 8064(4) | 60(4) |
| C(73) | 1373(13) | 13143(11) | 8261(5) | 70(5) |
| C(74) | 883(12) | 12935(10) | 8515(4) | 59(4) |
| C(75) | 624(12) | 12025(11) | 8581(4) | 63(4) |
| C(76) | 859(12) | 11297(11) | 8388(3) | 58(4) |
| C(81) | 2903(11) | 10526(10) | 7822(3) | 49(3) |
| C(82) | 3667(12) | 10845(11) | 8054(4) | 61(4) |
| C(83) | 4747(12) | 10768(14) | 8026(4) | 71(5) |
| C(84) | 5065(14) | 10348(13) | 7778(4) | 74(5) |

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|-----------|-----------|----------|--------|
| C(85) | 4342(16) | 10038(16) | 7543(4) | 84(6) |
| C(86) | 3258(14) | 10120(15) | 7569(4) | 77(5) |
| C(91) | 726(10) | 10697(9) | 7514(3) | 47(3) |
| C(92) | -182(11) | 10117(10) | 7436(4) | 54(3) |
| C(93) | -807(14) | 10248(12) | 7163(4) | 66(4) |
| C(94) | -548(13) | 10921(11) | 6966(3) | 58(4) |
| C(95) | 296(13) | 11544(11) | 7041(4) | 61(4) |
| C(96) | 949(13) | 11426(11) | 7312(4) | 61(4) |
| O(41) | -213(7) | 8174(6) | 7917(2) | 50(2) |
| P(41) | -1313(3) | 7773(2) | 7941(1) | 51(1) |
| C(101) | -2012(13) | 7681(9) | 7556(4) | 57(4) |
| C(102) | -1456(13) | 7704(11) | 7308(4) | 61(4) |
| C(103) | -1931(16) | 7627(11) | 7025(4) | 68(4) |
| C(104) | -3004(15) | 7468(11) | 6972(5) | 69(4) |
| C(105) | -3566(16) | 7430(11) | 7198(5) | 78(5) |
| C(106) | -3088(14) | 7534(13) | 7501(4) | 74(5) |
| C(111) | -1319(11) | 6587(10) | 8110(3) | 51(3) |
| C(112) | -1120(17) | 6517(12) | 8434(4) | 79(5) |
| C(113) | -1069(17) | 5622(12) | 8553(4) | 80(5) |
| C(114) | -1162(13) | 4834(11) | 8372(5) | 69(5) |
| C(115) | -1351(13) | 4928(10) | 8062(5) | 70(5) |
| C(116) | -1412(14) | 5810(10) | 7927(4) | 65(4) |
| C(121) | -2013(13) | 8555(10) | 8162(3) | 57(4) |
| C(122) | -2929(16) | 8276(12) | 8285(5) | 88(6) |
| C(123) | -3439(16) | 8873(14) | 8461(5) | 86(6) |
| C(124) | -3064(15) | 9804(12) | 8502(4) | 71(5) |
| C(125) | -2181(13) | 10095(11) | 8379(4) | 61(4) |
| C(126) | -1656(12) | 9490(9) | 8205(3) | 53(3) |
| Cl(7) | 9105(3) | 3685(4) | 9134(1) | 78(1) |
| C(88) | 8000(50) | 3408(19) | 958(11) | 64(11) |
| Cl(88) | 7630(20) | 2542(18) | 733(5) | 112(8) |
| Cl(89) | 8399(15) | 4466(12) | 900(5) | 79(5) |
| C(99) | 5890(50) | 6650(30) | 9110(10) | 60(16) |

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|----------|---------|---------|
| Cl(98) | 5028(11) | 6881(8) | 8820(3) | 42(3) |
| Cl(99) | 6480(30) | 7448(12) | 9331(7) | 178(18) |

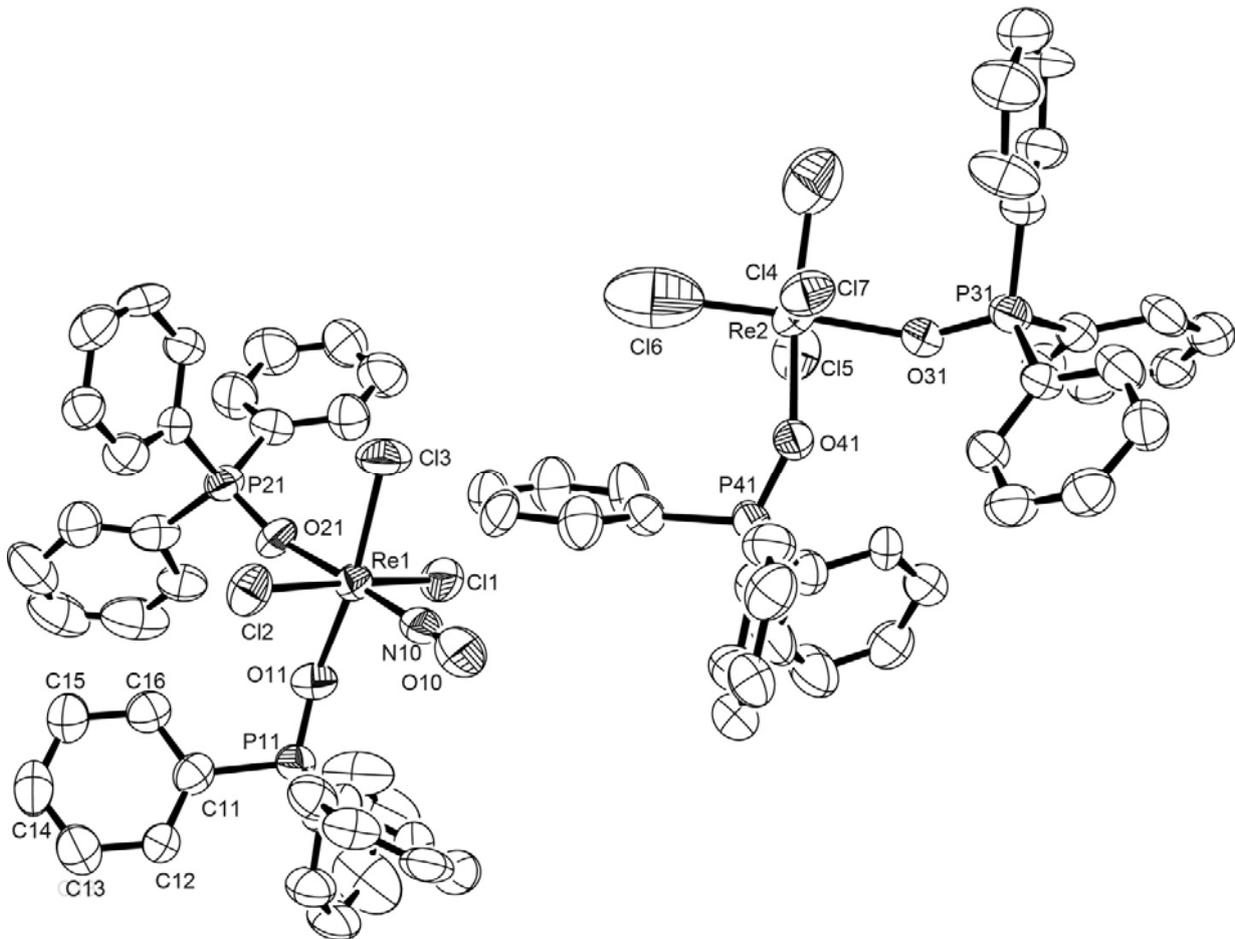


Abb. 7.2: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)][\text{ReCl}_4(\text{OPPh}_3)_2] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung der Darstellung und nur ein Phenylringen beschriftet. Alle übrigen Phenylringe wurden auf die gleiche Weise benannt. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

[Tc(NO)Cl₃(PPh₃)₂] · 3/4 CH₂Cl₂Tabelle 7.5: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)Cl₃(PPh₃)₂] · 3/4 CH₂Cl₂

| | | |
|---|--|------------------------------|
| Summenformel | C _{36.75} H _{31.50} NOP ₂ Cl _{4.50} Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 822.59 | |
| Messtemperatur | 200 K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 10.440(5) Å | $\alpha = 96.82(5)^\circ$ |
| | b = 12.881(5) Å | $\beta = 96.93(5)^\circ$. |
| | c = 15.851(5) Å | $\gamma = 108.64(5)^\circ$. |
| Volumen | 1976.8(14) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.382 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.778 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 833 | |
| Kristallgröße | 0.380 x 0.240 x 0.090 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.354 - 25.998° | |
| Indizes | -12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 15956 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 7730 [R(int) = 0.0563] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.5 % | |
| Absorptionskorrektur | Integration | |
| T _{min} , T _{max} | 0.6609, 0.8940 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 7730 / 1 / 445 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.041 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.1209, wR ₂ = 0.3216 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.1737, wR ₂ = 0.3582 | |
| Restelektronendichte | 3.586 und -2.349 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2] \cdot 3/4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|-----------|----------|--------|
| Tc(1) | 361(1) | 7512(1) | 2059(1) | 56(1) |
| N(10) | 1704(10) | 6945(8) | 2298(8) | 54(3) |
| O(10) | 2543(9) | 6594(7) | 2541(6) | 60(2) |
| Cl(1) | -1449(3) | 8280(3) | 1849(3) | 66(1) |
| Cl(2) | 188(4) | 7534(3) | 3517(2) | 67(1) |
| Cl(3) | 181(19) | 7138(15) | 694(7) | 125(6) |
| Cl(3A) | 813(13) | 7832(15) | 943(7) | 112(5) |
| P(1) | 2063(3) | 9458(2) | 2556(2) | 33(1) |
| C(11) | 3676(11) | 9274(8) | 2901(7) | 36(2) |
| C(12) | 4108(14) | 9262(10) | 3738(7) | 53(3) |
| C(13) | 5332(17) | 9052(13) | 3980(10) | 80(5) |
| C(14) | 6060(15) | 8824(12) | 3377(13) | 81(5) |
| C(15) | 5579(15) | 8737(12) | 2531(12) | 71(4) |
| C(16) | 4401(12) | 8966(10) | 2293(8) | 49(3) |
| C(21) | 2355(13) | 10325(8) | 1715(7) | 44(3) |
| C(22) | 1248(15) | 10435(12) | 1220(8) | 60(3) |
| C(23) | 1490(20) | 11141(12) | 592(11) | 86(6) |
| C(24) | 2730(20) | 11719(13) | 506(10) | 90(6) |
| C(25) | 3820(20) | 11671(13) | 1019(11) | 86(5) |
| C(26) | 3655(15) | 10962(11) | 1615(9) | 60(3) |
| C(31) | 1853(12) | 10419(9) | 3422(7) | 41(2) |
| C(32) | 607(14) | 10286(11) | 3697(9) | 57(3) |
| C(33) | 532(18) | 11096(14) | 4335(9) | 70(4) |
| C(34) | 1608(18) | 12002(12) | 4686(8) | 67(4) |
| C(35) | 2815(16) | 12151(11) | 4395(8) | 60(4) |
| C(36) | 2953(13) | 11351(9) | 3764(7) | 45(3) |
| P(2) | -1386(3) | 5586(2) | 1859(2) | 34(1) |
| C(41) | -474(11) | 4669(9) | 2141(7) | 41(2) |
| C(42) | 293(14) | 4326(11) | 1580(10) | 61(3) |
| C(43) | 1041(16) | 3671(12) | 1811(13) | 80(5) |

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|-----------|----------|----------|--------|
| C(44) | 1028(16) | 3326(13) | 2610(15) | 85(5) |
| C(45) | 330(20) | 3679(14) | 3161(12) | 90(5) |
| C(46) | -432(16) | 4361(11) | 2932(9) | 65(4) |
| C(51) | -2279(11) | 5015(9) | 756(6) | 39(2) |
| C(52) | -2564(18) | 3943(12) | 395(9) | 75(5) |
| C(53) | -3360(20) | 3516(14) | -425(10) | 93(6) |
| C(54) | -3929(17) | 4129(16) | -853(9) | 76(4) |
| C(55) | -3647(15) | 5227(15) | -519(9) | 73(4) |
| C(56) | -2832(13) | 5678(11) | 298(9) | 56(3) |
| C(61) | -2830(11) | 5308(9) | 2458(8) | 44(3) |
| C(62) | -3659(14) | 4218(10) | 2394(9) | 60(3) |
| C(63) | -4812(16) | 3989(13) | 2776(10) | 75(4) |
| C(64) | -5179(14) | 4813(13) | 3219(9) | 64(4) |
| C(65) | -4379(13) | 5892(12) | 3253(8) | 57(3) |
| C(66) | -3196(12) | 6134(10) | 2873(9) | 54(3) |
| C(88) | 7570(50) | 970(40) | 1189(15) | 56(12) |
| Cl(88) | 6320(20) | 690(20) | 387(16) | 114(7) |
| Cl(89) | 7535(17) | 1470(14) | 2186(11) | 77(4) |
| C(99) | 7620(40) | 3470(30) | 5199(18) | 97(13) |
| Cl(98) | 7167(14) | 4520(10) | 4904(5) | 115(4) |
| Cl(99) | 7129(9) | 2266(7) | 4392(5) | 79(2) |

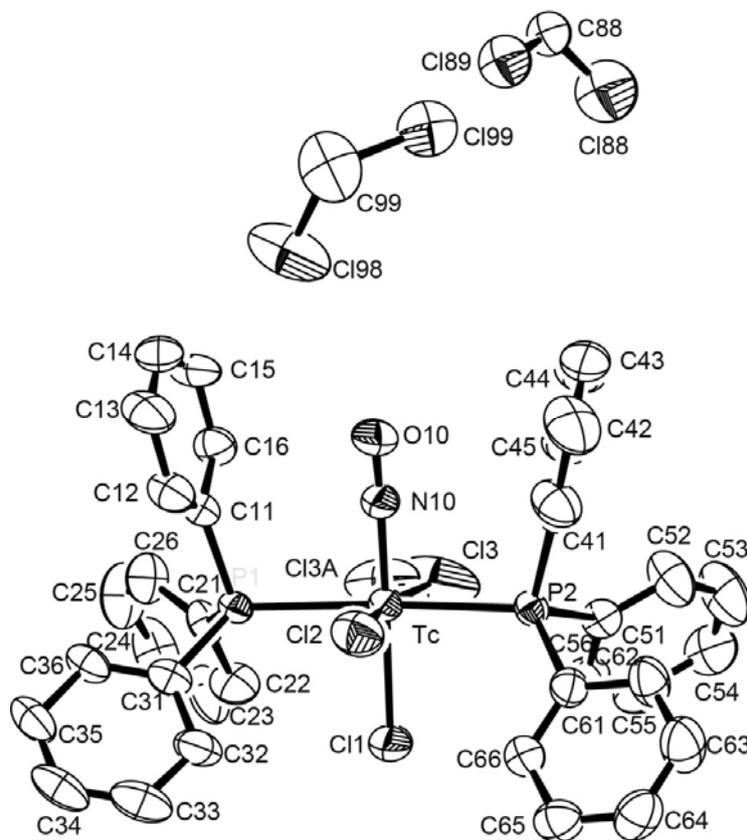


Abb. 7.3: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2] \cdot 3/4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

[Tc(NO)Cl₃(H₂L1-κN,P)]Tabelle 7.7: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)Cl₃(H₂L1-κN,P)]

| | | |
|---|---|---------------|
| Summenformel | C ₁₉ H ₁₈ N ₂ OPCl ₃ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 525.70 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Elementarzelle | a = 11.513(2) Å | α = 90° |
| | b = 10.617(3) Å | β = 93.76(1)° |
| | c = 17.562(3) Å | γ = 90° |
| Volumen | 2142.0(8) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.630 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 1.133 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1052 | |
| Kristallgröße | 0.180 x 0.133 x 0.100 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.42 - 26.00 | |
| Indizes | -14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 21 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 10167 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 4135 [R(int) = 0.1191] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 98.2 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 4135/ 0/ 244 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.936 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0656, wR ₂ = 0.1362 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.1261, wR ₂ = 0.1590 | |
| Restelektronendichte | 1.279 und -0.965 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})]$.

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| Tc | 2910(1) | 1828(1) | 72(1) | 43(1) |
| N(10) | 1423(6) | 1521(6) | -68(4) | 49(2) |
| O(10) | 425(5) | 1287(7) | -144(4) | 77(2) |
| Cl(2) | 3486(2) | 265(2) | -818(1) | 60(1) |
| Cl(3) | 3205(2) | 454(2) | 1121(1) | 55(1) |
| Cl(1) | 3017(2) | 3414(2) | -860(1) | 56(1) |
| N(1) | 4764(5) | 2204(7) | 261(4) | 50(2) |
| C(1) | 5165(6) | 3371(8) | 658(4) | 50(2) |
| P(1) | 2587(2) | 3416(2) | 1063(1) | 41(1) |
| C(21) | 2488(6) | 5047(7) | 744(4) | 41(2) |
| C(22) | 3167(7) | 5984(8) | 1093(5) | 48(2) |
| C(23) | 3038(8) | 7213(8) | 872(5) | 58(2) |
| C(24) | 2224(7) | 7526(9) | 279(5) | 55(2) |
| C(25) | 1546(7) | 6602(8) | -70(5) | 55(2) |
| C(26) | 1676(6) | 5360(8) | 153(4) | 49(2) |
| C(31) | 1288(6) | 3226(9) | 1591(4) | 48(2) |
| C(36) | 801(7) | 2055(9) | 1701(5) | 56(2) |
| C(35) | -169(8) | 1938(11) | 2129(5) | 68(3) |
| C(34) | -659(8) | 2957(11) | 2450(5) | 67(3) |
| C(33) | -181(8) | 4111(12) | 2335(6) | 76(3) |
| C(32) | 778(7) | 4277(10) | 1907(5) | 62(2) |
| C(11) | 4963(6) | 3307(9) | 1494(4) | 52(2) |
| C(16) | 3833(6) | 3347(8) | 1759(4) | 48(2) |
| C(15) | 3672(7) | 3271(10) | 2537(4) | 66(3) |
| C(14) | 4618(8) | 3170(13) | 3058(5) | 89(4) |
| C(13) | 5739(9) | 3159(14) | 2794(6) | 95(4) |
| C(12) | 5894(8) | 3232(11) | 2040(5) | 76(3) |

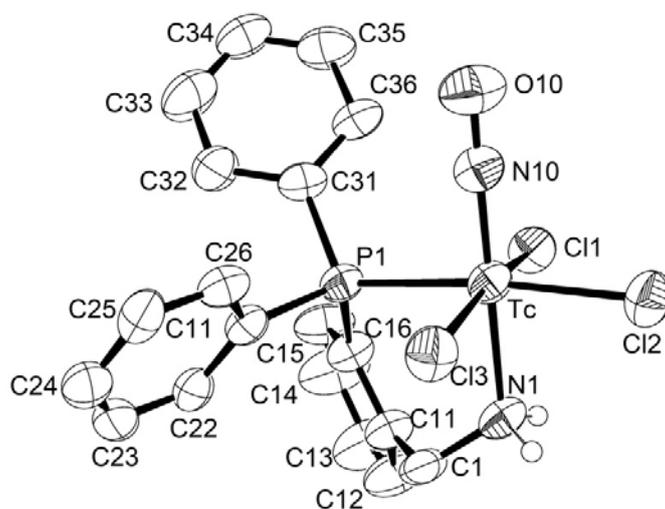


Abb. 7.4: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N,P})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur die an N1 gebundenen Wasserstoffatome dargestellt.

[Tc(NO)Cl₂(H₂L1-κN,P)(H₂L1-κN)] · 1/2MeOHTabelle 7.9: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)Cl₂(H₂L1-κN,P)(H₂L1-κN)] · 1/2MeOH

| | | |
|---|---|----------------|
| Summenformel | C _{38.50} H ₃₈ N ₃ O _{1.50} P ₂ Cl ₂ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 797.56 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 10.790(1) Å | α = 91.65(1)° |
| | b = 10.977(1) Å | β = 106.14(1)° |
| | c = 16.837(1) Å | γ = 97.46(1)° |
| Volumen | 1895.03(3) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.398 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.641 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 818 | |
| Kristallgröße | 0.1 x 0.08 x 0.02 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.37 - 28.97 | |
| Indizes | -14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 21 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 21374 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 10177 [R(int) = 0.0556] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 98.7 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 10177/ 0/ 444 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.786 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0432, wR ₂ = 0.0904 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.1014, wR ₂ = 0.1012 | |
| Restelektronendichte | 0.878 und -0.522 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

Tabelle 7.10: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})] \cdot 1/2\text{MeOH}$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| Tc(1) | 9139(1) | 9789(1) | 6669(1) | 34(1) |
| N(10) | 10009(3) | 9295(3) | 7604(2) | 46(1) |
| O(10) | 10605(3) | 8949(3) | 8233(2) | 76(1) |
| N(1) | 8030(3) | 10401(3) | 5482(2) | 40(1) |
| C(1) | 6621(3) | 9931(3) | 5174(2) | 42(1) |
| P(1) | 7449(1) | 8118(1) | 6511(1) | 31(1) |
| C(16) | 6678(3) | 7671(3) | 5416(2) | 37(1) |
| C(15) | 6354(4) | 6449(3) | 5113(2) | 45(1) |
| C(14) | 5699(5) | 6138(4) | 4283(3) | 61(1) |
| C(13) | 5359(5) | 7051(5) | 3754(3) | 67(1) |
| C(12) | 5689(4) | 8274(4) | 4044(2) | 53(1) |
| C(11) | 6333(3) | 8598(3) | 4872(2) | 40(1) |
| C(2) | 11621(4) | 11686(4) | 7369(3) | 68(1) |
| C(31) | 7965(3) | 6725(3) | 6990(2) | 35(1) |
| C(36) | 9225(3) | 6476(3) | 7074(2) | 44(1) |
| C(35) | 9647(4) | 5443(4) | 7463(3) | 54(1) |
| C(34) | 8828(4) | 4663(4) | 7782(3) | 53(1) |
| C(33) | 7579(4) | 4906(4) | 7702(3) | 57(1) |
| C(32) | 7153(4) | 5931(3) | 7310(3) | 48(1) |
| C(21) | 6039(3) | 8320(3) | 6882(2) | 33(1) |
| C(22) | 4757(3) | 7988(3) | 6400(2) | 37(1) |
| C(23) | 3730(4) | 8176(3) | 6713(3) | 46(1) |
| C(24) | 3975(4) | 8673(3) | 7513(3) | 52(1) |
| C(25) | 5248(4) | 8978(4) | 7999(3) | 52(1) |
| C(26) | 6270(4) | 8829(3) | 7681(2) | 43(1) |
| N(2) | 10572(3) | 11418(3) | 6635(2) | 48(1) |
| P(2) | 14066(1) | 11837(1) | 8803(1) | 48(1) |
| C(42) | 13629(3) | 13127(3) | 8150(2) | 41(1) |
| C(43) | 14377(3) | 14292(3) | 8288(2) | 43(1) |
| C(44) | 14019(4) | 15230(3) | 7783(3) | 50(1) |

7 Kristallographischer Anhang

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| C(45) | 12916(4) | 15026(4) | 7137(3) | 54(1) |
| C(46) | 12153(4) | 13869(4) | 6988(3) | 57(1) |
| C(41) | 12493(4) | 12918(3) | 7490(3) | 48(1) |
| C(61) | 13040(4) | 11963(4) | 9495(2) | 51(1) |
| C(62) | 12512(4) | 10865(5) | 9758(3) | 65(1) |
| C(63) | 11694(5) | 10894(6) | 10263(3) | 78(2) |
| C(64) | 11404(5) | 11980(7) | 10502(3) | 89(2) |
| C(65) | 11924(5) | 13086(6) | 10253(3) | 81(2) |
| C(66) | 12721(4) | 13068(4) | 9747(3) | 61(1) |
| C(51) | 15711(4) | 12413(4) | 9437(3) | 48(1) |
| C(56) | 16728(4) | 12276(4) | 9090(3) | 49(1) |
| C(55) | 18010(4) | 12684(4) | 9530(3) | 63(1) |
| C(54) | 18297(4) | 13201(5) | 10314(3) | 74(1) |
| C(53) | 17314(5) | 13313(6) | 10669(3) | 86(2) |
| C(52) | 16045(4) | 12928(5) | 10249(3) | 68(1) |
| Cl(1) | 10188(1) | 8697(1) | 5801(1) | 52(1) |
| Cl(2) | 8091(1) | 11265(1) | 7254(1) | 54(1) |
| O(70) | 8547(5) | 13125(4) | 5789(3) | 41(1) |
| C(70) | 8481(9) | 13981(6) | 5293(4) | 54(2) |

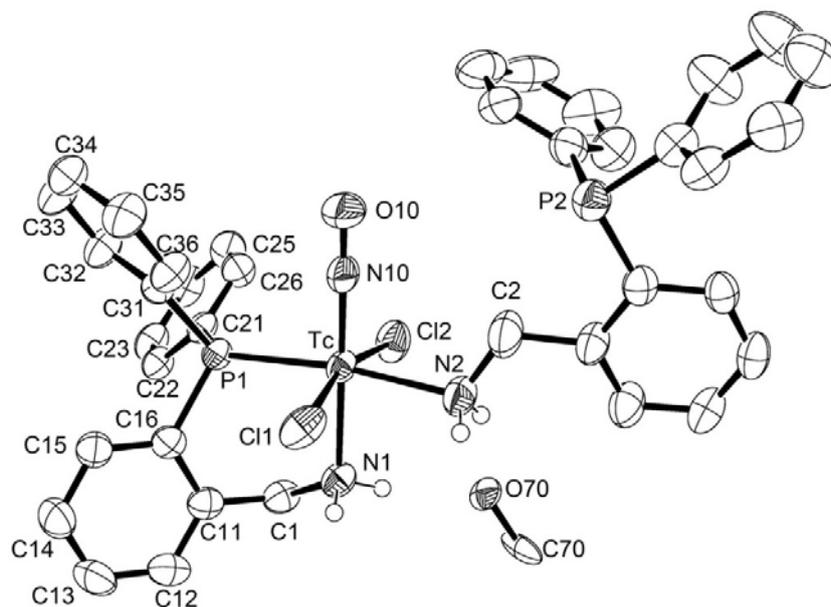


Abb. 7.5: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})] \cdot 1/2\text{MeOH}$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung der Darstellung wurden nur die Kohlenstoffatome eines Liganden beschriftet. Die Phenylringe des anderen Liganden wurden auf die gleiche Weise benannt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur die an N1 und N2 gebundenen Wasserstoffatome gezeigt.

(NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(H₂L1-κN)]Tabelle 7.11: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(H₂L1-κN)]

| | | |
|---|---|----------------|
| Summenformel | C ₃₅ H ₅₄ N ₃ OPCl ₄ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 803.58 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 10.632(1) Å | α = 103.09(1)° |
| | b = 10.784(1) Å | β = 90.78(1)° |
| | c = 20.510(2) Å | γ = 118.74(1) |
| Volumen | 1988.8(3) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.342 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.705 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 838 | |
| Kristallgröße | 0.33 x 0.20 x 0.09 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.30 - 29.33 | |
| Indizes | -14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -28 ≤ l ≤ 27 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 22015 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 10651 [R(int) = 0.0651] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 97.8 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 10651/ 0/ 406 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.678 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0407, wR ₂ = 0.0929 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0817, wR ₂ = 0.1099 | |
| Restelektronendichte | 0.638 und -1.045 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

Tabelle 7.12: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L1O-}\kappa\text{N})]$

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|----------|---------|-------|
| Tc | -1140(1) | 3685(1) | 1829(1) | 35(1) |
| N(10) | -2442(3) | 3851(3) | 1399(1) | 52(1) |
| O(10) | -3321(4) | 3985(4) | 1126(2) | 92(1) |
| Cl(1) | -1476(1) | 1527(1) | 1028(1) | 51(1) |
| Cl(2) | 799(1) | 5100(1) | 1296(1) | 56(1) |
| Cl(3) | -572(1) | 5805(1) | 2712(1) | 45(1) |
| Cl(4) | -2763(1) | 2196(1) | 2462(1) | 50(1) |
| N(1) | 496(2) | 3426(3) | 2365(1) | 40(1) |
| C(1) | 1733(3) | 4694(3) | 2842(2) | 39(1) |
| P(1) | 1523(1) | 3084(1) | 3964(1) | 40(1) |
| C(11) | 2991(3) | 4459(3) | 2986(1) | 36(1) |
| C(12) | 3054(3) | 3774(3) | 3487(2) | 37(1) |
| C(13) | 4295(3) | 3668(3) | 3599(2) | 44(1) |
| C(14) | 5435(3) | 4211(4) | 3235(2) | 50(1) |
| C(15) | 5357(3) | 4866(4) | 2743(2) | 50(1) |
| C(16) | 4145(3) | 4994(3) | 2623(2) | 44(1) |
| C(21) | 2030(3) | 4698(3) | 4670(1) | 36(1) |
| C(22) | 1223(4) | 4515(4) | 5204(2) | 50(1) |
| C(23) | 1498(4) | 5691(4) | 5735(2) | 54(1) |
| C(24) | 2570(4) | 7079(4) | 5740(2) | 54(1) |
| C(25) | 3386(4) | 7282(4) | 5220(2) | 53(1) |
| C(26) | 3118(4) | 6090(3) | 4687(2) | 44(1) |
| C(31) | 1823(4) | 1900(4) | 4385(2) | 49(1) |
| C(32) | 1007(5) | 395(4) | 4091(2) | 62(1) |
| C(33) | 1117(6) | -581(5) | 4390(3) | 85(2) |
| C(34) | 2027(6) | -63(6) | 4990(3) | 90(2) |
| C(35) | 2822(5) | 1412(6) | 5291(3) | 83(2) |
| C(36) | 2741(4) | 2400(4) | 4986(2) | 64(1) |
| N(100) | 2372(2) | -255(2) | 1593(1) | 35(1) |
| C(111) | 2791(3) | -1184(3) | 1071(2) | 39(1) |

7 Kristallographischer Anhang

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|----------|---------|--------|
| C(112) | 4375(4) | -490(4) | 976(2) | 51(1) |
| C(113) | 4654(4) | -1588(4) | 488(2) | 62(1) |
| C(114) | 4587(6) | -2784(6) | 768(3) | 101(2) |
| C(101) | 2735(3) | 1173(3) | 1430(2) | 39(1) |
| C(102) | 2005(3) | 1072(3) | 766(2) | 42(1) |
| C(103) | 2619(4) | 2593(4) | 657(2) | 49(1) |
| C(104) | 1904(4) | 2576(4) | 11(2) | 60(1) |
| C(121) | 3222(3) | 197(3) | 2287(1) | 37(1) |
| C(122) | 3136(3) | -1018(3) | 2572(2) | 44(1) |
| C(123) | 4039(4) | -311(4) | 3269(2) | 50(1) |
| C(124) | 4069(5) | -1395(4) | 3608(2) | 63(1) |
| C(131) | 754(3) | -1196(3) | 1600(2) | 39(1) |
| C(132) | 53(4) | -517(4) | 2065(2) | 58(1) |
| C(133) | -1516(4) | -1587(4) | 2060(2) | 59(1) |
| C(134) | -2310(5) | -1044(6) | 2524(3) | 92(2) |

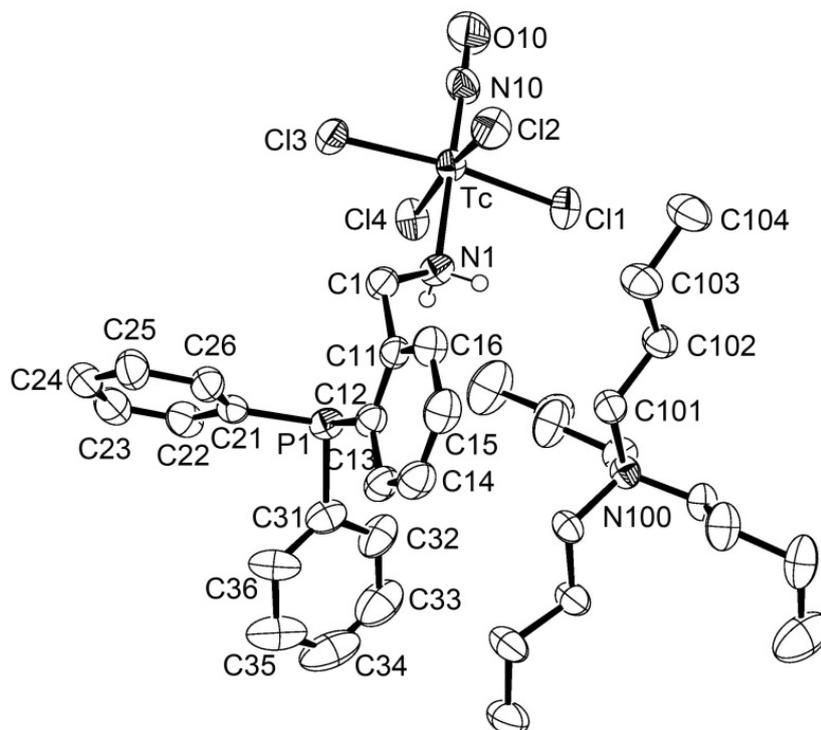


Abb. 7.6: Ellipsoiddarstellung von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Es wurden zur Vereinfachung der Darstellung nur eine Kohlenstoffkette des NBu_4 -Kations beschriftet. Die anderen Ketten wurden analog benannt. Es wurden zur besseren Übersichtlichkeit nur die Wasserstoffatome an N1 dargestellt.

[Tc(NO)Cl(H₂L1-κN,P)₂]Cl · 4 MeOHTabelle 7.13: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)Cl(H₂L1-κN,P)₂]Cl · 4 MeOH

| | | |
|---|---|----------------|
| Summenformel | C ₄₂ H ₅₂ N ₃ O ₅ P ₂ Cl ₂ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 909.71 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Elementarzelle | a = 13.859(1) Å | α = 90° |
| | b = 24.006(1) Å | β = 112.84(1)° |
| | c = 14.115(1) Å | γ = 90° |
| Volumen | 4327.8 Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.396 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.576 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1888 | |
| Kristallgröße | 0.2 x 0.18 x 0.17 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.37 - 29.54 | |
| Indizes | -17 ≤ h ≤ 17, -30 ≤ k ≤ 30, -18 ≤ l ≤ 17 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 27672 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 9418 [R(int) = 0.0599] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.7 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 9418/ 0/ 504 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.963 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0316, wR ₂ = 0.0771 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0436, wR ₂ = 0.0808 | |
| Restelektronendichte | 0.696 und -0.808 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

Tabelle 7.14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N},\text{P})_2]\text{Cl} \cdot 4 \text{ MeOH}$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| Tc | 9203(1) | 4243(1) | 7591(1) | 21(1) |
| N(10) | 9870(1) | 4654(1) | 7026(1) | 27(1) |
| O(10) | 10366(2) | 4910(1) | 6657(2) | 48(1) |
| Cl(1) | 10760(1) | 4032(1) | 9133(1) | 31(1) |
| P(2) | 7483(1) | 4547(1) | 6435(1) | 22(1) |
| P(1) | 9489(1) | 3428(1) | 6717(1) | 22(1) |
| N(2) | 9121(1) | 4898(1) | 8638(1) | 26(1) |
| N(1) | 8479(2) | 3682(1) | 8381(1) | 26(1) |
| C(2) | 8333(2) | 5354(1) | 8301(2) | 30(1) |
| C(1) | 8808(2) | 3081(1) | 8491(2) | 31(1) |
| C(41) | 7247(2) | 5129(1) | 8047(2) | 28(1) |
| C(46) | 6706(2) | 5289(1) | 8654(2) | 39(1) |
| C(45) | 5709(2) | 5095(1) | 8455(2) | 45(1) |
| C(44) | 5225(2) | 4744(1) | 7637(2) | 41(1) |
| C(43) | 5748(2) | 4580(1) | 7017(2) | 32(1) |
| C(42) | 6756(2) | 4765(1) | 7216(2) | 25(1) |
| C(51) | 6549(2) | 4091(1) | 5471(2) | 26(1) |
| C(52) | 6341(2) | 3563(1) | 5775(2) | 34(1) |
| C(53) | 5640(2) | 3205(1) | 5066(2) | 42(1) |
| C(54) | 5160(2) | 3368(1) | 4056(2) | 46(1) |
| C(55) | 5351(2) | 3883(1) | 3743(2) | 46(1) |
| C(56) | 6047(2) | 4246(1) | 4451(2) | 35(1) |
| C(61) | 7467(2) | 5170(1) | 5680(2) | 25(1) |
| C(62) | 8081(2) | 5191(1) | 5101(2) | 31(1) |
| C(64) | 7343(2) | 6074(1) | 4403(2) | 42(1) |
| C(63) | 8017(2) | 5639(1) | 4462(2) | 39(1) |
| C(66) | 6796(2) | 5613(1) | 5613(2) | 33(1) |
| C(65) | 6741(2) | 6063(1) | 4979(2) | 41(1) |
| C(11) | 8326(2) | 2756(1) | 7502(2) | 28(1) |
| C(12) | 7615(2) | 2329(1) | 7429(2) | 38(1) |

7 Kristallographischer Anhang

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|---------|----------|--------|
| C(13) | 7194(2) | 2004(1) | 6550(2) | 45(1) |
| C(14) | 7470(2) | 2100(1) | 5727(2) | 43(1) |
| C(15) | 8172(2) | 2526(1) | 5782(2) | 36(1) |
| C(16) | 8600(2) | 2857(1) | 6659(2) | 27(1) |
| C(21) | 10788(2) | 3120(1) | 7349(2) | 28(1) |
| C(26) | 11665(2) | 3463(1) | 7627(2) | 32(1) |
| C(25) | 12660(2) | 3242(1) | 8032(2) | 41(1) |
| C(24) | 12792(2) | 2670(1) | 8177(2) | 47(1) |
| C(22) | 10935(2) | 2548(1) | 7505(2) | 37(1) |
| C(23) | 11939(2) | 2330(1) | 7922(2) | 48(1) |
| C(31) | 9435(2) | 3500(1) | 5402(2) | 26(1) |
| C(36) | 8626(2) | 3804(1) | 4688(2) | 34(1) |
| C(32) | 10189(2) | 3270(1) | 5096(2) | 38(1) |
| C(33) | 10140(2) | 3361(1) | 4105(2) | 48(1) |
| C(35) | 8593(2) | 3893(1) | 3702(2) | 44(1) |
| C(34) | 9350(2) | 3679(1) | 3415(2) | 47(1) |
| C(70) | 5302(4) | 3507(2) | 10416(3) | 95(1) |
| O(70) | 5486(2) | 3886(1) | 9747(2) | 80(1) |
| C(71) | 7059(3) | 5099(2) | 1407(3) | 70(1) |
| O(71) | 6982(2) | 4533(1) | 1118(2) | 81(1) |
| C(72) | 5422(3) | 3106(2) | 7782(3) | 69(1) |
| O(72) | 6354(2) | 3376(1) | 8398(2) | 67(1) |
| C(73) | 8262(5) | 2749(2) | 10897(4) | 117(2) |
| O(73) | 9312(4) | 2916(1) | 11017(3) | 122(1) |
| Cl(2) | 1070(1) | 5787(1) | 9321(1) | 43(1) |

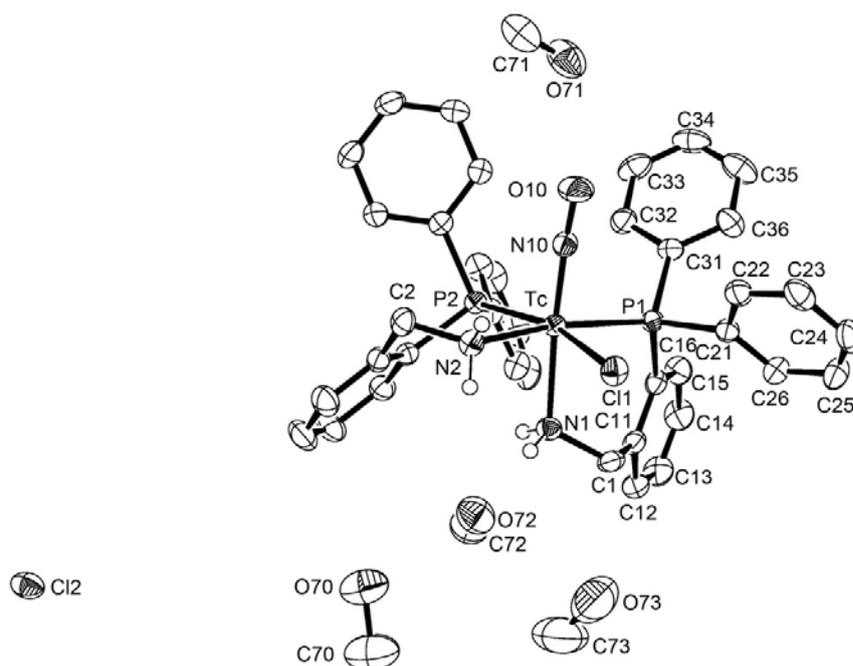


Abb. 7.7: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{L1-}\kappa\text{N,P})_2]\text{Cl} \cdot 4 \text{ MeOH}$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung der Darstellung wurden nur die Kohlenstoffatome eines Liganden beschriftet. Die Phenylringe des anderen Liganden wurden auf die gleiche Weise benannt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur die an N1 und N2 gebundenen Wasserstoffatome dargestellt.

(NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(OH₂L1-κN)]Tabelle 7.15: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von (NBu₄)[Tc(NO)Cl₄(OH₂L1-κN)]

| | | |
|---|---|----------------|
| Summenformel | C ₃₅ H ₅₄ N ₃ O ₂ PCl ₄ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 819.58 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 10.632(1) Å | α = 103.39(1)° |
| | b = 10.819(1) Å | β = 90.56(1)° |
| | c = 20.488(1) Å | γ = 118.95(1) |
| Volumen | 1985.5(3) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.371 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.705 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 854 | |
| Kristallgröße | 0.58 x 0.18 x 0.13 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 4.66 - 29.25 | |
| Indizes | -14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -28 ≤ l ≤ 28 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 22041 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 10604 [R(int) = 0.0399] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 98.2 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 10604/ 0/ 418 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.987 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0356, wR ₂ = 0.0891 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0481, wR ₂ = 0.0934 | |
| Restelektronendichte | 0.565 und -0.902 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

Tabelle 7.16: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH}_2\text{L1-}\kappa\text{N})]$

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|----------|---------|-------|
| Tc | 1101(1) | 1313(1) | 8144(1) | 32(1) |
| N(10) | 2382(2) | 1125(2) | 8589(1) | 51(1) |
| O(10) | 3234(3) | 982(3) | 8862(1) | 88(1) |
| Cl(1) | 2793(1) | 2804(1) | 7533(1) | 44(1) |
| Cl(2) | 535(1) | -810(1) | 7252(1) | 41(1) |
| Cl(3) | -875(1) | -107(1) | 8667(1) | 49(1) |
| Cl(4) | 1446(1) | 3465(1) | 8954(1) | 47(1) |
| N(1) | -505(2) | 1589(2) | 7596(1) | 33(1) |
| C(1) | -1787(2) | 287(2) | 7148(1) | 35(1) |
| C(11) | -3042(2) | 534(2) | 7008(1) | 33(1) |
| C(16) | -4192(2) | 10(2) | 7383(1) | 40(1) |
| C(15) | -5425(2) | 118(3) | 7264(1) | 47(1) |
| C(14) | -5521(2) | 754(3) | 6771(1) | 46(1) |
| C(13) | -4397(2) | 1293(2) | 6400(1) | 39(1) |
| C(12) | -3144(2) | 1197(2) | 6511(1) | 33(1) |
| P(1) | -1704(1) | 1862(1) | 5996(1) | 33(1) |
| O(1) | -236(2) | 2606(2) | 6401(1) | 40(1) |
| C(31) | -1910(2) | 3085(2) | 5595(1) | 42(1) |
| C(36) | -2795(3) | 2603(3) | 4982(2) | 57(1) |
| C(35) | -2814(3) | 3618(4) | 4677(2) | 72(1) |
| C(34) | -1969(4) | 5101(4) | 4989(2) | 76(1) |
| C(33) | -1097(4) | 5589(3) | 5597(2) | 68(1) |
| C(32) | -1062(3) | 4584(3) | 5900(1) | 53(1) |
| C(21) | -2089(2) | 282(2) | 5313(1) | 34(1) |
| C(26) | -3159(2) | -1127(2) | 5295(1) | 41(1) |
| C(25) | -3358(3) | -2310(3) | 4769(1) | 49(1) |
| C(24) | -2500(3) | -2091(3) | 4262(1) | 47(1) |
| C(23) | -1455(3) | -693(3) | 4268(1) | 47(1) |
| C(22) | -1241(2) | 492(3) | 4788(1) | 43(1) |
| N(100) | 7639(2) | 5274(2) | 8406(1) | 34(1) |

7 Kristallographischer Anhang

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|---------|---------|-------|
| C(101) | 6791(2) | 4819(2) | 7711(1) | 36(1) |
| C(131) | 9259(2) | 6231(2) | 8405(1) | 37(1) |
| C(111) | 7276(2) | 3846(2) | 8566(1) | 37(1) |
| C(121) | 7212(2) | 6197(2) | 8933(1) | 36(1) |
| C(103) | 5961(3) | 5312(2) | 6729(1) | 44(1) |
| C(112) | 8008(2) | 3959(2) | 9234(1) | 41(1) |
| C(102) | 6855(2) | 6020(2) | 7431(1) | 41(1) |
| C(113) | 7388(3) | 2430(3) | 9335(1) | 45(1) |
| C(122) | 5619(2) | 5488(3) | 9020(1) | 50(1) |
| C(132) | 9983(3) | 5546(3) | 7943(1) | 53(1) |
| C(114) | 8094(3) | 2439(3) | 9983(1) | 55(1) |
| C(104) | 5939(3) | 6397(3) | 6389(1) | 59(1) |
| C(133) | 11539(3) | 6640(3) | 7941(1) | 53(1) |
| C(123) | 5329(3) | 6571(3) | 9524(1) | 58(1) |
| C(124) | 5422(4) | 7800(4) | 9258(2) | 96(1) |
| C(134) | 12361(3) | 6083(4) | 7496(2) | 83(1) |

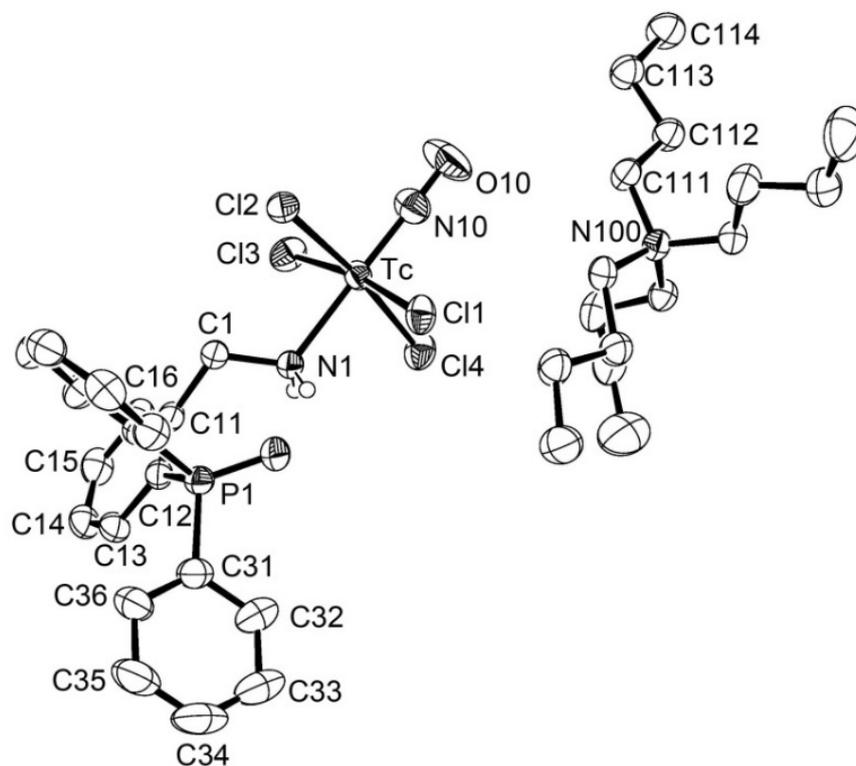


Abb. 7.8: Ellipsoiddarstellung von $(\text{NBu}_4)[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{OH}_2\text{L1}-\kappa\text{N})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung der Darstellung wurde nur eine Kohlenstoffkette des NBu_4 -Kations beschriftet. Die anderen Ketten wurden analog beschriftet. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur die an N1 gebundenen Wasserstoffatome dargestellt.

***cis-NO,Cl,trans-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-N,P)₂]Cl · ½ MeOH · ½ H₂O**Tabelle 7.17: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von *cis-NO,Cl,trans-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-N,P)₂]Cl · 1/2 MeOH · 1/2 H₂O

| | | |
|---|--|----------------|
| Summenformel | C _{36.50} H ₃₄ Cl ₂ N ₃ O ₂ P ₂ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 777.50 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 9.640(1) Å | α = 96.58(1)° |
| | b = 11.094(1) Å | β = 96.61(1)° |
| | c = 18.185(2) Å | γ = 104.18(1)° |
| Volumen | 1852.3(3) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.394 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.654 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 794 | |
| Kristallgröße | 0.19 x 0.17 x 0.07 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 4.897 - 25.998 | |
| Indizes | -11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 15469 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 7101 [R(int) = 0.0522] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 97.5 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 7101/ 5/ 423 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.149 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0724, wR ₂ = 0.1515 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0985, wR ₂ = 0.1735 | |
| Restelektronendichte | 1.662 und -3.269 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

Tabelle 7.18: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von *cis-NO,Cl,trans-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2- κ -N,P)₂]Cl · 1/2 MeOH · 1/2 H₂O

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|-----------|----------|----------|-------|
| Tc(1) | 8704(1) | 6588(1) | 7130(1) | 32(1) |
| N(1) | 11054(5) | 6807(5) | 7432(3) | 41(1) |
| P(1) | 8820(2) | 5766(1) | 8301(1) | 34(1) |
| C(11) | 11483(7) | 5915(6) | 7888(3) | 40(1) |
| C(12) | 10511(7) | 5310(6) | 8324(3) | 40(1) |
| C(13) | 10891(8) | 4433(7) | 8751(4) | 49(2) |
| C(14) | 12242(9) | 4208(8) | 8735(5) | 62(2) |
| C(15) | 12825(8) | 5687(7) | 7893(4) | 51(2) |
| C(16) | 13193(9) | 4830(8) | 8322(5) | 63(2) |
| C(21) | 9086(7) | 6909(6) | 9147(3) | 40(1) |
| C(26) | 10425(8) | 7390(6) | 9579(4) | 51(2) |
| C(25) | 10584(10) | 8294(7) | 10211(4) | 64(2) |
| C(24) | 9427(11) | 8712(7) | 10388(4) | 68(2) |
| C(23) | 8098(10) | 8229(7) | 9953(4) | 63(2) |
| C(22) | 7921(8) | 7338(6) | 9331(4) | 51(2) |
| C(31) | 7436(6) | 4422(5) | 8476(3) | 38(1) |
| C(36) | 7258(8) | 4210(7) | 9198(4) | 55(2) |
| C(35) | 6200(9) | 3166(8) | 9312(5) | 65(2) |
| C(34) | 5326(9) | 2375(7) | 8716(5) | 62(2) |
| C(33) | 5483(8) | 2589(6) | 7998(5) | 58(2) |
| C(32) | 6539(7) | 3623(6) | 7867(4) | 44(1) |
| N(2) | 9031(8) | 8535(6) | 7665(3) | 62(1) |
| P(2) | 9122(2) | 7674(1) | 6078(1) | 35(1) |
| C(41) | 8772(7) | 9160(5) | 6399(4) | 40(1) |
| C(42) | 8825(7) | 9448(6) | 7174(4) | 44(1) |
| C(43) | 8656(10) | 10613(7) | 7470(5) | 68(2) |
| C(44) | 8421(12) | 11440(8) | 7003(6) | 78(3) |
| C(45) | 8296(10) | 11141(7) | 6243(5) | 67(2) |
| C(46) | 8491(8) | 10012(6) | 5933(4) | 53(2) |
| C(51) | 10990(7) | 8033(6) | 5911(3) | 41(1) |

7 Kristallographischer Anhang

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|-----------|----------|----------|-------|
| C(52) | 11573(8) | 7035(8) | 5673(4) | 56(2) |
| C(53) | 12985(10) | 7250(9) | 5575(5) | 71(2) |
| C(54) | 13884(10) | 8459(11) | 5741(6) | 87(3) |
| C(55) | 13368(9) | 9448(10) | 5973(6) | 81(3) |
| C(56) | 11908(8) | 9237(7) | 6067(4) | 56(2) |
| Cl(1) | 8656(2) | 4586(2) | 6423(1) | 67(1) |
| N(10) | 6860(9) | 6450(6) | 7003(4) | 62(1) |
| O(10) | 5856(7) | 6401(5) | 6969(3) | 62(1) |
| C(61) | 8071(7) | 7143(6) | 5149(3) | 41(1) |
| C(66) | 6592(8) | 6694(9) | 5078(4) | 68(2) |
| C(62) | 8712(10) | 7220(10) | 4510(4) | 81(3) |
| C(64) | 6392(9) | 6424(8) | 3755(4) | 66(2) |
| C(65) | 5762(9) | 6329(10) | 4377(5) | 78(3) |
| C(63) | 7852(11) | 6837(11) | 3812(5) | 92(3) |
| O(70) | 6313(15) | 8849(13) | 8246(7) | 83(4) |
| C(70) | 5440(20) | 9030(17) | 7664(15) | 93(7) |
| Cl(2) | 12286(3) | 9561(2) | 8294(2) | 91(1) |
| O(90) | 4660(12) | 8988(10) | 9382(6) | 66(3) |

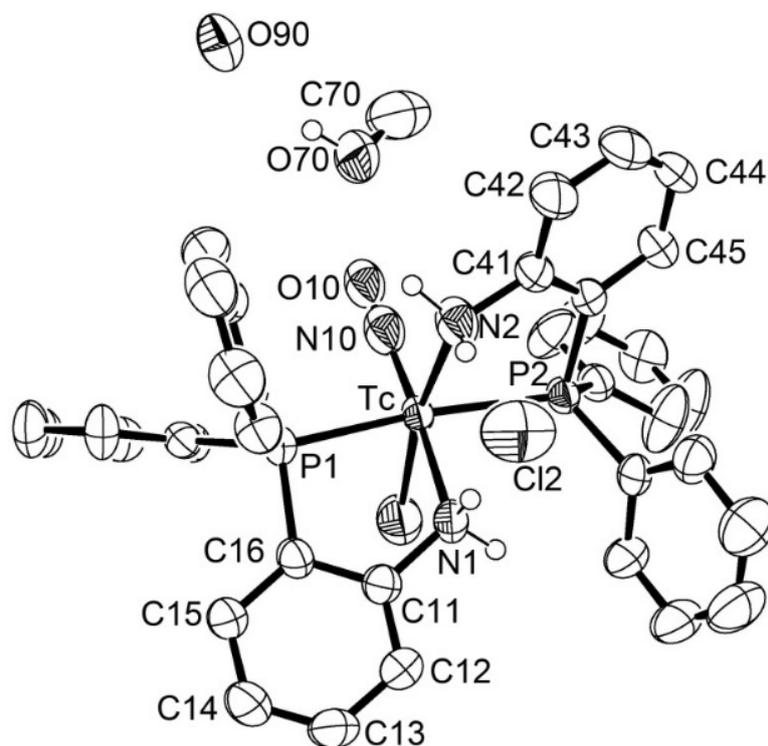


Abb. 7.9: Ellipsoiddarstellung von *cis-NO,Cl,trans-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L₂-κ-*N,P*)₂]Cl · 1/2 MeOH · 1/2 H₂O. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung der Darstellung wurde je Ligand nur ein Phenylringen beschriftet. Alle übrigen Phenylringe wurden auf die gleiche Weise benannt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der Phenylringe nicht dargestellt.

***trans-NO,Cl,cis-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-N,P)₂]₂[TcCl₆]**Tabelle 7.19: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von *trans-NO,Cl,cis-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-N,P)₂]₂[TcCl₆]

| | | |
|---|--|----------------|
| Summenformel | C ₇₂ H ₆₄ Cl ₈ N ₆ O ₂ P ₄ Tc ₃ | |
| Molmasse (g/mol) | 1749.50 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71069 Å | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 10.916(1) Å | α = 97.22(1)° |
| | b = 12.222(1) Å | β = 110.59(1)° |
| | c = 16.382(1) Å | γ = 93.10(1)° |
| Volumen | 2018.4(3) Å ³ | |
| Z | 1 | |
| Berechnete Dichte | 1.439 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.933 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 916 | |
| Kristallgröße | 0.45 x 0.28 x 0.06 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.36 - 29.63 | |
| Indizes | -13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 17 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 15885 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 7294 [R(int) = 0.0459] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 96.9 % | |
| Absorptionskorrektur | Integration | |
| T _{min} , T _{max} | 0.644, 0.930 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 7294/ 2/ 401 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.091 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0584, wR ₂ = 0.1530 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0713, wR ₂ = 0.1600 | |
| Größte Restelektronendichte | 1.877 und -3.067 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

Tabelle 7.20: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von *trans-NO,Cl,cis-P,P*-[Tc(NO)Cl(Z-H₂L2- κ -N,P)₂]₂[TcCl₆]

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|-----------|----------|----------|--------|
| Tc(1) | 7677(1) | 7438(1) | 7084(1) | 39(1) |
| N(2) | 8564(11) | 6870(7) | 5864(6) | 73(1) |
| P(2) | 7738(2) | 5410(2) | 6906(1) | 43(1) |
| C(41) | 8401(7) | 5601(7) | 5353(5) | 44(2) |
| C(42) | 8606(9) | 5214(9) | 4474(6) | 55(2) |
| C(43) | 8458(10) | 3993(10) | 4004(6) | 66(3) |
| C(44) | 8144(10) | 3199(9) | 4405(7) | 67(3) |
| C(45) | 7935(9) | 3596(8) | 5273(7) | 60(2) |
| C(46) | 8054(8) | 4807(7) | 5767(6) | 47(2) |
| C(51) | 8926(7) | 5089(7) | 7570(6) | 46(2) |
| C(52) | 9598(9) | 4138(9) | 7224(7) | 58(2) |
| C(53) | 10438(9) | 3896(11) | 7777(8) | 68(3) |
| C(54) | 10632(10) | 4569(11) | 8649(8) | 69(3) |
| C(55) | 9975(9) | 5495(10) | 9004(7) | 66(3) |
| C(56) | 9111(8) | 5733(8) | 8456(6) | 53(2) |
| C(61) | 6365(8) | 4434(8) | 6935(6) | 53(2) |
| C(62) | 5351(10) | 4176(10) | 6304(9) | 78(3) |
| C(63) | 4274(11) | 3500(12) | 6360(11) | 95(5) |
| C(64) | 4197(15) | 2957(19) | 6970(13) | 129(5) |
| C(65) | 5174(15) | 3246(19) | 7582(13) | 129(5) |
| C(66) | 6263(13) | 3942(17) | 7564(11) | 111(6) |
| N(1) | 7768(11) | 9237(7) | 7053(6) | 73(1) |
| P(1) | 6838(2) | 8374(2) | 8431(1) | 40(1) |
| C(11) | 7656(8) | 10202(7) | 7871(5) | 43(2) |
| C(12) | 8026(9) | 11359(8) | 7944(6) | 53(2) |
| C(13) | 7874(10) | 12269(8) | 8716(6) | 58(2) |
| C(14) | 7374(10) | 12007(9) | 9395(7) | 61(2) |
| C(15) | 7031(10) | 10850(8) | 9322(6) | 56(2) |
| C(16) | 7173(8) | 9925(7) | 8557(5) | 45(2) |
| C(21) | 7400(8) | 8417(8) | 9520(6) | 47(2) |

7 Kristallographischer Anhang

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| C(22) | 8652(10) | 8716(10) | 9805(7) | 64(2) |
| C(23) | 9097(11) | 8785(10) | 10630(7) | 69(3) |
| C(24) | 8301(14) | 8588(10) | 11191(7) | 80(4) |
| C(25) | 7061(14) | 8320(13) | 10931(8) | 88(4) |
| C(26) | 6573(10) | 8196(11) | 10088(7) | 69(3) |
| C(31) | 5162(7) | 7981(8) | 8368(5) | 45(2) |
| C(32) | 4346(8) | 8781(9) | 8426(6) | 56(2) |
| C(33) | 3072(9) | 8388(11) | 8357(7) | 68(3) |
| C(34) | 2631(8) | 7245(11) | 8252(7) | 66(3) |
| C(35) | 3422(9) | 6464(10) | 8179(7) | 63(2) |
| C(36) | 4702(9) | 6829(9) | 8236(7) | 60(2) |
| N(10) | 6252(10) | 7040(8) | 6478(6) | 73(1) |
| Cl(1) | 9729(2) | 8063(2) | 7784(2) | 63(1) |
| Tc(2) | 0 | 0 | 5000 | 39(1) |
| Cl(4) | -1693(3) | 864(3) | 5617(2) | 71(1) |
| Cl(2) | 1292(3) | 1838(2) | 5604(2) | 74(1) |
| Cl(3) | -505(2) | 371(2) | 3714(1) | 54(1) |
| O(10) | 5384(9) | 6800(6) | 6151(5) | 73(1) |

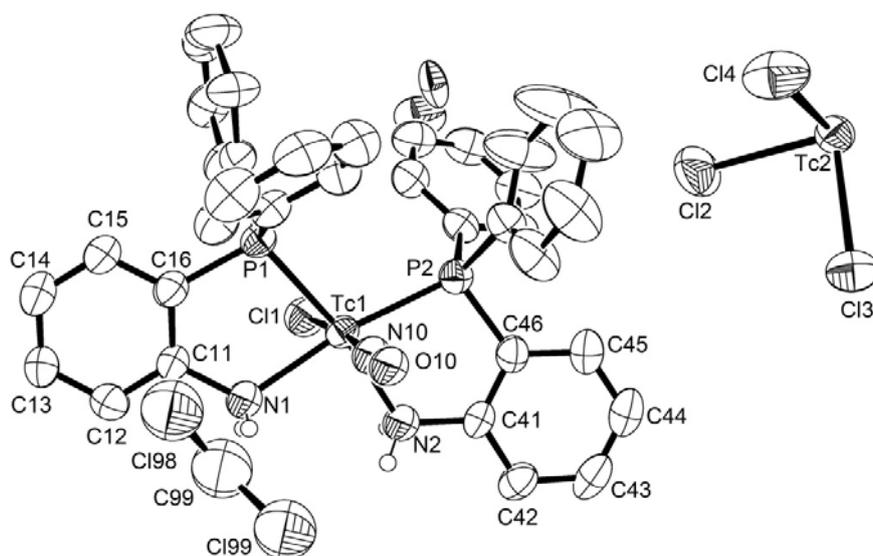


Abb. 7.10: Ellipsoiddarstellung *trans-NO,Cl,cis-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L₂-κ-*N,P*)₂]₂[TcCl₆]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung der Darstellung wurde je Ligand nur ein Phenylring beschriftet. Alle übrigen Phenylringe wurden auf die gleiche Weise benannt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der Phenylringe nicht dargestellt.

trans-NO,Cl,trans-P,P-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-N,P)₂]PF₆ · 4 DMSOTabelle 7.21: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von *trans-NO,Cl,trans-P,P-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-N,P)₂]PF₆ · 4 DMSO*

| | | |
|---|---|---------------|
| Summenformel | C ₄₄ H ₅₆ N ₃ O ₅ P ₃ S ₄ ClF ₆ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 1175.51 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | |
| Elementarzelle | a = 9.438(1) Å | α = 90° |
| | b = 15.252(1) Å | β = 98.18(1)° |
| | c = 18.361(2) Å | γ = 90° |
| Volumen | 2616.1(4) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.492 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.644 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1208 | |
| Kristallgröße | 0.480 x 0.250 x 0.070 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.343 - 25.997 | |
| Indizes | -11 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 15779 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 5131 [R(int) = 0.0916] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.7 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 5131/ 0/ 311 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.736 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0440, wR ₂ = 0.0620 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.1155, wR ₂ = 0.0751 | |
| Restelektronendichte | 0.708 und -0.433 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

Tabelle 7.22: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von *trans-NO,Cl,trans-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2- κ -N,P)₂]PF₆ · 4 DMSO

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| Tc(1) | 5000 | 5000 | 5000 | 26(1) |
| N(10) | 3102(9) | 4911(14) | 4903(7) | 34(1) |
| O(10) | 1828(6) | 4805(7) | 4857(4) | 34(1) |
| Cl(1) | 2537(2) | 4863(2) | 4866(1) | 34(1) |
| N(1) | 5298(3) | 4002(2) | 5865(2) | 29(1) |
| P(1) | 5036(1) | 5898(1) | 6096(1) | 28(1) |
| C(11) | 5931(4) | 6953(3) | 6238(2) | 33(1) |
| C(12) | 5666(5) | 7511(3) | 6804(2) | 49(1) |
| C(13) | 6409(6) | 8305(3) | 6917(3) | 59(2) |
| C(14) | 7389(6) | 8535(3) | 6469(3) | 58(1) |
| C(15) | 7640(5) | 8008(3) | 5905(3) | 50(1) |
| C(16) | 6926(5) | 7207(3) | 5791(2) | 40(1) |
| C(21) | 6058(4) | 4291(3) | 6579(2) | 31(1) |
| C(22) | 6819(4) | 3690(3) | 7051(2) | 39(1) |
| C(23) | 7553(5) | 3969(3) | 7718(2) | 52(1) |
| C(24) | 7523(5) | 4839(4) | 7914(2) | 54(1) |
| C(25) | 6772(5) | 5443(3) | 7453(2) | 46(1) |
| C(26) | 6024(4) | 5176(3) | 6768(2) | 28(1) |
| C(31) | 3316(4) | 6086(3) | 6416(2) | 32(1) |
| C(32) | 2982(5) | 5774(3) | 7076(2) | 46(1) |
| C(33) | 1649(5) | 5933(4) | 7284(3) | 62(2) |
| C(34) | 646(6) | 6398(4) | 6825(3) | 67(2) |
| C(35) | 974(5) | 6715(4) | 6178(3) | 64(2) |
| C(36) | 2309(5) | 6571(3) | 5964(2) | 50(1) |
| P(2) | 10000 | 5000 | 10000 | 46(1) |
| F(3) | 10491(3) | 5191(2) | 9228(1) | 80(1) |
| F(2) | 8462(3) | 5408(2) | 9715(2) | 64(1) |
| F(1) | 9452(3) | 4061(2) | 9719(2) | 79(1) |
| S(2) | 3419(2) | 6483(1) | 9316(1) | 61(1) |
| O(4) | 7215(3) | 6793(3) | 3802(2) | 65(1) |
| C(60) | 9405(6) | 7738(4) | 3576(3) | 80(2) |

7 Kristallographischer Anhang

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|---------|---------|----------|-------|
| C(61) | 9648(6) | 6019(4) | 3735(4) | 92(2) |
| S(3) | 8763(2) | 6897(1) | 4095(1) | 58(1) |
| O(5) | 3085(4) | 7436(2) | 9372(2) | 63(1) |
| C(62) | 3934(6) | 6128(4) | 10236(3) | 72(2) |
| C(63) | 5139(6) | 6439(4) | 9025(3) | 85(2) |

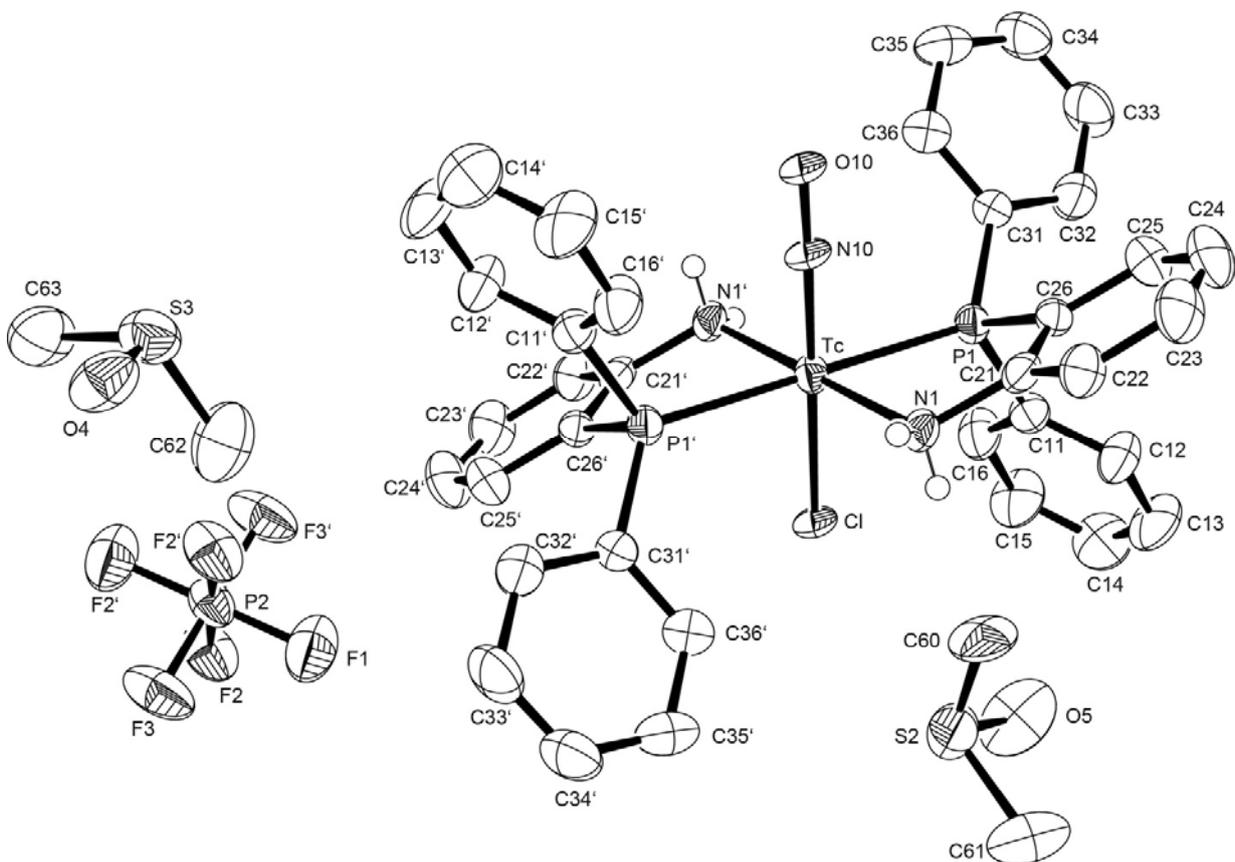


Abb. 7.11: Ellipsoiddarstellung von *trans-NO,Cl,trans-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L₂-κ-*N,P*)₂]PF₆ · 4 DMSO. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[TcCl₂(PPhMe₂)₂(L^{Ph})] · MeCN

Tabelle 7.23: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von

[TcCl₂(PPhMe₂)₂(L^{Ph})] · MeCN

| | | |
|---|---|---------------------------|
| Summenformel | C ₇₆ H ₇₈ N ₈ P ₄ Cl ₄ Tc ₂ | |
| Molmasse (g/mol) | 1565.14 | |
| Messtemperatur | 100(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 10.165(1) Å | $\alpha = 98.18(1)^\circ$ |
| | b = 17.803(2) Å | $\beta = 95.13(1)^\circ$ |
| | c = 20.274(2) Å | $\gamma = 90.12(1)^\circ$ |
| Volumen | 3636.1(71) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.437 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.668 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1608 | |
| Kristallgröße | 0.09 x 0.07 x 0.01 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 2.171 - 25.000°. | |
| Indizes | -10 ≤ h ≤ 12, -21 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 24 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 61142 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 12718 [R(int) = 0.1683] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.9 % | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch | |
| T _{min} , T _{max} | 0.6182, 0.754 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 12718/ 0/ 834 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.030 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0687, wR ₂ = 0.1264 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.1424, wR ₂ = 0.1510 | |
| Restelektronendichte | 1.447 und -0.699 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | CCD, Bruker | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.24: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{TcCl}_2(\text{PPhMe}_2)_2(\text{L}^{\text{Ph}})] \cdot \text{MeCN}$

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|---------|----------|----------|-------|
| Tc(1) | 4292(1) | 1652(1) | -1706(1) | 10(1) |
| Cl(1) | 4061(2) | 2865(1) | -985(1) | 16(1) |
| Cl(2) | 5695(2) | 2106(1) | -2459(1) | 29(1) |
| P(1) | 6206(2) | 1438(1) | -945(1) | 14(1) |
| C(1) | 5879(7) | 1509(4) | -76(3) | 19(2) |
| C(2) | 7529(7) | 2125(4) | -923(4) | 22(2) |
| C(11) | 6972(7) | 527(4) | -1127(3) | 17(2) |
| C(12) | 6265(7) | -132(4) | -1039(4) | 22(2) |
| C(13) | 6728(9) | -843(5) | -1248(4) | 34(2) |
| C(14) | 7914(9) | -930(5) | -1527(4) | 33(2) |
| C(15) | 8623(8) | -299(5) | -1609(4) | 32(2) |
| C(16) | 8154(7) | 421(4) | -1415(4) | 24(2) |
| P(2) | 2307(2) | 2016(1) | -2342(1) | 16(1) |
| C(3) | 888(7) | 2200(5) | -1865(4) | 24(2) |
| C(4) | 2531(7) | 2883(4) | -2686(4) | 23(2) |
| C(21) | 1692(7) | 1328(4) | -3044(4) | 21(2) |
| C(22) | 1591(7) | 1462(5) | -3711(4) | 24(2) |
| C(23) | 1239(7) | 885(5) | -4232(4) | 30(2) |
| C(24) | 999(7) | 165(5) | -4098(4) | 34(2) |
| C(25) | 1061(7) | 9(5) | -3458(4) | 33(2) |
| C(26) | 1385(7) | 588(5) | -2935(4) | 23(2) |
| N(1) | 3651(5) | 35(3) | -1889(3) | 12(1) |
| N(2) | 4739(5) | 110(3) | -2719(3) | 12(1) |
| N(3) | 3679(5) | -696(3) | -2201(3) | 12(1) |
| C(10) | 4291(6) | 545(4) | -2179(3) | 13(2) |
| C(20) | 4336(6) | -639(4) | -2712(3) | 12(2) |
| C(111) | 4569(7) | -1284(4) | -3220(3) | 16(2) |
| C(112) | 3966(7) | -1345(4) | -3864(3) | 20(2) |
| C(113) | 4065(7) | -1982(4) | -4317(4) | 23(2) |
| C(114) | 4774(7) | -2588(5) | -4119(4) | 28(2) |

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|----------|----------|-------|
| C(115) | 5393(7) | -2552(5) | -3481(4) | 27(2) |
| C(116) | 5307(7) | -1895(4) | -3033(4) | 21(2) |
| C(121) | 5452(6) | 328(4) | -3242(3) | 11(2) |
| C(122) | 6798(7) | 212(4) | -3232(4) | 26(2) |
| C(123) | 7456(8) | 382(5) | -3752(4) | 39(2) |
| C(124) | 6792(8) | 646(5) | -4302(4) | 30(2) |
| C(125) | 5437(8) | 760(5) | -4298(4) | 28(2) |
| C(126) | 4788(8) | 597(5) | -3770(4) | 27(2) |
| C(131) | 2969(6) | 287(4) | -1327(3) | 12(2) |
| C(132) | 2224(7) | -201(4) | -1028(3) | 15(2) |
| C(133) | 1549(7) | 117(4) | -493(3) | 17(2) |
| C(134) | 1610(7) | 895(4) | -291(3) | 16(2) |
| C(135) | 2372(6) | 1355(4) | -599(3) | 13(2) |
| C(136) | 3094(6) | 1063(4) | -1136(3) | 15(2) |
| Tc(2) | -94(1) | 3335(1) | 1672(1) | 11(1) |
| Cl(3) | -587(2) | 2125(1) | 947(1) | 16(1) |
| Cl(4) | 1586(2) | 2884(1) | 2419(1) | 33(1) |
| P(3) | -1848(2) | 2965(1) | 2312(1) | 16(1) |
| C(5) | -3426(7) | 2756(4) | 1829(4) | 23(2) |
| C(6) | -1457(8) | 2116(4) | 2675(4) | 27(2) |
| C(31) | -2229(7) | 3672(5) | 2998(4) | 22(2) |
| C(32) | -2090(7) | 3545(5) | 3669(4) | 25(2) |
| C(33) | -2247(8) | 4141(6) | 4180(4) | 35(2) |
| C(34) | -2551(8) | 4841(6) | 4036(4) | 38(2) |
| C(35) | -2729(8) | 4977(5) | 3374(4) | 34(2) |
| C(36) | -2583(7) | 4392(5) | 2869(4) | 26(2) |
| P(4) | 1552(2) | 3557(1) | 916(1) | 14(1) |
| C(7) | 2853(7) | 2878(4) | 891(4) | 22(2) |
| C(8) | 910(7) | 3492(4) | 43(3) | 21(2) |
| C(41) | 2370(7) | 4484(4) | 1104(3) | 16(2) |
| C(42) | 1653(7) | 5125(4) | 1025(4) | 19(2) |
| C(43) | 2171(8) | 5848(4) | 1236(4) | 30(2) |

7 Kristallographischer Anhang

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|---------|---------|-------|
| C(44) | 3457(8) | 5923(5) | 1530(4) | 30(2) |
| C(45) | 4206(8) | 5298(5) | 1600(4) | 29(2) |
| C(46) | 3669(7) | 4577(5) | 1394(4) | 26(2) |
| N(4) | -671(5) | 4948(3) | 1860(3) | 11(1) |
| N(5) | 730(5) | 4880(3) | 2685(3) | 11(1) |
| N(6) | -529(5) | 5688(3) | 2176(3) | 17(1) |
| C(30) | 69(7) | 4427(4) | 2142(3) | 13(1) |
| C(40) | 330(7) | 5629(4) | 2674(3) | 13(1) |
| C(211) | 747(7) | 6268(4) | 3195(3) | 14(2) |
| C(212) | 1402(7) | 6895(4) | 3022(4) | 22(2) |
| C(213) | 1666(7) | 7530(4) | 3484(4) | 19(1) |
| C(214) | 1295(7) | 7546(4) | 4120(4) | 19(1) |
| C(215) | 687(7) | 6933(4) | 4310(4) | 26(2) |
| C(216) | 420(7) | 6292(4) | 3834(4) | 23(2) |
| C(221) | -1565(6) | 4704(4) | 1304(3) | 14(2) |
| C(222) | -2427(6) | 5184(4) | 1006(3) | 14(2) |
| C(223) | -3299(7) | 4870(4) | 481(3) | 17(2) |
| C(224) | -3308(7) | 4094(4) | 272(3) | 19(2) |
| C(225) | -2429(6) | 3631(4) | 574(3) | 14(2) |
| C(226) | -1511(6) | 3920(4) | 1104(3) | 13(2) |
| C(231) | 1639(6) | 4658(4) | 3195(3) | 13(2) |
| C(232) | 1193(7) | 4320(4) | 3694(4) | 23(2) |
| C(233) | 2039(8) | 4148(4) | 4221(4) | 27(2) |
| C(234) | 3362(8) | 4316(5) | 4229(4) | 32(2) |
| C(235) | 3827(7) | 4663(5) | 3734(4) | 33(2) |
| C(236) | 2958(7) | 4826(5) | 3203(4) | 26(2) |
| C(95) | 4644(8) | 6836(6) | 3870(5) | 58(3) |
| C(96) | 5964(9) | 6856(5) | 4218(4) | 35(2) |
| N(98) | 6974(8) | 6876(5) | 4493(4) | 53(2) |
| C(98) | 1875(9) | 1922(6) | 3974(5) | 52(3) |
| C(99) | 594(9) | 1824(5) | 4191(4) | 30(2) |
| N(99) | -427(8) | 1749(4) | 4356(3) | 41(2) |

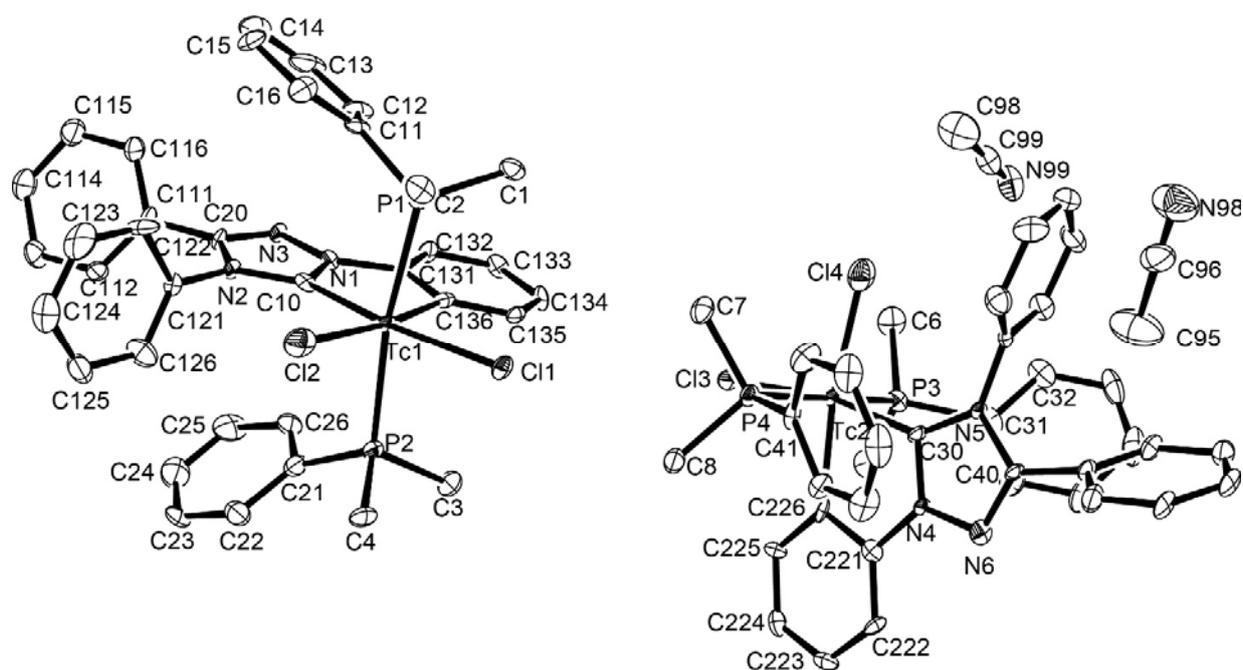


Abb. 7.12: Ellipsoiddarstellung von $[\text{TcCl}_2(\text{PPhMe}_2)_2(\text{L}^{\text{Ph}})] \cdot \text{MeCN}$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

(HL^{Et})[Tc(NO)Cl₃(PPhMe₂)₂]Tabelle 7.25: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von (HL^{Et})[Tc(NO)Cl₃(PPhMe₂)₂]

| | | |
|---|---|---------------------------|
| Summenformel | C ₂₅ H ₃₉ N ₃ OP ₂ Cl ₃ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 663.91 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 9.081(1) Å | $\alpha = 86.63(1)^\circ$ |
| | b = 13.407(1) Å | $\beta = 82.41(1)^\circ$ |
| | c = 13.429(4) Å | $\gamma = 72.11(1)^\circ$ |
| Volumen | 1542.0(3) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.439 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.853 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 684 | |
| Kristallgröße | 0.240 x 0.110 x 0.09 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.354 - 25.999° | |
| Indizes | -11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 13 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 12728 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 6018 [R(int) = 0.0398] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.2 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 6018/ 9/ 326 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.951 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0379, wR ₂ = 0.0823 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0597, wR ₂ = 0.0882 | |
| Restelektronendichte | 0.842 und -0.678 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

Tabelle 7.26: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|---------|----------|----------|-------|
| Tc(1) | 4945(1) | 1927(1) | 2393(1) | 31(1) |
| N(10) | 4147(4) | 3105(3) | 1607(3) | 50(1) |
| O(10) | 3744(4) | 3723(2) | 1246(3) | 59(1) |
| Cl(1) | 3864(1) | 817(1) | 1476(1) | 40(1) |
| Cl(2) | 6087(1) | 2990(1) | 3288(1) | 59(1) |
| Cl(3) | 6009(1) | 385(1) | 3468(1) | 42(1) |
| P(1) | 7416(1) | 1258(1) | 1339(1) | 34(1) |
| C(1) | 7766(4) | -39(3) | 860(3) | 48(1) |
| C(2) | 9108(4) | 1097(3) | 1996(3) | 50(1) |
| C(11) | 7768(4) | 2053(3) | 241(3) | 39(1) |
| C(12) | 7748(5) | 3074(3) | 385(3) | 53(1) |
| C(13) | 8009(5) | 3720(3) | -420(4) | 65(1) |
| C(14) | 8280(5) | 3354(4) | -1378(4) | 67(1) |
| C(15) | 8286(5) | 2355(4) | -1539(3) | 64(1) |
| C(16) | 8018(4) | 1697(3) | -746(3) | 48(1) |
| P(2) | 2491(1) | 2276(1) | 3489(1) | 37(1) |
| C(3) | 879(5) | 3092(3) | 2843(3) | 52(1) |
| C(4) | 1930(5) | 1111(3) | 3841(3) | 54(1) |
| C(21) | 2171(4) | 2946(3) | 4677(3) | 41(1) |
| C(22) | 1884(5) | 2475(3) | 5600(3) | 55(1) |
| C(23) | 1570(5) | 3039(4) | 6482(3) | 64(1) |
| C(24) | 1545(5) | 4063(4) | 6450(3) | 64(1) |
| C(25) | 1870(5) | 4531(3) | 5556(3) | 64(1) |
| C(26) | 2181(5) | 3979(3) | 4669(3) | 51(1) |
| N(1) | 4485(3) | -2247(2) | 3366(2) | 35(1) |
| N(2) | 5480(3) | -2476(2) | 1810(2) | 35(1) |
| C(31) | 5307(4) | -3431(2) | 2185(3) | 39(1) |
| C(32) | 4681(4) | -3286(2) | 3159(3) | 38(1) |
| C(33) | 4975(4) | -1781(2) | 2540(2) | 35(1) |
| C(34) | 6052(4) | -2235(3) | 776(3) | 43(1) |

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| C(35) | 7801(4) | -2683(3) | 549(3) | 51(1) |
| C(36) | 3893(4) | -1729(3) | 4340(3) | 42(1) |
| C(37) | 2152(5) | -1481(3) | 4575(3) | 56(1) |
| C(38) | 5764(5) | -4391(3) | 1565(3) | 55(1) |
| C(39) | 4228(5) | -4028(3) | 3911(3) | 55(1) |

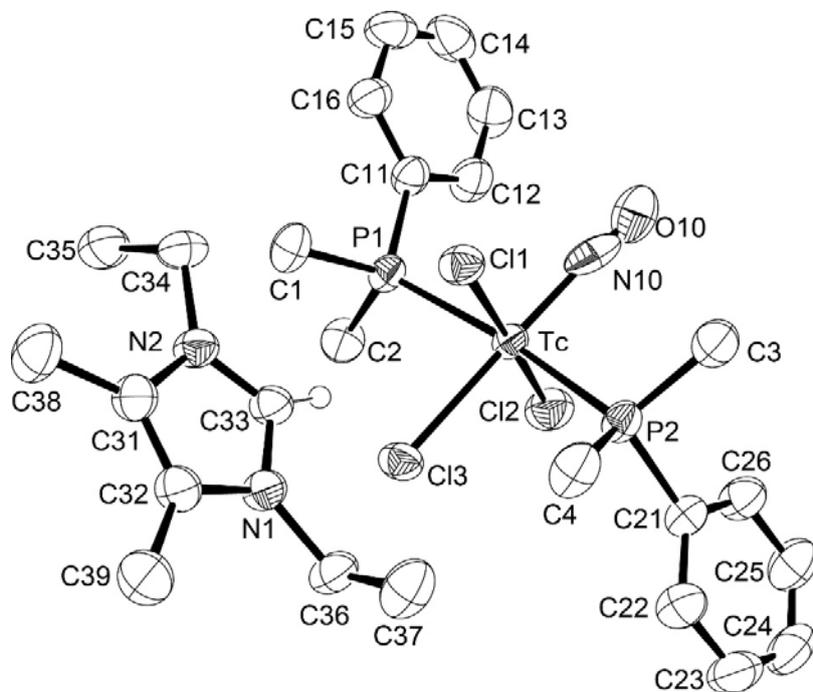


Abb. 7.13: Ellipsoiddarstellung von $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPhMe}_2)_2]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur die an C33 gebundenen Wasserstoffatome dargestellt.

(HL^{Et})[Tc(NO)Cl₄(PPhMe₂)]Tabelle 7.27: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von (HL^{Et})[Tc(NO)Cl₄(PPhMe₂)]

| | | |
|---|---|----------------|
| Summenformel | C ₁₇ H ₂₈ N ₃ OPCl ₄ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 561.22 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Elementarzelle | a = 9.410(1) Å | α = 90° |
| | b = 13.829(1) Å | β = 103.34(1)° |
| | c = 18.520(1) Å | γ = 90° |
| Volumen | 2345.0(4) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.590 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 1.151 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1140 | |
| Kristallgröße | 0.20 x 0.12 x 0.07 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.602 - 25.998°. | |
| Indizes | -11 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 22 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 12787 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 4582 [R(int) = 0.0712] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.4 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 4582/ 0/ 272 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.836 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0409, wR ₂ = 0.0832 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0818, wR ₂ = 0.0938 | |
| Restelektronendichte | 0.493 und -0.957 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.28: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $(\text{HL}^{\text{Et}})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{PPhMe}_2)]$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|---------|----------|-------|
| Tc(1) | 2756(1) | 2546(1) | 1371(1) | 35(1) |
| N(10) | 4065(4) | 3207(3) | 1059(2) | 40(1) |
| O(10) | 4978(4) | 3655(3) | 873(2) | 59(1) |
| Cl(1) | 4119(1) | 1101(1) | 1418(1) | 49(1) |
| Cl(2) | 1329(1) | 2246(1) | 128(1) | 46(1) |
| Cl(3) | 1033(1) | 1639(1) | 1900(1) | 47(1) |
| Cl(4) | 1385(1) | 3956(1) | 1491(1) | 48(1) |
| P(1) | 4080(1) | 2800(1) | 2669(1) | 39(1) |
| C(1) | 4516(6) | 1711(4) | 3205(3) | 57(1) |
| C(2) | 3179(6) | 3542(4) | 3225(3) | 59(2) |
| C(11) | 5793(5) | 3377(3) | 2663(2) | 37(1) |
| C(12) | 5965(6) | 4374(4) | 2712(3) | 48(1) |
| C(13) | 7235(7) | 4805(4) | 2616(3) | 57(2) |
| C(14) | 8359(7) | 4256(4) | 2467(3) | 54(1) |
| C(15) | 6931(6) | 2828(4) | 2508(3) | 45(1) |
| C(16) | 8204(6) | 3264(4) | 2407(3) | 54(1) |
| N(1) | -2857(4) | 1938(3) | 285(2) | 40(1) |
| N(2) | -2500(4) | 3369(3) | -90(2) | 42(1) |
| C(3) | -2542(6) | 1011(3) | 685(3) | 48(1) |
| C(4) | -1749(7) | 322(4) | 291(3) | 59(2) |
| C(5) | -1810(6) | 4315(3) | -114(3) | 52(1) |
| C(6) | -2335(7) | 5046(3) | 366(3) | 58(2) |
| C(7) | -5243(6) | 1437(4) | -569(3) | 55(1) |
| C(8) | -4705(7) | 3636(4) | -1147(3) | 58(1) |
| C(21) | -1972(6) | 2691(4) | 399(3) | 44(1) |
| C(22) | -3812(6) | 3040(3) | -539(2) | 41(1) |
| C(23) | -4020(5) | 2131(3) | -303(3) | 41(1) |

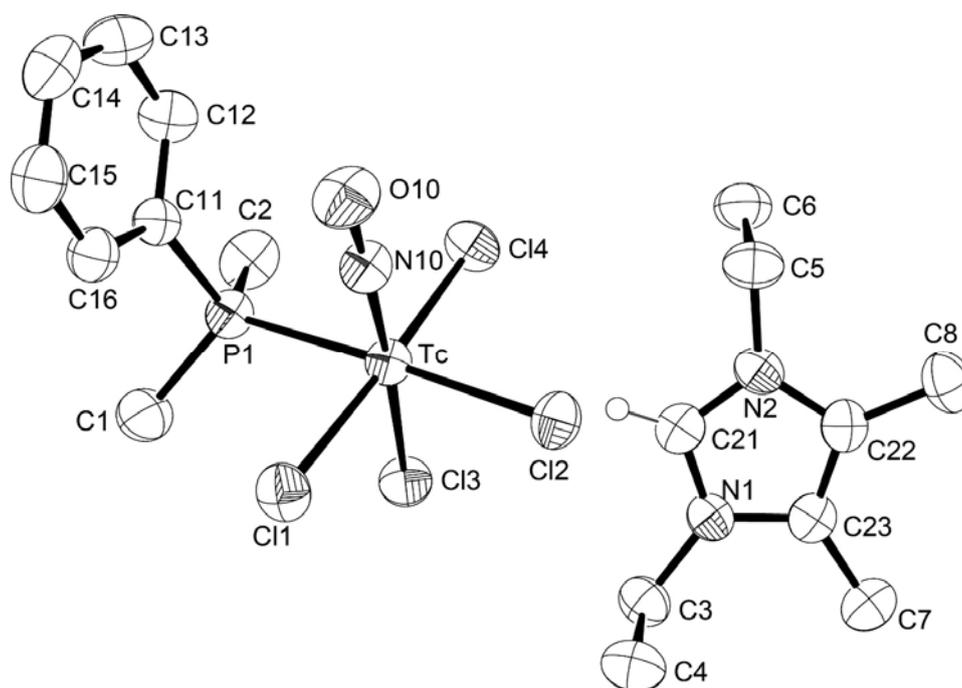


Abb. 7.14: Ellipsoiddarstellung von $(HL^{Et})[Tc(NO)Cl_4(PPhMe_2)]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur die an C21 gebundenen Wasserstoffatome dargestellt.

[TcCl₂(L^{Et})₄]ClTabelle 7.29: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [TcCl₂(L^{Et})₄]Cl

| | | |
|---|---|---------------------|
| Summenformel | C ₃₆ H ₆₄ N ₈ Cl ₃ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 813.30 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | tetragonal | |
| Raumgruppe | I $\bar{4}$ 2d | |
| Elementarzelle | a = 19.991 (1) Å | $\alpha = 90^\circ$ |
| | b = 19.991 (1) Å | $\beta = 90^\circ$ |
| | c = 22.774 (1) Å | $\gamma = 90^\circ$ |
| Volumen | 9101.4(10) Å ³ | |
| Z | 8 | |
| Berechnete Dichte | 1.187 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.524 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 3440 | |
| Kristallgröße | 0.71 x 0.55 x 0.35 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 2.297 - 24.997°. | |
| Indizes | -23 ≤ h ≤ 23, -23 ≤ k ≤ 23, -26 ≤ l ≤ 27 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 35465 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 4005 [R(int) = 0.1343] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.8 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 4005/ 0/ 222 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.000 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0507, wR ₂ = 0.1111 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0753, wR ₂ = 0.1189 | |
| Restelektronendichte | 1.228 und -0.377 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

Tabelle 7.30: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{TcCl}_2(\text{L}^{\text{Et}})_4]\text{Cl}$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|---------|---------|---------|--------|
| Tc(1) | 7410(1) | 2500 | 1250 | 29(1) |
| Cl(1) | 7389(1) | 1464(1) | 757(1) | 44(1) |
| C(1) | 6634(4) | 2882(5) | 646(4) | 32(2) |
| N(3) | 6057(3) | 3223(3) | 781(3) | 33(2) |
| N(4) | 6625(3) | 2855(4) | 50(3) | 37(2) |
| C(2) | 5702(4) | 3392(5) | 269(5) | 42(2) |
| C(3) | 6063(5) | 3182(5) | -188(5) | 40(2) |
| C(11) | 5958(5) | 3297(6) | -831(5) | 63(3) |
| C(12) | 5030(5) | 3712(5) | 264(5) | 56(3) |
| C(21) | 7115(4) | 2531(6) | -339(4) | 48(2) |
| C(22) | 6836(7) | 1885(6) | -612(5) | 72(3) |
| C(31) | 5807(4) | 3388(4) | 1370(4) | 36(2) |
| C(32) | 5816(5) | 4124(5) | 1480(5) | 55(3) |
| C(6) | 8213(4) | 2862(5) | 659(5) | 38(2) |
| N(1) | 8277(3) | 3475(4) | 388(3) | 36(2) |
| N(2) | 8787(3) | 2530(4) | 486(3) | 44(2) |
| C(9) | 8863(5) | 3519(5) | 61(5) | 41(3) |
| C(8) | 9176(5) | 2920(5) | 119(5) | 49(3) |
| C(41) | 7792(5) | 4030(4) | 398(5) | 43(2) |
| C(42) | 8048(6) | 4624(5) | 752(6) | 67(4) |
| C(51) | 9839(5) | 2716(7) | -128(6) | 78(4) |
| C(52) | 9038(5) | 4122(5) | -310(5) | 51(3) |
| C(61) | 8971(5) | 1848(5) | 629(6) | 63(3) |
| C(62) | 8838(9) | 1393(8) | 54(10) | 118(7) |
| Cl(2) | 7500 | 4133(1) | 8750 | 46(1) |

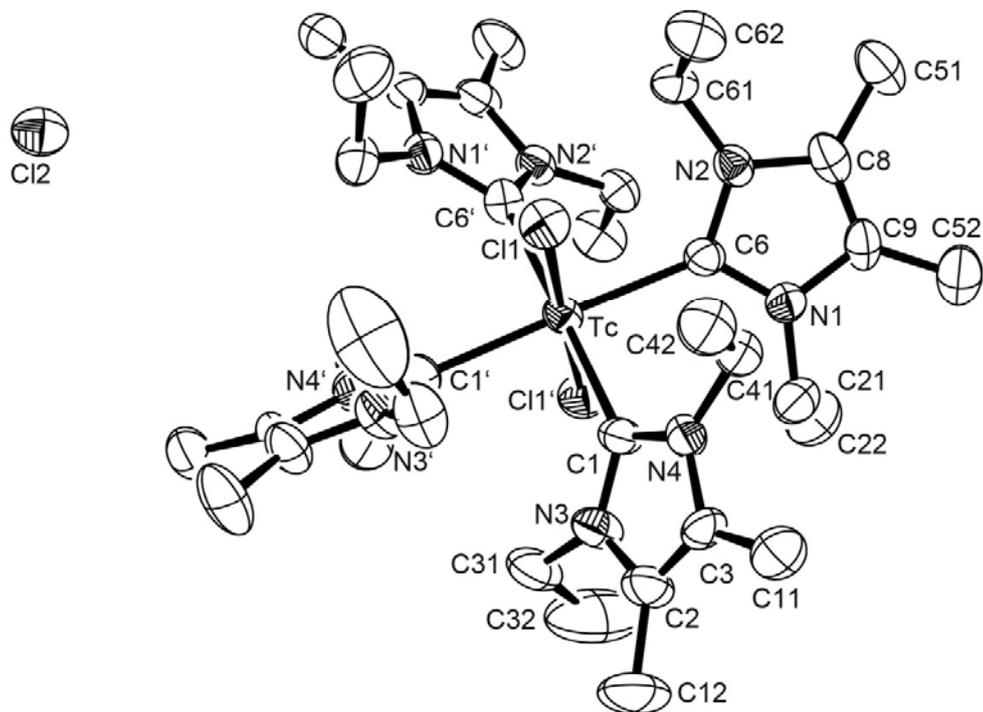


Abb. 7.15: Ellipsoiddarstellung von $[TcCl_2(L^{Et})_4]Cl$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)]Tabelle 7.31: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)Cl(Cp)(PPh₃)]

| | | |
|---|---|----------------|
| Summenformel | C ₂₃ H ₂₀ NOPCITc | |
| Molmasse (g/mol) | 981.64 | |
| Messtemperatur | 113(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Elementarzelle | a = 17.631(1) Å | α = 90° |
| | b = 13.511(1) Å | β = 106.38(2)° |
| | c = 18.005(1) Å | γ = 90° |
| Volumen | 4114.8(3) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.585 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.921 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1984 | |
| Kristallgröße | 0.50 x 0.21 x 0.04 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 2.358 - 27.176°. | |
| Indizes | -22 ≤ h ≤ 22, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 22 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 133852 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 9135 [R(int) = 0.0499] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.9 % | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch | |
| T _{min} , T _{max} | 0.6356, 0.7455 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 9135/ 28/ 499 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.041 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0501, wR ₂ = 0.1202 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0551, wR ₂ = 0.1240 | |
| Restelektronendichte | 4.212 und -2.970 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | CCD, Bruker | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.32: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|---------|----------|----------|-------|
| Tc(1) | 8416(1) | 124(1) | 978(1) | 19(1) |
| N(10) | 8461(2) | 1328(4) | 541(3) | 48(1) |
| O(10) | 8491(3) | 1951(4) | 211(3) | 75(2) |
| Cl(1) | 8399(1) | 464(1) | 2289(1) | 43(1) |
| C(1) | 8401(2) | -1369(3) | 393(2) | 27(1) |
| C(2) | 8722(3) | -1505(3) | 1201(3) | 34(1) |
| C(3) | 9440(3) | -961(4) | 1438(3) | 39(1) |
| C(4) | 9563(3) | -509(4) | 789(3) | 44(1) |
| C(5) | 8908(3) | -738(3) | 135(3) | 35(1) |
| P(1) | 7026(1) | 229(1) | 613(1) | 14(1) |
| C(11) | 6596(2) | -935(3) | 805(2) | 17(1) |
| C(12) | 6035(2) | -1444(3) | 237(2) | 21(1) |
| C(13) | 5768(2) | -2367(3) | 399(2) | 27(1) |
| C(14) | 6063(2) | -2784(3) | 1124(3) | 29(1) |
| C(15) | 6621(2) | -2277(3) | 1697(2) | 29(1) |
| C(16) | 6886(2) | -1357(3) | 1540(2) | 24(1) |
| C(21) | 6582(2) | 1175(3) | 1086(2) | 21(1) |
| C(22) | 5877(2) | 1002(3) | 1272(2) | 28(1) |
| C(23) | 5531(3) | 1757(4) | 1594(2) | 42(1) |
| C(24) | 5882(3) | 2680(4) | 1723(2) | 48(2) |
| C(25) | 6582(3) | 2861(4) | 1543(3) | 45(1) |
| C(26) | 6935(3) | 2108(3) | 1229(2) | 30(1) |
| C(31) | 6572(2) | 473(3) | -413(2) | 18(1) |
| C(32) | 5882(2) | 1013(3) | -673(2) | 24(1) |
| C(33) | 5533(2) | 1161(3) | -1464(2) | 28(1) |
| C(34) | 5880(3) | 773(3) | -1995(2) | 31(1) |
| C(35) | 6576(3) | 250(5) | -1746(3) | 48(1) |
| C(36) | 6922(3) | 103(4) | -959(2) | 41(1) |
| Tc(2) | 8508(1) | 365(1) | 6215(1) | 23(1) |
| N(20) | 8490(2) | 1799(4) | 6151(2) | 40(1) |

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|---------|----------|---------|-------|
| O(20) | 8494(2) | 2510(3) | 6155(2) | 40(1) |
| Cl(2) | 8441(1) | 126(1) | 7495(1) | 39(1) |
| C(101) | 9537(3) | 222(4) | 5722(3) | 41(1) |
| C(102) | 8861(3) | -153(4) | 5167(3) | 36(1) |
| C(103) | 8619(3) | -1012(3) | 5484(3) | 33(1) |
| C(104) | 9119(3) | -1157(3) | 6232(3) | 38(1) |
| C(105) | 9698(3) | -372(4) | 6386(3) | 42(1) |
| P(2) | 7104(1) | 272(1) | 5756(1) | 15(1) |
| C(41) | 6635(2) | -725(3) | 6153(2) | 20(1) |
| C(42) | 5895(2) | -614(3) | 6278(2) | 27(1) |
| C(43) | 5565(3) | -1392(4) | 6590(3) | 37(1) |
| C(44) | 5962(3) | -2281(4) | 6762(3) | 42(1) |
| C(45) | 6684(3) | -2410(3) | 6619(3) | 40(1) |
| C(46) | 7025(3) | -1633(3) | 6327(3) | 32(1) |
| C(51) | 6555(2) | 1361(3) | 5907(2) | 19(1) |
| C(52) | 5828(2) | 1600(3) | 5389(2) | 25(1) |
| C(53) | 5373(2) | 2355(3) | 5566(3) | 34(1) |
| C(54) | 5642(3) | 2873(3) | 6253(3) | 37(1) |
| C(55) | 6378(3) | 2660(3) | 6760(3) | 34(1) |
| C(56) | 6835(2) | 1900(3) | 6587(2) | 26(1) |
| C(61) | 6775(2) | 85(3) | 4710(2) | 18(1) |
| C(62) | 7013(2) | 761(3) | 4232(2) | 26(1) |
| C(63) | 6792(3) | 626(3) | 3436(2) | 33(1) |
| C(64) | 6342(3) | -194(4) | 3112(2) | 34(1) |
| C(65) | 6111(3) | -867(3) | 3581(2) | 32(1) |
| C(66) | 6316(2) | -726(3) | 4381(2) | 24(1) |

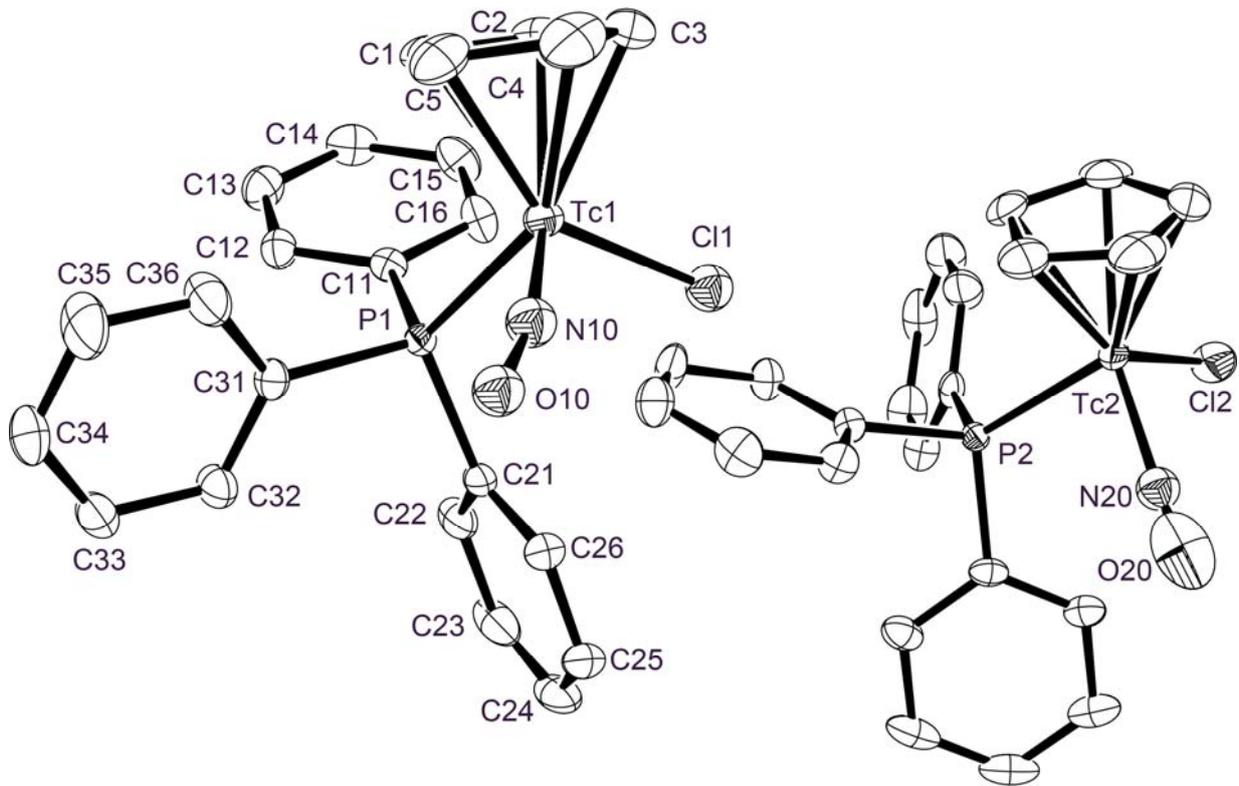


Abb. 7.16: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Darstellung wurde ein Molekül vollständig beschriftet. Die Kohlenstoffatome im zweiten Molekül wurden analog beschriftet. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

[Tc(NO)Br(Cp)(PPh₃)]Tabelle 7.33: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)Br(Cp)(PPh₃)]

| | | |
|---|---|----------------|
| Summenformel | C ₂₃ H ₂₀ NOPBrTc | |
| Molmasse (g/mol) | 535.28 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | C2/c | |
| Elementarzelle | a = 22.001(1) Å | α = 90° |
| | b = 13.607(1) Å | β = 126.91(1)° |
| | c = 17.541(1) Å | γ = 90° |
| Volumen | 4198.8(6) Å ³ | |
| Z | 8 | |
| Berechnete Dichte | 1.694 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 2.679 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 2128 | |
| Kristallgröße | 0.450 x 0.180 x 0.050 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 2.315 - 27.918° | |
| Indizes | -28 ≤ h ≤ 28, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 61770 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 5012 [R(int) = 0.0542] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.9 % | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch | |
| T _{min} , T _{max} | 0.5453, 0.7456 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 5012/ 0/ 280 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.261 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0379, wR ₂ = 0.0884 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0447, wR ₂ = 0.0904 | |
| Restelektronendichte | 0.440 und -1.042 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | CCD, Bruker | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.34: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|---------|----------|----------|--------|
| Tc(1) | 1677(1) | 169(1) | 2655(1) | 20(1) |
| Br(1) | 1534(1) | -62(1) | 3945(1) | 37(1) |
| N(10) | 1764(7) | 1594(9) | 2630(8) | 25(2) |
| O(10) | 1789(7) | 2313(6) | 2546(9) | 34(3) |
| Br(2) | 1718(1) | 1961(1) | 2475(1) | 20(1) |
| N(10A) | 1597(4) | 90(5) | 3547(5) | 35(2) |
| O(10A) | 1428(8) | -99(9) | 4234(10) | 102(5) |
| C(1) | 833(3) | 106(3) | 1044(3) | 47(1) |
| C(2) | 509(2) | -402(3) | 1414(3) | 47(1) |
| C(3) | 990(2) | -1225(3) | 1922(3) | 40(1) |
| C(4) | 1594(2) | -1212(3) | 1858(3) | 35(1) |
| C(5) | 1503(2) | -379(3) | 1311(3) | 40(1) |
| P(1) | 3022(1) | 116(1) | 3728(1) | 14(1) |
| C(11) | 3437(2) | -940(2) | 4535(2) | 15(1) |
| C(12) | 2999(2) | -1771(2) | 4362(2) | 21(1) |
| C(13) | 3321(2) | -2593(2) | 4948(2) | 25(1) |
| C(14) | 4080(2) | -2580(2) | 5730(2) | 24(1) |
| C(15) | 4520(2) | -1754(3) | 5916(2) | 24(1) |
| C(16) | 4203(2) | -937(2) | 5321(2) | 18(1) |
| C(21) | 3497(2) | 1166(2) | 4533(2) | 17(1) |
| C(22) | 3230(2) | 1514(3) | 5027(2) | 27(1) |
| C(23) | 3595(2) | 2300(3) | 5662(3) | 34(1) |
| C(24) | 4223(2) | 2730(3) | 5798(3) | 36(1) |
| C(25) | 4490(2) | 2394(3) | 5311(3) | 33(1) |
| C(26) | 4127(2) | 1611(2) | 4672(2) | 24(1) |
| C(31) | 3441(2) | 64(2) | 3094(2) | 18(1) |
| C(32) | 3931(2) | -680(2) | 3236(2) | 20(1) |
| C(33) | 4210(2) | -708(3) | 2704(3) | 27(1) |
| C(34) | 4009(2) | 14(3) | 2036(2) | 29(1) |
| C(35) | 3522(2) | 762(3) | 1887(2) | 30(1) |
| C(36) | 3235(2) | 796(3) | 2413(2) | 26(1) |

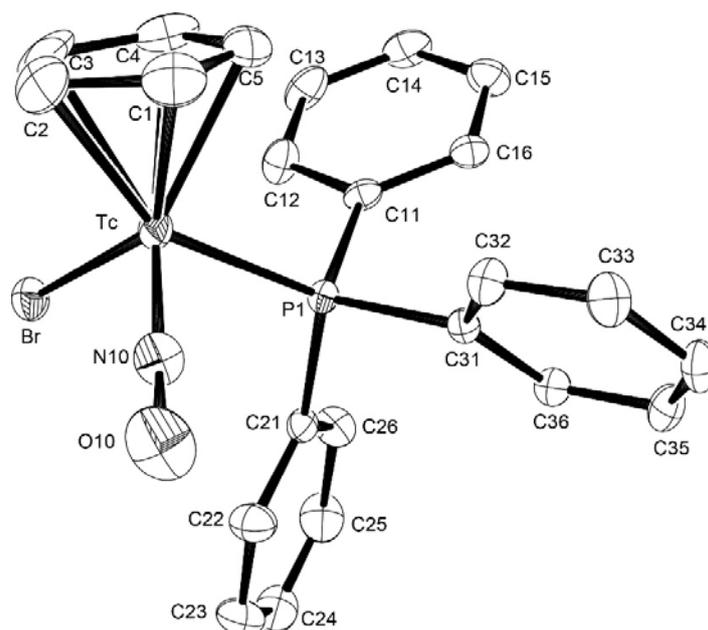


Abb. 7.17: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[Tc(NO)(I₃)(Cp)(PPh₃)]Tabelle 7.35: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)(I₃)(Cp)(PPh₃)]

| | | |
|---|---|----------------|
| Summenformel | C ₂₃ H ₂₀ NOI ₃ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 836.11 | |
| Messtemperatur | 102(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Elementarzelle | a = 17.257(1) Å | α = 90° |
| | b = 8.025(1) Å | β = 104.29(1)° |
| | c = 18.359(1) Å | γ = 90° |
| Volumen | 2463.8(4) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 2.254 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 4.424 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1560 | |
| Kristallgröße | 0.24 x 0.04 x 0.03 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 2.290 - 27.166° | |
| Indizes | -22 ≤ h ≤ 22, -10 ≤ k ≤ 10, -23 ≤ l ≤ 23 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 77830 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 5455 [R(int) = 0.0874] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 100.0 % | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch | |
| T _{min} , T _{max} | 0.6391, 0.7455 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 5455/ 0/ 248 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.111 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0516, wR ₂ = 0.1237 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0674, wR ₂ = 0.1312 | |
| Restelektronendichte | 4.939 und -2.096 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | CCD, Bruker | |

Tabelle 7.36: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{I}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| Tc(1) | 6694(1) | 2711(1) | 834(1) | 9(1) |
| N(10) | 6252(4) | 4690(8) | 1000(4) | 9(1) |
| O(10) | 5945(3) | 5684(6) | 1025(3) | 9(1) |
| I(1) | 7841(1) | 2304(1) | 2122(1) | 17(1) |
| I(2) | 9632(1) | 2758(1) | 2259(1) | 20(1) |
| I(3) | 11277(1) | 3179(1) | 2396(1) | 36(1) |
| C(1) | 6108(5) | 1179(11) | -175(5) | 20(1) |
| C(2) | 5519(5) | 1636(11) | 204(5) | 20(1) |
| C(3) | 6420(6) | -82(11) | 971(5) | 22(2) |
| C(4) | 5718(5) | 821(11) | 923(5) | 20(2) |
| C(5) | 6667(5) | 119(11) | 315(5) | 20(1) |
| P(1) | 7530(1) | 4084(2) | 172(1) | 7(1) |
| C(11) | 8329(4) | 5439(9) | 706(4) | 10(2) |
| C(12) | 8155(5) | 6500(10) | 1239(5) | 16(2) |
| C(13) | 8733(5) | 7594(10) | 1634(5) | 17(2) |
| C(14) | 9492(5) | 7605(11) | 1508(5) | 18(2) |
| C(15) | 9667(5) | 6525(11) | 976(5) | 18(2) |
| C(16) | 9088(5) | 5463(10) | 575(5) | 14(2) |
| C(21) | 8052(5) | 2632(9) | -300(4) | 10(1) |
| C(22) | 8000(5) | 2711(10) | -1079(4) | 14(2) |
| C(23) | 8413(6) | 1557(11) | -1410(5) | 21(2) |
| C(24) | 8862(5) | 343(11) | -971(6) | 21(2) |
| C(25) | 8928(5) | 260(11) | -207(5) | 19(2) |
| C(26) | 8517(5) | 1398(10) | 119(5) | 15(2) |
| C(31) | 6984(4) | 5484(10) | -561(4) | 10(2) |
| C(32) | 6157(5) | 5294(11) | -854(5) | 16(2) |
| C(33) | 5742(5) | 6320(12) | -1415(5) | 21(2) |
| C(34) | 6132(5) | 7603(10) | -1691(5) | 16(2) |
| C(35) | 6956(5) | 7829(11) | -1398(5) | 18(2) |
| C(36) | 7373(5) | 6766(10) | -845(4) | 12(2) |

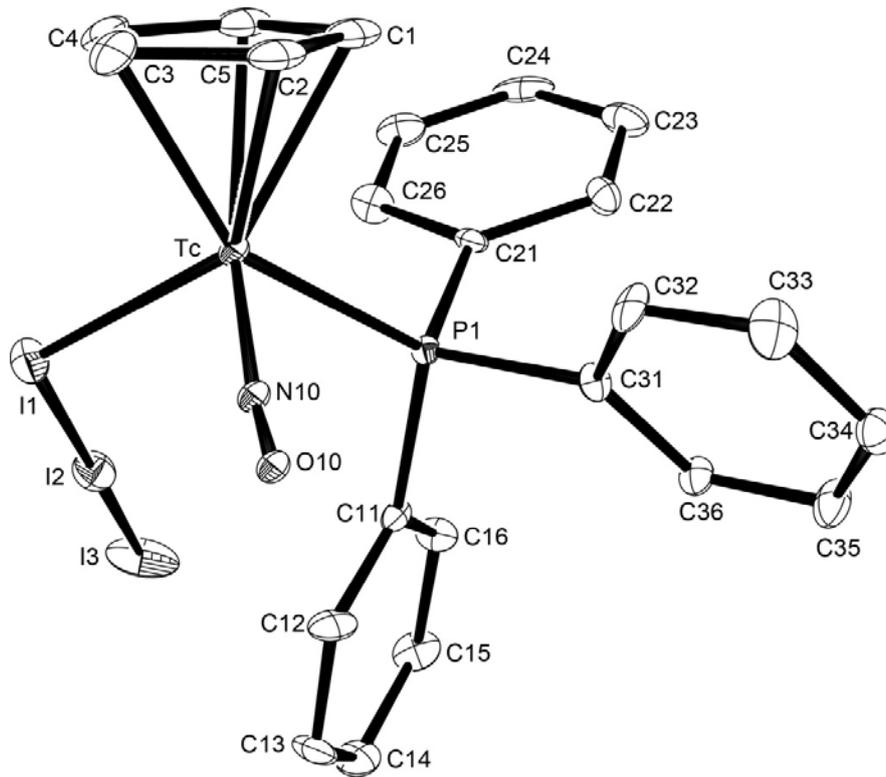


Abb. 7.18: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{I}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[Tc(NO)(Cp)(PPh₃)(SCN)]Tabelle 7.37: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)(Cp)(PPh₃)(SCN)]

| | | |
|---|--|----------------|
| Summenformel | C ₂₄ H ₂₀ N ₂ OPSTc | |
| Molmasse (g/mol) | 513.45 | |
| Messtemperatur | 100(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ | |
| Elementarzelle | a = 9.317(1) Å | α = 90° |
| | b = 13.621(1) Å | β = 117.63(1)° |
| | c = 9.750(1) Å | γ = 90° |
| Volumen | 1096.3(2) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.555 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.843 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 520 | |
| Kristallgröße | 0.310 x 0.210 x 0.125 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 2.358 - 26.473° | |
| Indizes | -11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 17, -12 ≤ l ≤ 12 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 59801 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 4511 [R(int) = 0.0394] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 100.0 % | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch | |
| T _{min} , T _{max} | 0.6837, 0.7454 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 4511/ 1/ 271 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.040 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0376, wR ₂ = 0.0970 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0386, wR ₂ = 0.0977 | |
| Restelektronendichte | 2.378 und -0.958 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | CCD, Bruker | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.38: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)(\text{SCN})]$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|-----------|----------|----------|-------|
| Tc(1) | 1017(1) | 5763(1) | 1697(1) | 17(1) |
| N(10) | 732(7) | 5006(4) | 128(6) | 23(1) |
| O(10) | 259(8) | 4517(4) | -996(6) | 36(1) |
| S(20) | 3621(2) | 6558(1) | 2285(2) | 31(1) |
| N(20) | 3048(10) | 8454(5) | 903(9) | 40(2) |
| C(20) | 3240(9) | 7658(7) | 1445(9) | 33(2) |
| P(1) | 2663(2) | 4629(1) | 3634(2) | 13(1) |
| C(1) | -212(10) | 7227(5) | 1602(10) | 31(2) |
| C(2) | -1364(10) | 6641(6) | 377(9) | 32(2) |
| C(3) | -1670(8) | 5789(8) | 1048(7) | 28(1) |
| C(4) | -738(8) | 5869(7) | 2700(8) | 24(1) |
| C(5) | 146(9) | 6750(5) | 3027(8) | 27(2) |
| C(11) | 1844(8) | 3392(5) | 3455(7) | 17(1) |
| C(12) | 268(8) | 3174(5) | 2365(7) | 16(1) |
| C(13) | -347(8) | 2227(5) | 2307(8) | 19(1) |
| C(14) | 590(9) | 1507(5) | 3321(8) | 23(1) |
| C(15) | 2182(9) | 1716(5) | 4383(9) | 29(2) |
| C(16) | 2815(9) | 2641(6) | 4466(10) | 29(2) |
| C(21) | 3099(8) | 5025(6) | 5575(7) | 22(1) |
| C(22) | 2688(9) | 4464(8) | 6527(9) | 37(2) |
| C(23) | 3086(11) | 4768(10) | 8012(10) | 50(3) |
| C(24) | 3857(10) | 5619(11) | 8531(9) | 48(3) |
| C(25) | 4276(10) | 6216(7) | 7609(10) | 47(3) |
| C(26) | 3891(9) | 5923(6) | 6103(8) | 32(2) |
| C(31) | 4667(8) | 4370(4) | 3821(7) | 16(1) |
| C(32) | 4788(8) | 4200(6) | 2462(8) | 23(1) |
| C(33) | 6272(9) | 3918(6) | 2543(9) | 27(2) |
| C(34) | 7627(9) | 3821(5) | 3961(9) | 26(2) |
| C(35) | 7520(9) | 3997(6) | 5324(10) | 25(2) |
| C(36) | 6041(8) | 4265(5) | 5242(7) | 19(1) |

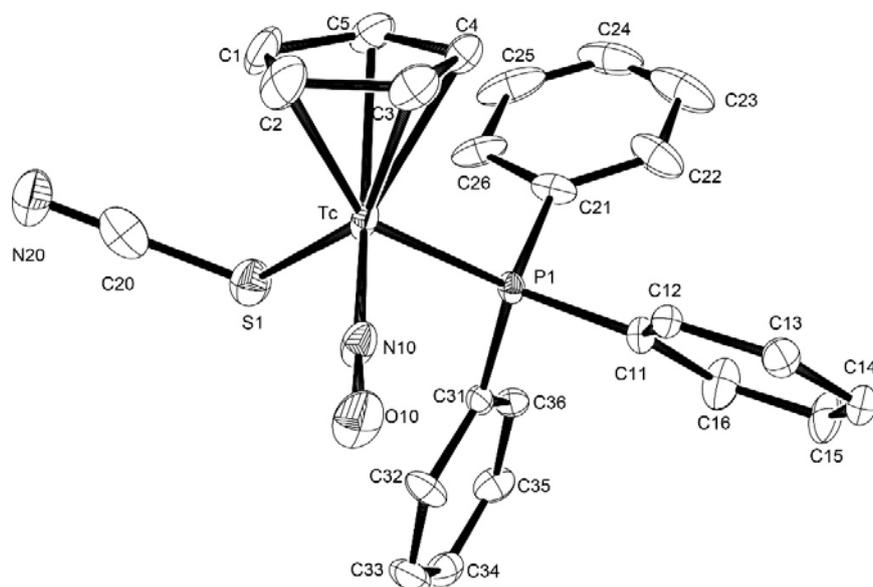


Abb. 7.19: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SCN})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[Tc(NO)(Cp)(OOCF₃)(PPh₃)]Tabelle 7.39: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)(Cp)(OOCF₃)(PPh₃)]

| | | |
|---|--|---------|
| Summenformel | C ₂₅ H ₂₀ NO ₃ PF ₃ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 568.41 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | orthorhombisch | |
| Raumgruppe | Pca2 ₁ | |
| Elementarzelle | a = 15.314(1) Å | α = 90° |
| | b = 9.187(1) Å | β = 90° |
| | c = 16.233(1) Å | γ = 90° |
| Volumen | 2283.8(3) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.653 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.753 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1144 | |
| Kristallgröße | 0.310 x 0.210 x 0.125 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 2.509 - 27.158° | |
| Indizes | -19 ≤ h ≤ 19, -11 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 19 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 27454 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 4925 [R(int) = 0.0396] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 100.0 % | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch | |
| T _{min} , T _{max} | 0.6541, 0.7455 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 4925/ 1/ 307 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.024 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0208, wR ₂ = 0.0457 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0243, wR ₂ = 0.0472 | |
| Restelektronendichte | 0.221 und -0.628 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | CCD, Bruker | |

Tabelle 7.40: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{Cp})(\text{OOC}(\text{CF}_3))(\text{PPh}_3)]$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| Tc(1) | 9939(1) | 5088(1) | 3720(1) | 11(1) |
| N(10) | 10985(2) | 4517(3) | 3399(2) | 13(1) |
| O(10) | 11661(2) | 3972(2) | 3233(1) | 20(1) |
| C(1) | 9177(2) | 3915(4) | 4698(2) | 27(1) |
| C(2) | 8583(2) | 4837(4) | 4273(2) | 22(1) |
| C(3) | 8530(2) | 4348(4) | 3454(2) | 24(1) |
| C(4) | 9072(3) | 3139(4) | 3357(3) | 32(1) |
| C(5) | 9481(3) | 2879(4) | 4128(3) | 33(1) |
| O(1) | 9657(2) | 6945(2) | 3006(1) | 17(1) |
| O(2) | 10306(2) | 6309(3) | 1814(2) | 30(1) |
| C(6) | 9885(2) | 7099(4) | 2261(2) | 16(1) |
| C(7) | 9547(2) | 8564(4) | 1923(2) | 21(1) |
| F(1) | 8675(1) | 8673(2) | 1964(2) | 33(1) |
| F(2) | 9864(2) | 9686(2) | 2358(2) | 38(1) |
| F(3) | 9772(2) | 8783(3) | 1142(2) | 42(1) |
| P(1) | 10532(1) | 6856(1) | 4624(1) | 10(1) |
| C(11) | 11349(2) | 6204(3) | 5357(2) | 13(1) |
| C(12) | 11916(2) | 7168(3) | 5743(2) | 17(1) |
| C(13) | 12581(2) | 6664(3) | 6246(2) | 20(1) |
| C(14) | 12679(2) | 5182(4) | 6375(2) | 19(1) |
| C(15) | 12109(2) | 4215(4) | 6006(2) | 22(1) |
| C(16) | 11446(2) | 4720(3) | 5497(2) | 18(1) |
| C(21) | 11128(2) | 8345(3) | 4127(2) | 12(1) |
| C(22) | 11684(2) | 8032(3) | 3471(2) | 14(1) |
| C(23) | 12206(2) | 9111(3) | 3132(2) | 16(1) |
| C(24) | 12177(2) | 10518(3) | 3440(2) | 17(1) |
| C(25) | 11630(2) | 10842(3) | 4087(2) | 18(1) |
| C(26) | 11105(2) | 9764(3) | 4431(2) | 15(1) |
| C(31) | 9698(2) | 7762(3) | 5235(2) | 12(1) |
| C(32) | 9144(2) | 8752(3) | 4843(2) | 17(1) |

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| C(33) | 8499(2) | 9469(4) | 5288(2) | 20(1) |
| C(34) | 8393(2) | 9166(3) | 6119(2) | 20(1) |
| C(35) | 9578(2) | 7448(3) | 6067(2) | 15(1) |
| C(36) | 8922(2) | 8152(3) | 6501(2) | 19(1) |

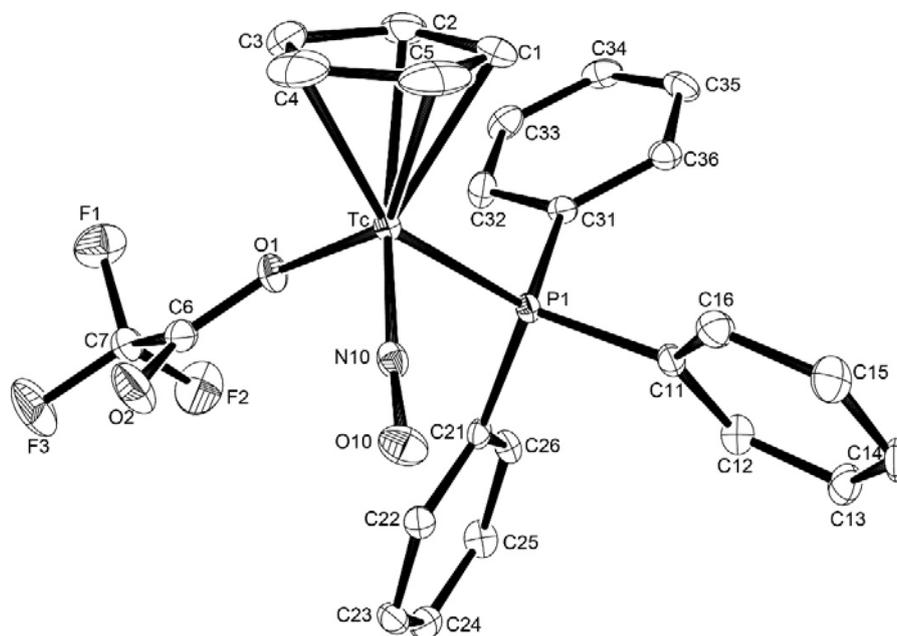


Abb. 7.20: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{OOCF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[Tc(NO)(Cp)(SO₃CF₃)(PPh₃)]Tabelle 7.41: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)(Cp)(SO₃CF₃)(PPh₃)]

| | | |
|---|---|----------------|
| Summenformel | C ₂₄ H ₂₀ NO ₄ PF ₃ STc | |
| Molmasse (g/mol) | 604.44 | |
| Messtemperatur | 100(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Elementarzelle | a = 9.283(1) Å | α = 90° |
| | b = 18.844(1) Å | β = 104.94(1)° |
| | c = 14.129(1) Å | γ = 90° |
| Volumen | 2388.0(3) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.681 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.813 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1216 | |
| Kristallgröße | 0.220 x 0.050 x 0.040 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 2.374 - 27.152° | |
| Indizes | -11 ≤ h ≤ 11, -24 ≤ k ≤ 24, -18 ≤ l ≤ 18 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 60204 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 5268 [R(int) = 0.0489] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 100.0 % | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch | |
| T _{min} , T _{max} | 0.7112, 0.7455 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 5268/ 0/ 316 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.046 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0236, wR ₂ = 0.0520 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0294, wR ₂ = 0.0541 | |
| Restelektronendichte | 0.407 und -0.401 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | CCD, Bruker | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.42: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{Cp})(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{PPh}_3)]$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| Tc(1) | 6557(1) | 7150(1) | 6663(1) | 10(1) |
| N(10) | 7274(2) | 7728(1) | 7656(1) | 14(1) |
| O(10) | 7761(2) | 8175(1) | 8240(1) | 23(1) |
| C(1) | 5840(2) | 6786(1) | 5088(1) | 22(1) |
| C(2) | 5365(2) | 7499(1) | 5147(2) | 24(1) |
| C(3) | 6654(2) | 7927(1) | 5468(2) | 23(1) |
| C(4) | 7934(2) | 7483(1) | 5585(2) | 20(1) |
| C(5) | 7427(2) | 6786(1) | 5358(2) | 21(1) |
| O(3) | 9428(2) | 6342(1) | 8574(1) | 35(1) |
| S(1) | 8675(1) | 5896(1) | 7787(1) | 14(1) |
| O(2) | 9493(2) | 5680(1) | 7106(1) | 25(1) |
| O(1) | 7122(2) | 6119(1) | 7325(1) | 15(1) |
| C(6) | 8300(3) | 5076(1) | 8365(2) | 32(1) |
| F(1) | 7531(2) | 5197(1) | 9010(2) | 66(1) |
| F(2) | 7546(2) | 4619(1) | 7710(2) | 61(1) |
| F(3) | 9584(2) | 4767(1) | 8836(1) | 44(1) |
| P(1) | 4258(1) | 6979(1) | 7075(1) | 8(1) |
| C(11) | 3253(2) | 7783(1) | 7244(1) | 10(1) |
| C(12) | 3854(2) | 8452(1) | 7151(1) | 13(1) |
| C(13) | 3120(2) | 9065(1) | 7331(1) | 17(1) |
| C(14) | 1784(2) | 9011(1) | 7589(1) | 18(1) |
| C(15) | 1174(2) | 8349(1) | 7678(1) | 18(1) |
| C(16) | 1909(2) | 7736(1) | 7516(1) | 14(1) |
| C(21) | 2972(2) | 6463(1) | 6137(1) | 11(1) |
| C(22) | 1713(2) | 6755(1) | 5501(1) | 14(1) |
| C(23) | 832(2) | 6348(1) | 4747(1) | 18(1) |
| C(24) | 1202(2) | 5649(1) | 4628(2) | 22(1) |
| C(25) | 2460(3) | 5355(1) | 5259(2) | 24(1) |
| C(26) | 3350(2) | 5757(1) | 6005(2) | 18(1) |
| C(31) | 4350(2) | 6499(1) | 8210(1) | 10(1) |

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|---------|---------|----------|-------|
| C(32) | 3198(2) | 6054(1) | 8324(1) | 14(1) |
| C(33) | 3276(2) | 5739(1) | 9222(1) | 16(1) |
| C(34) | 4495(2) | 5858(1) | 10011(1) | 14(1) |
| C(35) | 5643(2) | 6296(1) | 9904(1) | 15(1) |
| C(36) | 5577(2) | 6616(1) | 9008(1) | 13(1) |

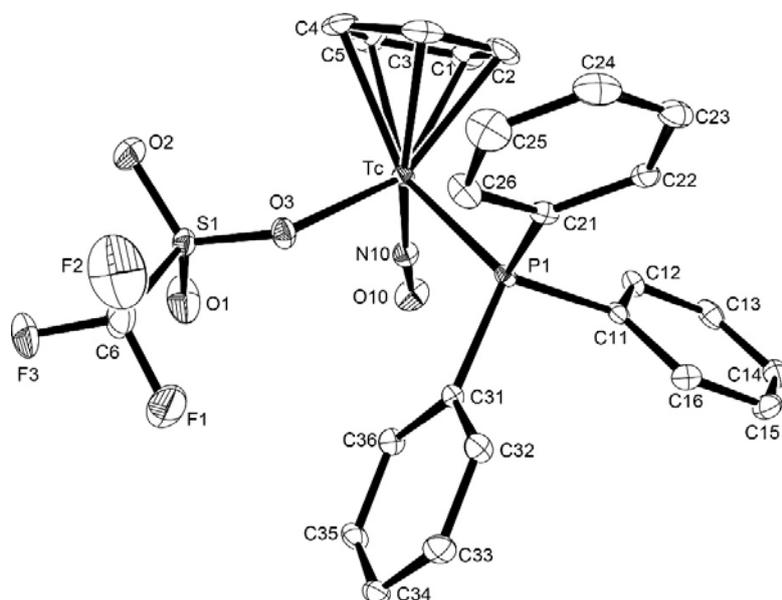


Abb. 7.20: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[Tc(NO)(CO)(Cp)(PPh₃)]BF₄Tabelle 7.43: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)(CO)(Cp)(PPh₃)]BF₄

| | | |
|---|---|----------------|
| Summenformel | C ₂₄ H ₂₀ NO ₂ PF ₄ BTc | |
| Molmasse (g/mol) | 570.19 | |
| Messtemperatur | 100(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | |
| Elementarzelle | a = 9.270(1) Å | α = 90° |
| | b = 17.374(1) Å | β = 100.29(1)° |
| | c = 14.270(1) Å | γ = 90° |
| Volumen | 2261.3(3) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.675 g/m ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.763 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1144 | |
| Kristallgröße | 0.400 x 0.070 x 0.010 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 2.344 - 26.417° | |
| Indizes | -11 ≤ h ≤ 11, -21 ≤ k ≤ 21, -17 ≤ l ≤ 17 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 47238 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 4651 [R(int) = 0.0554] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 100.0 % | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch | |
| T _{min} , T _{max} | 0.6734, 0.7454 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 4651/ 0/ 307 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.044 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0268, wR ₂ = 0.0622 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0362, wR ₂ = 0.0667 | |
| Restelektronendichte | 0.762 und -0.618 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | CCD, Bruker | |

Tabelle 7.44: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{CO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| Tc(1) | 5211(1) | 1282(1) | 6618(1) | 15(1) |
| N(10) | 4038(2) | 1610(1) | 5518(2) | 25(1) |
| O(10) | 3231(2) | 1826(1) | 4860(2) | 36(1) |
| C(20) | 5789(2) | 336(1) | 6123(2) | 14(1) |
| O(20) | 6145(2) | -230(1) | 5843(1) | 27(1) |
| C(1) | 4126(3) | 799(2) | 7788(2) | 30(1) |
| C(2) | 5645(3) | 903(2) | 8169(2) | 28(1) |
| C(3) | 5928(3) | 1696(2) | 8170(2) | 23(1) |
| C(4) | 3518(3) | 1523(2) | 7551(2) | 30(1) |
| C(5) | 4619(3) | 2079(2) | 7777(2) | 26(1) |
| P(1) | 7372(1) | 1841(1) | 6191(1) | 10(1) |
| C(11) | 7257(2) | 2860(1) | 5910(2) | 12(1) |
| C(12) | 5981(2) | 3274(1) | 5959(2) | 14(1) |
| C(13) | 5909(3) | 4057(1) | 5739(2) | 16(1) |
| C(14) | 7101(3) | 4422(1) | 5480(2) | 17(1) |
| C(15) | 8368(3) | 4012(1) | 5420(2) | 18(1) |
| C(16) | 8450(2) | 3232(1) | 5626(2) | 15(1) |
| C(21) | 8891(2) | 1711(1) | 7172(2) | 13(1) |
| C(22) | 9588(2) | 2331(1) | 7677(2) | 16(1) |
| C(23) | 10580(3) | 2207(2) | 8518(2) | 22(1) |
| C(24) | 10892(3) | 1466(2) | 8851(2) | 23(1) |
| C(25) | 10218(3) | 842(1) | 8332(2) | 20(1) |
| C(26) | 9225(3) | 962(1) | 7503(2) | 17(1) |
| C(31) | 7931(2) | 1414(1) | 5145(2) | 13(1) |
| C(32) | 9363(3) | 1168(1) | 5135(2) | 19(1) |
| C(33) | 9724(3) | 871(1) | 4300(2) | 23(1) |
| C(34) | 8678(3) | 817(1) | 3482(2) | 21(1) |
| C(35) | 7258(3) | 1065(1) | 3486(2) | 19(1) |
| C(36) | 6885(3) | 1357(1) | 4312(2) | 17(1) |
| B(1) | 2362(3) | 1132(2) | 1801(2) | 18(1) |

| | x | y | z | E(eq) |
|------|---------|---------|---------|-------|
| F(1) | 1351(2) | 989(1) | 2383(1) | 32(1) |
| F(2) | 3783(2) | 1054(1) | 2324(1) | 30(1) |
| F(3) | 2169(2) | 608(1) | 1053(1) | 32(1) |
| F(4) | 2191(2) | 1877(1) | 1431(1) | 32(1) |

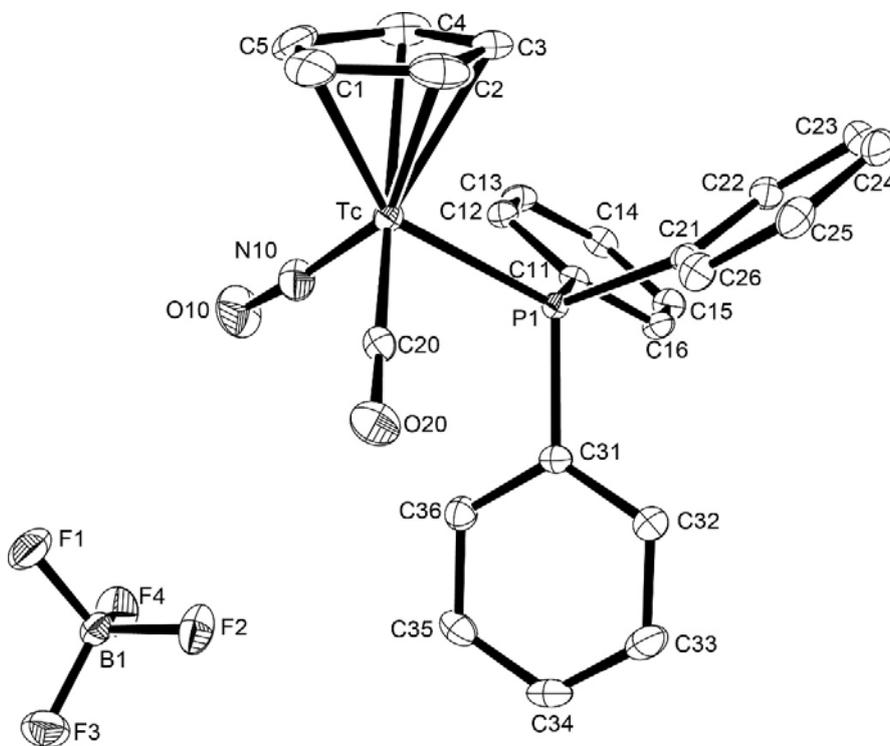


Abb. 7.21: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{CO})(\text{Cp})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[Tc(NO)(Cp)(Ph)(PPh₃)]Tabelle 7.45: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)(Cp)(Ph)(PPh₃)]

| | | |
|---|---|----------------|
| Summenformel | C ₂₉ H ₂₅ NOPTc | |
| Molmasse (g/mol) | 532.47 | |
| Messtemperatur | 100(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ | |
| Elementarzelle | a = 9.179(1) Å | α = 90° |
| | b = 13.937(1) Å | β = 112.89(2)° |
| | c = 10.048(7) Å | γ = 90° |
| Volumen | 1184.2(17) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.493 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.698 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 544 | |
| Kristallgröße | 0.250 x 0.160 x 0.120 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 2.408 - 27.909° | |
| Indizes | -12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -13 ≤ l ≤ 13 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 46079 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 5631 [R(int) = 0.0220] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 100.0 % | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch | |
| T _{min} , T _{max} | 0.6948, 0.7456 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 5631/ 1/ 298 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.714 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0141, wR ₂ = 0.0358 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0144, wR ₂ = 0.0361 | |
| Restelektronendichte | 0.274 und -0.412 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | CCD, Bruker | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.46: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{Cp})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|---------|----------|----------|-------|
| Tc(1) | 4743(1) | 1515(1) | 3965(1) | 11(1) |
| N(10) | 6213(2) | 2227(1) | 5235(2) | 14(1) |
| O(10) | 7129(2) | 2716(1) | 6165(2) | 24(1) |
| C(1) | 2564(2) | 546(2) | 2967(2) | 17(1) |
| C(2) | 1996(2) | 1482(2) | 3090(2) | 18(1) |
| C(3) | 2544(3) | 1718(2) | 4574(3) | 21(1) |
| C(4) | 3462(3) | 933(2) | 5381(3) | 22(1) |
| C(5) | 3475(2) | 206(2) | 4396(2) | 19(1) |
| C(41) | 6360(2) | 541(2) | 3592(2) | 13(1) |
| C(42) | 5938(3) | -403(2) | 3071(2) | 16(1) |
| C(46) | 7975(2) | 765(2) | 4010(2) | 14(1) |
| C(43) | 7052(3) | -1075(2) | 3023(2) | 18(1) |
| C(44) | 8642(3) | -828(2) | 3461(2) | 18(1) |
| C(45) | 9091(2) | 101(2) | 3942(2) | 16(1) |
| P(1) | 4584(1) | 2429(1) | 1940(1) | 9(1) |
| C(11) | 3732(2) | 3632(1) | 1817(2) | 11(1) |
| C(12) | 3494(2) | 4206(2) | 605(2) | 15(1) |
| C(13) | 2755(3) | 5095(2) | 449(3) | 18(1) |
| C(14) | 2299(2) | 5435(2) | 1536(2) | 18(1) |
| C(15) | 2569(3) | 4884(2) | 2762(2) | 18(1) |
| C(16) | 3272(2) | 3982(2) | 2899(2) | 14(1) |
| C(21) | 3293(2) | 1849(1) | 264(2) | 11(1) |
| C(22) | 1837(2) | 2226(2) | -663(2) | 14(1) |
| C(23) | 918(2) | 1726(1) | -1913(2) | 16(1) |
| C(26) | 3795(2) | 965(2) | -61(2) | 14(1) |
| C(25) | 2879(2) | 473(2) | -1307(2) | 16(1) |
| C(24) | 1434(3) | 856(2) | -2239(2) | 17(1) |
| C(31) | 6379(2) | 2712(1) | 1624(2) | 11(1) |
| C(32) | 7699(2) | 3069(1) | 2781(2) | 13(1) |
| C(33) | 9040(2) | 3369(2) | 2570(2) | 15(1) |

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| C(34) | 9077(2) | 3328(2) | 1197(2) | 16(1) |
| C(35) | 7782(3) | 2969(2) | 44(3) | 16(1) |
| C(36) | 6443(2) | 2657(2) | 257(2) | 14(1) |

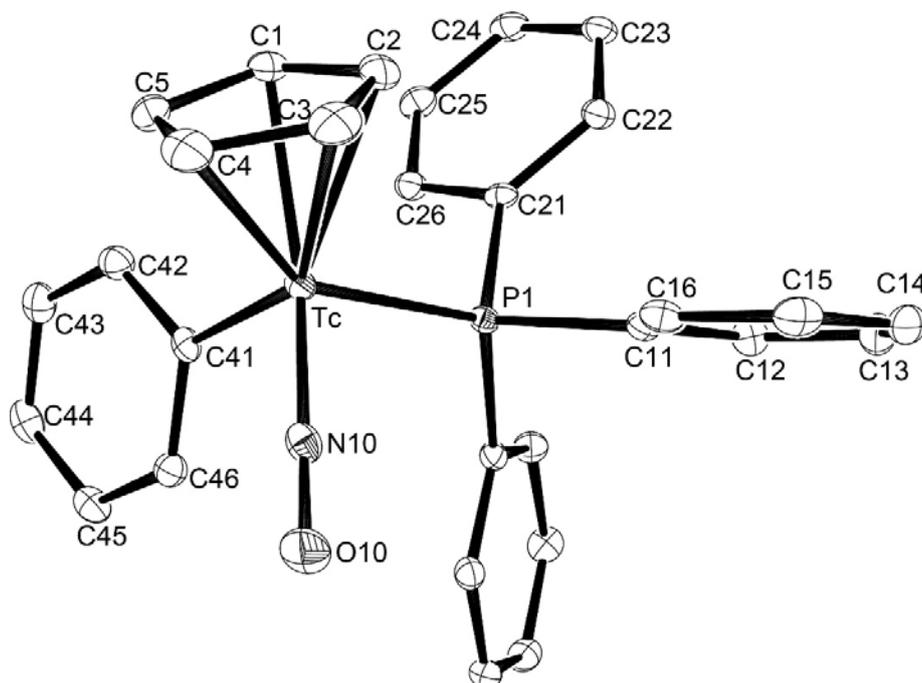


Abb. 7.22: Ellipsoiddarstellung von [Tc(NO)(Ph)(Cp)(PPh₃)]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[Tc(NO)Cl₃(PPh₃)(H₂O)]Tabelle 7.47: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)Cl₃(PPh₃)(H₂O)]

| | | |
|---|---|---------------|
| Summenformel | C ₁₈ H ₁₅ NO ₂ PCl ₃ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 512.63 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Elementarzelle | a = 11.125(5) Å | α = 90° |
| | b = 10.689(5) Å | β = 95.90(1)° |
| | c = 17.507(7) Å | γ = 90° |
| Volumen | 2070.8(16) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.644 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 1.172 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1020 | |
| Kristallgröße | 0.5 x 0.3 x 0.2 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 2.236 - 24.996°. | |
| Indizes | -13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 20 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 18249 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 3654 [R(int) = 0.2613] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.8 % | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch | |
| Tmin, Tmax | 0.4277, 0.7454 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 3654/ 3/ 235 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.010 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0684, wR ₂ = 0.1291 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.1495, wR ₂ = 0.1612 | |
| Restelektronendichte | 1.064 und -0.812 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | CCD, Bruker | |

Tabelle 7.48: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})]$

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|----------|---------|-------|
| Tc(01) | 6962(1) | 8379(1) | 5116(1) | 17(1) |
| N(10) | 8489(7) | 8494(7) | 5355(4) | 21(2) |
| O(10) | 9534(6) | 8634(6) | 5529(3) | 31(2) |
| Cl(1) | 6580(2) | 6669(2) | 5888(1) | 27(1) |
| Cl(2) | 6573(2) | 9866(2) | 6100(1) | 24(1) |
| Cl(3) | 6813(2) | 9928(2) | 4157(1) | 23(1) |
| O(1) | 5051(5) | 8279(6) | 4845(3) | 21(1) |
| P(1) | 7243(2) | 6936(2) | 4041(1) | 19(1) |
| C(11) | 5924(8) | 6960(8) | 3356(5) | 20(2) |
| C(12) | 5921(9) | 7641(9) | 2688(5) | 27(2) |
| C(13) | 4876(9) | 7740(9) | 2182(5) | 29(3) |
| C(14) | 3860(9) | 7148(10) | 2369(6) | 38(3) |
| C(15) | 3832(9) | 6460(9) | 3040(6) | 34(3) |
| C(16) | 4856(8) | 6388(8) | 3542(5) | 21(2) |
| C(21) | 8519(8) | 7295(9) | 3515(5) | 18(2) |
| C(22) | 9197(8) | 8383(10) | 3623(5) | 26(2) |
| C(23) | 10195(9) | 8589(10) | 3217(5) | 32(3) |
| C(24) | 10490(9) | 7693(12) | 2705(5) | 40(3) |
| C(25) | 9849(10) | 6582(12) | 2588(5) | 43(3) |
| C(26) | 8878(9) | 6401(10) | 2996(5) | 30(3) |
| C(31) | 7497(8) | 5320(9) | 4315(5) | 17(2) |
| C(32) | 8330(8) | 5046(9) | 4940(5) | 29(2) |
| C(33) | 8577(9) | 3828(9) | 5169(6) | 29(2) |
| C(34) | 8018(9) | 2841(10) | 4750(6) | 36(3) |
| C(35) | 7208(9) | 3090(10) | 4121(6) | 34(3) |
| C(36) | 6936(8) | 4310(9) | 3903(5) | 26(2) |

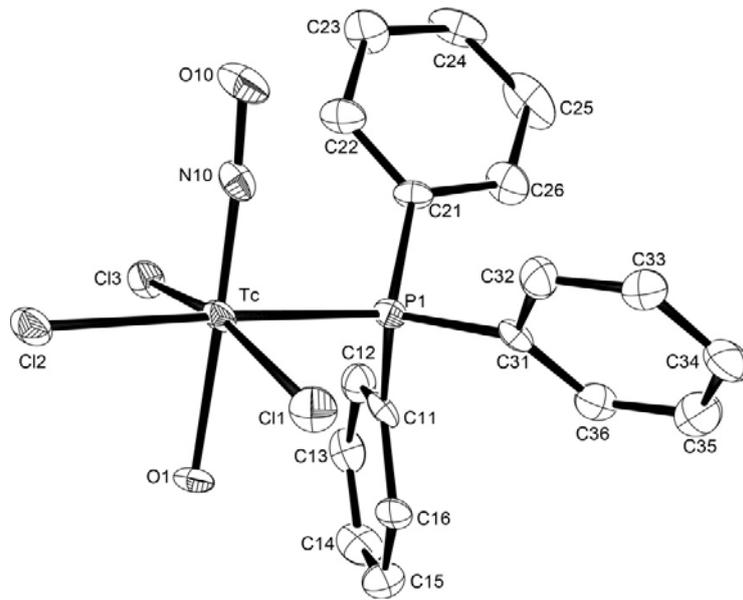


Abb. 7.23: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})]$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[Tc(NO)Br₃(OPPh₃)₂] · 1/2 CH₂Cl₂Tabelle 7.49: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Tc(NO)Br₃(OPPh₃)₂] · 1/2 CH₂Cl₂

| | | |
|---|--|---------------|
| Summenformel | C _{36.50} H ₃₁ NO ₃ P ₂ Br ₃ ClTc | |
| Molmasse (g/mol) | 966.74 | |
| Messtemperatur | 100(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | |
| Elementarzelle | a = 12.551(1) Å | α = 90° |
| | b = 14.394(1) Å | β = 97.55(1)° |
| | c = 44.488(4) Å | γ = 90° |
| Volumen | 7967.5(11) Å ³ | |
| Z | 8 | |
| Berechnete Dichte | 1.612 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 3.552 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 3808 | |
| Kristallgröße | 0.1 x 0.08 x 0.06 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.152 - 24.999° | |
| Indizes | -14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -50 ≤ l ≤ 52 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 47263 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 13834 [R(int) = 0.1777] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 98.6 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 13834/ 99/ 881 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.867 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0673, wR ₂ = 0.1388 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.1770, wR ₂ = 0.1782 | |
| Restelektronendichte | 0.668 und -0.968 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | CCD, Bruker | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.50: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{OPPh}_3)_2] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|----------|---------|--------|
| Tc(1) | 3115(1) | 3393(1) | 814(1) | 59(1) |
| Br(11) | 2557(1) | 4587(1) | 416(1) | 104(1) |
| Br(12) | 3557(1) | 2115(1) | 1192(1) | 82(1) |
| Br(13) | 5045(1) | 3794(1) | 826(1) | 90(1) |
| P(11) | 3772(3) | 1793(3) | 275(1) | 76(1) |
| P(12) | 651(3) | 2758(2) | 862(1) | 67(1) |
| O(10) | 2912(7) | 4653(6) | 1295(2) | 94(3) |
| O(12) | 1593(7) | 2920(6) | 730(2) | 82(2) |
| O(11) | 3285(7) | 2466(6) | 466(2) | 79(2) |
| N(10) | 2957(7) | 4195(7) | 1107(2) | 62(3) |
| C(121) | 4875(12) | 1151(9) | 482(3) | 74(4) |
| C(122) | 5908(13) | 1265(11) | 428(3) | 100(5) |
| C(123) | 6781(13) | 797(12) | 597(4) | 108(5) |
| C(124) | 6558(16) | 249(13) | 823(4) | 118(6) |
| C(125) | 5530(15) | 110(11) | 881(4) | 108(5) |
| C(126) | 4667(13) | 573(10) | 720(3) | 102(5) |
| C(111) | 4245(11) | 2370(11) | -32(3) | 84(4) |
| C(116) | 4502(13) | 3299(12) | -22(3) | 102(5) |
| C(112) | 4374(14) | 1860(14) | -292(3) | 123(6) |
| C(115) | 4884(15) | 3776(13) | -265(4) | 123(6) |
| C(114) | 5002(15) | 3280(16) | -513(4) | 126(6) |
| C(113) | 4763(17) | 2326(18) | -534(4) | 149(8) |
| C(141) | 513(10) | 1539(8) | 926(2) | 64(3) |
| C(142) | 1163(10) | 919(8) | 794(3) | 69(3) |
| C(143) | 1011(11) | -14(9) | 830(3) | 80(4) |
| C(146) | -280(11) | 1198(10) | 1094(3) | 82(4) |
| C(145) | -415(12) | 272(10) | 1138(3) | 88(4) |
| C(144) | 235(13) | -341(9) | 1001(3) | 88(4) |
| C(151) | 573(9) | 3352(8) | 1207(2) | 60(3) |
| C(156) | 1042(9) | 2976(9) | 1472(3) | 67(3) |

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|-----------|----------|---------|---------|
| C(152) | 122(10) | 4219(8) | 1209(3) | 76(4) |
| C(153) | 145(12) | 4711(10) | 1483(4) | 91(4) |
| C(154) | 611(12) | 4324(14) | 1746(4) | 98(5) |
| C(155) | 1038(11) | 3436(12) | 1743(3) | 86(4) |
| C(161) | -452(11) | 3118(8) | 589(3) | 77(3) |
| C(162) | -1524(11) | 3053(9) | 649(3) | 91(4) |
| C(163) | -2345(13) | 3312(11) | 429(4) | 112(5) |
| C(166) | -266(14) | 3410(15) | 313(3) | 148(8) |
| C(164) | -2162(16) | 3620(15) | 161(4) | 155(8) |
| C(165) | -1138(16) | 3673(19) | 88(5) | 200(12) |
| Te(2) | 1666(1) | 3164(1) | 3105(1) | 54(1) |
| N(20) | 1768(15) | 1935(7) | 3169(4) | 75(1) |
| O(20) | 1649(14) | 1212(7) | 3158(4) | 75(1) |
| Br(21) | 2643(1) | 3432(1) | 3629(1) | 73(1) |
| Br(22) | 856(1) | 3017(1) | 2559(1) | 67(1) |
| Br(23) | -47(2) | 3293(2) | 3283(1) | 75(1) |
| Br(24) | 1447(3) | 1561(3) | 3177(1) | 75(1) |
| P(21) | 1356(2) | 5472(2) | 2895(1) | 48(1) |
| P(22) | 4253(2) | 2764(2) | 2962(1) | 49(1) |
| O(22) | 3130(5) | 3161(5) | 2937(2) | 57(2) |
| O(21) | 1816(5) | 4588(4) | 3042(1) | 48(2) |
| C(211) | 1838(8) | 5618(7) | 2534(2) | 51(3) |
| C(212) | 2638(8) | 5027(7) | 2464(3) | 54(3) |
| C(213) | 3049(9) | 5148(7) | 2195(3) | 63(3) |
| C(214) | 2665(9) | 5827(8) | 1991(3) | 61(3) |
| C(215) | 1469(9) | 6337(7) | 2333(2) | 53(3) |
| C(216) | 1882(9) | 6441(9) | 2067(3) | 70(3) |
| C(221) | 1819(7) | 6424(7) | 3138(2) | 47(3) |
| C(222) | 2583(8) | 6252(8) | 3392(2) | 56(3) |
| C(223) | 1473(9) | 7333(7) | 3076(3) | 59(3) |
| C(224) | 2965(10) | 6969(10) | 3580(3) | 72(3) |
| C(225) | 1876(9) | 8034(8) | 3270(3) | 65(3) |

7 Kristallographischer Anhang

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|-----------|----------|---------|---------|
| C(226) | 2621(9) | 7869(9) | 3526(3) | 68(3) |
| C(227) | 4466(10) | -130(9) | 3387(3) | 79(4) |
| C(231) | -75(8) | 5521(7) | 2831(2) | 50(3) |
| C(232) | -1750(10) | 5745(10) | 3033(3) | 80(4) |
| C(233) | -2297(10) | 5383(10) | 2778(3) | 86(4) |
| C(234) | -629(9) | 5812(7) | 3065(3) | 60(3) |
| C(235) | -1771(11) | 5119(11) | 2549(3) | 90(4) |
| C(236) | -656(9) | 5176(9) | 2575(3) | 68(3) |
| C(241) | 4590(9) | 2672(6) | 2584(2) | 52(3) |
| C(242) | 3790(9) | 2685(7) | 2350(2) | 58(3) |
| C(243) | 4016(11) | 2579(9) | 2047(3) | 77(4) |
| C(244) | 5073(13) | 2493(8) | 2004(3) | 80(4) |
| C(245) | 5672(11) | 2618(9) | 2537(3) | 81(4) |
| C(246) | 5870(12) | 2493(9) | 2244(4) | 89(4) |
| C(251) | 5183(9) | 3528(8) | 3184(3) | 64(3) |
| C(252) | 4893(10) | 4431(8) | 3222(3) | 67(3) |
| C(253) | 6185(10) | 3230(9) | 3315(3) | 91(5) |
| C(254) | 6879(11) | 3847(10) | 3482(3) | 96(5) |
| C(255) | 6554(10) | 4750(9) | 3522(3) | 77(4) |
| C(256) | 5560(12) | 5025(9) | 3391(3) | 80(4) |
| C(261) | 4394(8) | 1627(7) | 3130(2) | 50(3) |
| C(262) | 4490(10) | 1521(8) | 3440(3) | 75(4) |
| C(263) | 4548(11) | 633(9) | 3561(3) | 85(4) |
| C(265) | 4343(9) | -27(7) | 3071(3) | 70(4) |
| C(266) | 4312(9) | 851(8) | 2940(3) | 63(3) |
| Cl(98) | 1353(10) | 6880(6) | 1184(2) | 150(4) |
| Cl(99) | 2263(12) | 7566(7) | 693(3) | 176(5) |
| C(99) | 2170(40) | 6806(19) | 913(8) | 165(19) |
| C(131) | 2809(11) | 943(11) | 118(3) | 88(4) |
| C(132) | 2951(16) | -22(13) | 164(4) | 136(7) |
| C(136) | 1899(14) | 1294(17) | -37(4) | 151(8) |
| C(135) | 1092(16) | 660(19) | -179(5) | 160(9) |

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|----------|----------|---------|
| C(133) | 2180(20) | -660(17) | 34(6) | 181(9) |
| C(134) | 1230(30) | -270(20) | -155(7) | 203(12) |
| Cl(88) | 2349(10) | 623(10) | 4088(4) | 172(5) |
| Cl(89) | 1125(16) | 1380(18) | 4455(5) | 306(11) |
| C(88) | 1940(40) | 1580(50) | 4181(13) | 260(40) |

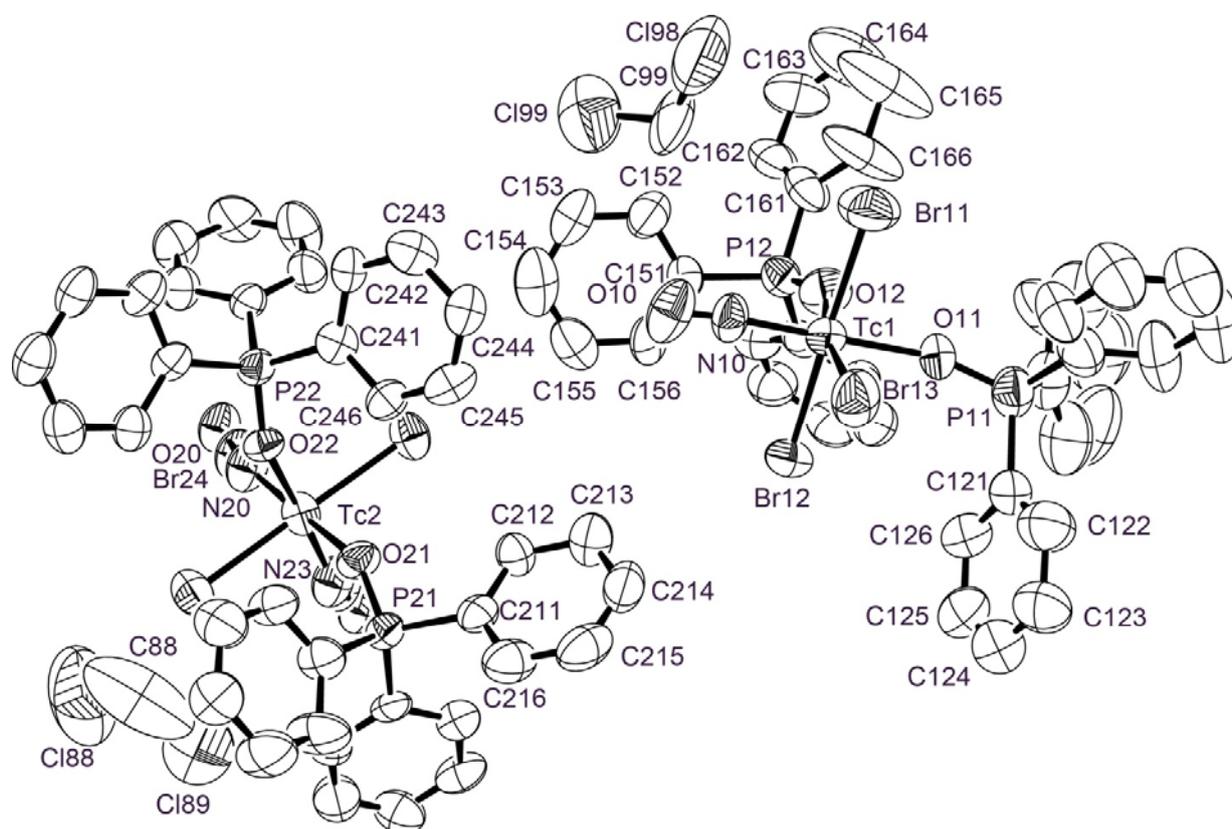


Abb. 7.24: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{OPPh}_3)_2] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung der Darstellung wurden nur ausgewählte Atome beschriftet. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[TcCl₂(L5)]Tabelle 7.51: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [TcCl₂(L5)]

| | | |
|---|---|---------------|
| Summenformel | C ₁₇ H ₂₃ N ₅ O ₂ S ₂ Cl ₂ Tc | |
| Molmasse (g/mol) | 562.42 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Elementarzelle | a = 8.048(5) Å | α = 90° |
| | b = 13.490(5) Å | β = 91.66(1)° |
| | c = 20.070(5) Å | γ = 90° |
| Volumen | 2178.0(17) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.715 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 1.123 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1140 | |
| Kristallgröße | 0.4 x 0.2 x 0.15 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.400 - 26.996° | |
| Indizes | -10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -22 ≤ l ≤ 25 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 13353 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 4728 [R(int) = 0.0752] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.4 % | |
| Absorptionskorrektur | Integration | |
| T _{min} , T _{max} | 0.865, 0.967 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 4728/ 0/ 256 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.825 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0421, wR ₂ = 0.0689 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0930, wR ₂ = 0.0778 | |
| Restelektronendichte | 0.926 und -0.758 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

Tabelle 7.52: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von [TcCl₂(L5)]

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| Tc(1) | 6684(1) | 2327(1) | 3684(1) | 24(1) |
| Cl(1) | 8085(1) | 2696(1) | 4727(1) | 40(1) |
| Cl(2) | 5418(1) | 2111(1) | 2604(1) | 34(1) |
| N(1) | 8502(4) | 3062(2) | 3210(2) | 25(1) |
| C(2) | 9904(5) | 2600(3) | 3047(2) | 26(1) |
| C(3) | 11171(6) | 3092(3) | 2733(2) | 33(1) |
| C(4) | 10969(6) | 4085(3) | 2573(2) | 35(1) |
| C(5) | 9491(5) | 4557(3) | 2726(2) | 30(1) |
| C(6) | 8273(5) | 4033(3) | 3040(2) | 26(1) |
| C(11) | 9985(6) | 1525(3) | 3233(2) | 29(1) |
| N(11) | 8516(4) | 1256(2) | 3527(2) | 29(1) |
| O(11) | 11190(4) | 1024(2) | 3129(2) | 47(1) |
| C(12) | 7949(6) | 415(3) | 3826(2) | 31(1) |
| S(11) | 5955(2) | 680(1) | 4063(1) | 38(1) |
| N(12) | 8649(5) | -451(3) | 3934(2) | 45(1) |
| C(13) | 10267(8) | -814(4) | 3647(3) | 61(2) |
| C(14) | 11586(8) | -598(5) | 4149(4) | 73(1) |
| C(15) | 7762(7) | -1217(3) | 4328(3) | 44(1) |
| C(16) | 6694(8) | -1873(5) | 3887(3) | 73(1) |
| N(21) | 5875(4) | 3803(2) | 3658(2) | 26(1) |
| O(21) | 6141(5) | 5249(2) | 3036(2) | 53(1) |
| C(21) | 6646(6) | 4456(3) | 3233(2) | 32(1) |
| C(22) | 4367(5) | 3797(3) | 3946(2) | 27(1) |
| N(22) | 3364(4) | 4540(2) | 4087(2) | 30(1) |
| S(21) | 3953(1) | 2582(1) | 4145(1) | 35(1) |
| C(23) | 3831(6) | 5604(3) | 4090(3) | 37(1) |
| C(24) | 2843(7) | 6212(4) | 3591(3) | 49(1) |
| C(25) | 1755(5) | 4304(4) | 4384(2) | 34(1) |
| C(26) | 1855(6) | 4258(4) | 5133(3) | 43(1) |

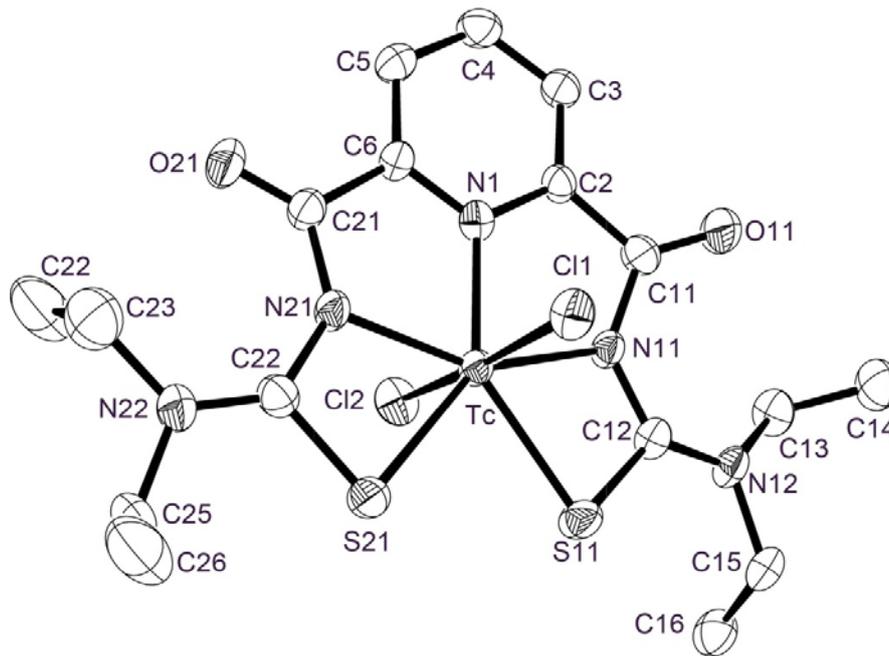


Abb. 7.25: Ellipsoiddarstellung von [TcCl₂(L₅)]. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[{TcCl(Hpyr(Et₂tu)₂)₂O₂}] · 2 (CH₃)₂CO

Tabelle 7.53: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [{{TcCl(Hpyr(Et₂tu)₂)₂O₂}] · 2 (CH₃)₂CO

| | | |
|--|--|----------------------------|
| Summenformel | C ₇₀ H ₉₈ N ₂₀ O ₁₂ S ₈ Cl ₄ Tc ₄ | |
| Molmasse (g/mol) | 2201.96 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 13.761(2) Å | $\alpha = 111.93(1)^\circ$ |
| | b = 14.295(2) Å | $\beta = 99.72(2)^\circ$ |
| | c = 15.016(3) Å | $\gamma = 100.38(1)^\circ$ |
| Volumen | 2603.5(8) Å ³ | |
| Z | 1 | |
| Berechnete Dichte | 1.404 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.841 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1122 | |
| Kristallgröße | 0.20 x 0.15 x 0.10 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.352 - 26.996° | |
| Indizes | -17<=h<=17, -18<=k<=18, -18<=l<=19 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 23128 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 11286 [R(int) = 0.1548] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.3 % | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 11286/ 3/ 535 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.848 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2sigma(I)] | R ₁ = 0.0845, wR ₂ = 0.1920 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.2307, wR ₂ = 0.2521 | |
| Restelektronendichte | 1.304 und -0.982 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.54: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\{\{\text{TcCl}(\text{Hpyr}(\text{Et}2\text{tu})_2)\}_2\text{O}\}_2] \cdot 2 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|-----------|----------|-----------|--------|
| Tc(1) | 9491(1) | 1712(1) | 2806(1) | 49(1) |
| Cl(1) | 13620(3) | 3498(3) | 2329(3) | 86(1) |
| O(1) | 10761(6) | 2292(6) | 2699(6) | 54(2) |
| Tc(2) | 11998(1) | 2805(1) | 2554(1) | 50(1) |
| Cl(2) | 7841(3) | 909(3) | 2915(3) | 81(1) |
| S(11) | 11809(3) | 4537(2) | 3176(2) | 59(1) |
| S(21) | 12867(3) | 2861(3) | 4085(3) | 67(1) |
| S(31) | 10197(3) | 1731(2) | 4369(2) | 62(1) |
| S(41) | 9137(3) | 3364(2) | 3433(3) | 64(1) |
| O(11) | 11341(7) | 2635(6) | 1193(6) | 60(2) |
| O(21) | 12225(6) | 1369(6) | 1914(6) | 59(2) |
| O(31) | 9676(6) | 253(5) | 2165(6) | 58(2) |
| O(41) | 8763(6) | 1524(6) | 1426(6) | 58(2) |
| N(1) | 10238(7) | 1522(6) | -740(7) | 51(2) |
| N(2) | 7667(7) | 413(7) | -464(7) | 54(3) |
| N(11) | 10332(8) | 3851(7) | 1401(7) | 58(3) |
| N(12) | 10477(8) | 5414(7) | 2629(8) | 71(3) |
| N(21) | 13782(8) | 1455(9) | 2927(8) | 74(4) |
| N(22) | 14763(10) | 2691(11) | 4390(10) | 107(5) |
| N(31) | 10998(7) | 117(7) | 3297(7) | 52(2) |
| N(30) | 11594(8) | 925(7) | 4977(7) | 61(3) |
| N(41) | 7561(8) | 2502(7) | 1712(7) | 56(3) |
| N(42) | 7328(7) | 3709(7) | 3091(7) | 49(2) |
| C(11) | 10632(10) | 3001(9) | 913(9) | 57(3) |
| C(12) | 10810(9) | 4536(9) | 2317(8) | 49(3) |
| C(13) | 10798(10) | 6233(9) | 3653(9) | 67(4) |
| C(14) | 10005(10) | 2385(8) | -139(9) | 57(3) |
| C(15) | 9170(10) | 2514(9) | -669(10) | 64(4) |
| C(16) | 8877(10) | 1710(9) | -1651(10) | 69(4) |
| C(17) | 10429(10) | -1105(8) | 1642(9) | 56(3) |

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|-----------|----------|----------|---------|
| C(18) | 11680(14) | 7085(12) | 3813(13) | 111(6) |
| C(19) | 9855(16) | 5709(13) | 1793(15) | 115(7) |
| C(20) | 8877(18) | 5314(15) | 1789(14) | 128(8) |
| C(21) | 12989(11) | 1029(11) | 2140(10) | 69(4) |
| C(22) | 13828(11) | 2317(11) | 3741(10) | 72(4) |
| C(23) | 13006(10) | 30(11) | 1380(9) | 67(4) |
| C(24) | 13658(12) | -618(12) | 1385(11) | 88(5) |
| C(25) | 6624(11) | 1446(11) | -417(11) | 84(5) |
| C(26) | 7430(10) | 1278(9) | 156(10) | 66(4) |
| C(27) | 14974(14) | 3649(15) | 5350(11) | 112(6) |
| C(28) | 15657(12) | 2216(12) | 4064(14) | 101(6) |
| C(29) | 15641(16) | 1384(15) | 4385(15) | 131(8) |
| C(30) | 14750(20) | 3370(20) | 6078(18) | 185(12) |
| C(31) | 10353(9) | -163(9) | 2430(8) | 50(3) |
| C(32) | 10978(10) | 882(8) | 4170(9) | 58(3) |
| C(33) | 11796(11) | 1760(10) | 5954(10) | 71(4) |
| C(34) | 12119(12) | 81(10) | 4890(11) | 75(4) |
| C(35) | 13123(14) | 328(13) | 4669(15) | 109(6) |
| C(36) | 11079(14) | 1508(12) | 6542(13) | 102(5) |
| C(41) | 7947(9) | 3133(9) | 2674(9) | 54(3) |
| C(42) | 7965(10) | 1798(10) | 1169(9) | 57(3) |
| C(43) | 7618(11) | 4452(10) | 4141(9) | 68(4) |
| C(47) | 6281(13) | 4252(15) | 1966(15) | 111(6) |
| C(45) | 8337(11) | 5521(9) | 4318(12) | 82(4) |
| C(46) | 6284(10) | 3590(10) | 2518(11) | 69(4) |
| O(100) | 2159(8) | 1034(9) | 9464(10) | 102(4) |
| C(101) | 3045(15) | 1747(19) | 9590(20) | 145(9) |
| C(103) | 3953(15) | 1280(20) | 9640(20) | 184(12) |
| C(102) | 3040(20) | 2250(20) | 8960(20) | 200(14) |

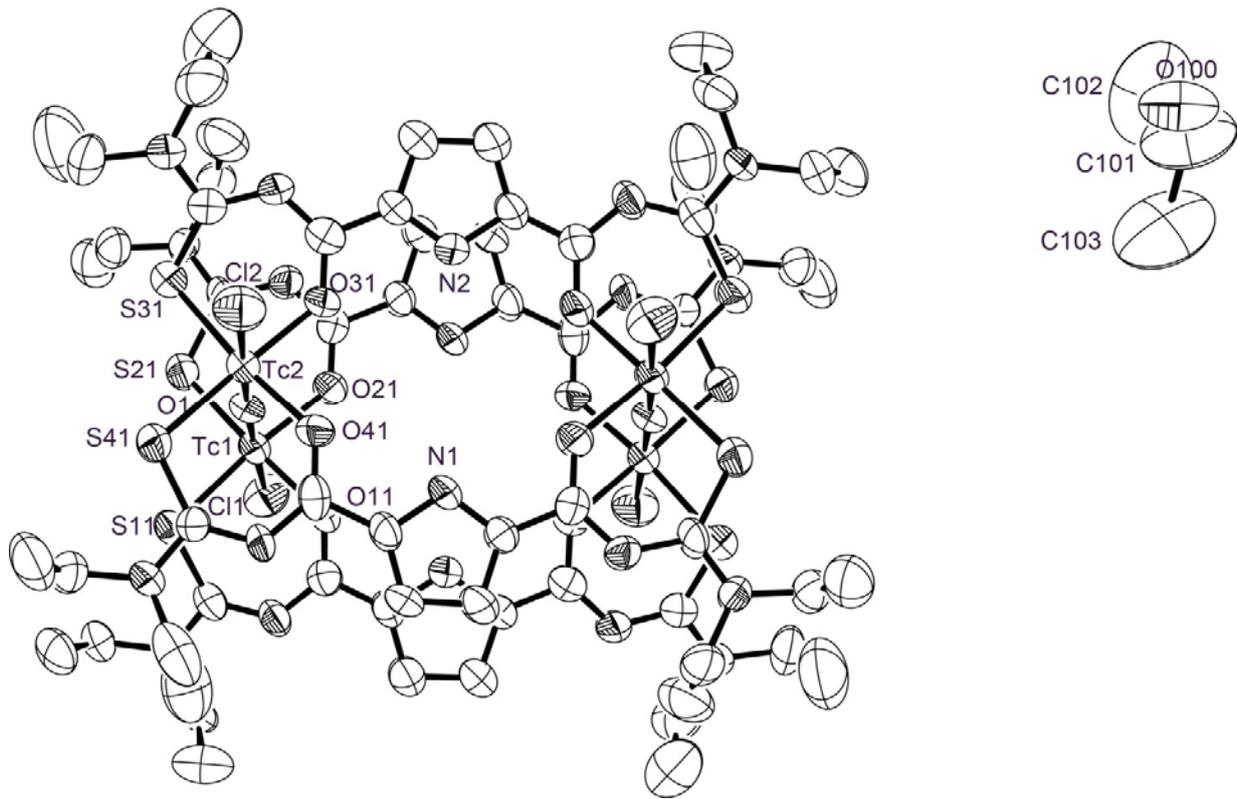


Abb. 7.26: Ellipsoiddarstellung von $[\{\{\text{TcCl}(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)_2\text{O}\}_2] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung der Darstellung wurden nur ausgewählte Atome beschriftet. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[{ReO(OMe)(Hpyr(Et₂tu)₂)}₂] · 2 CH₂Cl₂ · MeOHTabelle 7.55: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [ReO(OMe)(Hpyr(Et₂tu)₂)]₂ · 2 CH₂Cl₂ · MeOH

| | | |
|---|---|---------------|
| Summenformel | C ₃₇ H ₆₂ N ₁₀ O ₉ S ₄ Cl ₄ Re ₂ | |
| Molmasse (g/mol) | 1433.41 | |
| Messtemperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2/n | |
| Elementarzelle | a = 18.788(1) Å | α = 90° |
| | b = 7.754(4) Å | β = 98.68(6)° |
| | c = 20.767(1) Å | γ = 90° |
| Volumen | 2990.6(3) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.592 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 4.413 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1416 | |
| Kristallgröße | 0.40 x 0.20 x 0.10 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.42 - 27.00° | |
| Indizes | -24 ≤ h ≤ 24, -9 ≤ k ≤ 8, -26 ≤ l ≤ 23 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 16547 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 6445 [R(int) = 0.0482] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 98.8 % | |
| Absorptionskorrektur | Integration | |
| T _{min} , T _{max} | 0.3665, 0.6769 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 6445/ 0/ 333 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.990 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0464, wR ₂ = 0.1304 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0731, wR ₂ = 0.1397 | |
| Restelektronendichte | 2.235 und -1.001 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | CCD, Bruker | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.56: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| Re(1) | 8290(1) | 6623(1) | 5808(1) | 28(1) |
| O(1) | 8291(3) | 4437(8) | 5819(3) | 43(2) |
| O(40) | 8169(3) | 8963(9) | 6039(3) | 39(1) |
| C(40) | 7940(5) | 9910(15) | 6543(5) | 55(3) |
| O(11) | 8711(3) | 6439(8) | 6815(3) | 33(1) |
| O(12) | 7261(3) | 6409(8) | 6110(3) | 34(1) |
| S(11) | 9434(1) | 7085(3) | 5543(1) | 37(1) |
| S(12) | 7767(1) | 7087(3) | 4731(1) | 39(1) |
| N(11) | 8713(3) | 7056(10) | 8091(3) | 31(2) |
| C(1) | 8296(5) | 6931(17) | 11486(4) | 54(3) |
| C(2) | 8129(8) | 8610(20) | 11823(7) | 92(5) |
| C(3) | 9358(5) | 7558(15) | 10944(5) | 45(2) |
| C(4) | 9755(6) | 5916(19) | 10938(7) | 70(4) |
| C(5) | 11276(5) | 7763(16) | 6794(5) | 51(3) |
| C(6) | 11488(7) | 6260(20) | 7219(7) | 87(5) |
| C(7) | 11010(4) | 6976(12) | 5601(5) | 38(2) |
| C(8) | 11092(5) | 8603(15) | 5230(5) | 51(3) |
| C(11) | 9293(4) | 7510(12) | 7788(4) | 31(2) |
| C(12) | 9802(4) | 8227(13) | 8266(4) | 40(2) |
| C(13) | 9531(4) | 8210(13) | 8850(4) | 41(2) |
| C(14) | 8856(4) | 7491(11) | 8733(4) | 30(2) |
| C(15) | 8318(4) | 7125(11) | 9164(4) | 29(2) |
| C(16) | 8161(4) | 7261(12) | 10275(4) | 32(2) |
| C(17) | 9282(4) | 7172(11) | 7096(4) | 29(2) |
| C(18) | 10023(4) | 7290(11) | 6274(4) | 30(2) |
| C(21) | 7560(20) | 3590(40) | 7339(14) | 88(9) |
| N(1) | 8575(4) | 7283(10) | 10874(3) | 34(2) |
| N(2) | 8529(3) | 7508(11) | 9780(3) | 34(2) |
| N(3) | 9880(3) | 7607(10) | 6875(4) | 35(2) |
| N(4) | 10735(4) | 7328(11) | 6220(4) | 38(2) |

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|----------|----------|-------|
| Cl(1) | 10589(3) | 2355(8) | 6269(3) | 58(1) |
| Cl(2) | 9746(3) | 2706(7) | 7337(2) | 46(1) |
| Cl(3) | 8702(3) | 2253(9) | 9601(4) | 69(2) |
| Cl(4) | 8156(3) | 2369(8) | 10839(3) | 57(1) |
| C(100) | 9720(9) | 2240(20) | 6522(8) | 34(4) |
| C(101) | 7957(7) | 2036(19) | 9991(9) | 30(4) |
| O(21) | 7500 | 5065(14) | 7500 | 61(3) |

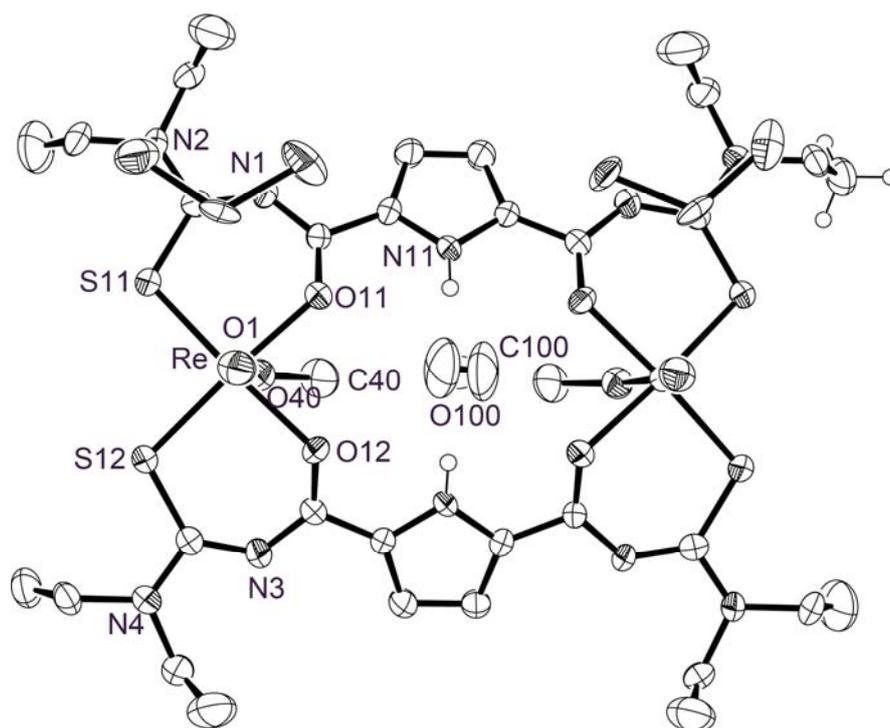


Abb. 7.27: Ellipsoiddarstellung von $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung der Darstellung wurden nur ausgewählte Atome beschriftet. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

[{ReO(OMe)(fur(Et₂tu)₂)}₂] · 2 CH₂Cl₂Tabelle 7.57: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [ReO(OMe)(fur(Et₂tu)₂)]₂ · 2 CH₂Cl₂

| | | |
|---|---|----------------------------|
| Summenformel | C ₃₆ H ₄₈ N ₈ O ₁₀ S ₄ Cl ₄ Re ₂ | |
| Molmasse (g/mol) | 1395.26 | |
| Messtemperatur | 117(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | a = 9.537(2) Å | $\alpha = 110.65(1)^\circ$ |
| | b = 10.328(2) Å | $\beta = 92.47(1)^\circ$ |
| | c = 13.311(2) Å | $\gamma = 94.40(1)^\circ$ |
| Volumen | 1219.8(4) Å ³ | |
| Z | 1 | |
| Berechnete Dichte | 1.899 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 5.408 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 682 | |
| Kristallgröße | 0.25 x 0.16 x 0.12 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 2.603 - 28.018 | |
| Indizes | -12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 43252 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 5870 [R(int) = 0.0260] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.7 % | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch | |
| T _{min} , T _{max} | 0.5387, 0.7456 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 5870/ 0/ 289 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 1.088 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0289, wR ₂ = 0.0698 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.0314, wR ₂ = 0.0717 | |
| Restelektronendichte | 2.708 und -1.699 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | CCD, Bruker | |

Tabelle 7.58: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{fur}(\text{Etztu})_2)\}_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|----------|----------|--------|
| Re(1) | 2356(1) | 3679(1) | 2398(1) | 23(1) |
| S(21) | 1990(1) | 1607(1) | 919(1) | 24(1) |
| S(11) | 748(1) | 4764(1) | 1665(1) | 24(1) |
| O(11) | 2792(4) | 5444(3) | 3802(3) | 38(1) |
| O(21) | 3798(4) | 2859(3) | 3186(3) | 38(1) |
| O(20) | 1046(4) | 3167(3) | 3176(3) | 36(1) |
| O(10) | 3901(4) | 4370(3) | 1893(3) | 39(1) |
| O(1) | 4040(3) | 7285(2) | 5586(2) | 17(1) |
| N(11) | 1448(3) | 7126(3) | 3533(2) | 19(1) |
| N(12) | -120(4) | 7272(3) | 2276(2) | 22(1) |
| N(21) | 4097(3) | 637(3) | 1936(2) | 21(1) |
| N(22) | 2959(4) | -846(3) | 388(3) | 25(1) |
| C(1) | 3064(4) | 7696(4) | 5013(3) | 17(1) |
| C(2) | 2947(4) | 9081(4) | 5487(3) | 25(1) |
| C(3) | 3904(5) | 9565(4) | 6416(3) | 26(1) |
| C(4) | 5457(4) | 1561(4) | 3563(3) | 18(1) |
| C(11) | 2387(4) | 6639(4) | 4018(3) | 18(1) |
| C(12) | 719(4) | 6468(4) | 2567(3) | 18(1) |
| C(13) | -852(5) | 6876(5) | 1199(3) | 32(1) |
| C(15) | -304(4) | 8688(4) | 3017(3) | 24(1) |
| C(16) | 819(6) | 9761(5) | 2943(5) | 42(1) |
| C(14) | -2353(6) | 6326(6) | 1136(4) | 44(1) |
| C(21) | 4356(4) | 1727(4) | 2826(3) | 19(1) |
| C(22) | 3093(4) | 429(4) | 1133(3) | 18(1) |
| C(24) | 2167(5) | -1094(5) | -1483(3) | 36(1) |
| C(23) | 1803(4) | -1345(4) | -470(3) | 27(1) |
| C(25) | 3991(5) | -1873(4) | 392(4) | 37(1) |
| C(26) | 3544(6) | -2718(5) | 1050(5) | 46(1) |
| C(20) | 550(12) | 3355(11) | 4170(7) | 103(3) |
| Cl(99) | 7700(2) | 4712(2) | 3286(1) | 63(1) |

7 Kristallographischer Anhang

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|---------|---------|---------|-------|
| Cl(98) | 6629(2) | 7422(1) | 4144(1) | 49(1) |
| C(99) | 6438(6) | 5671(5) | 4090(4) | 37(1) |

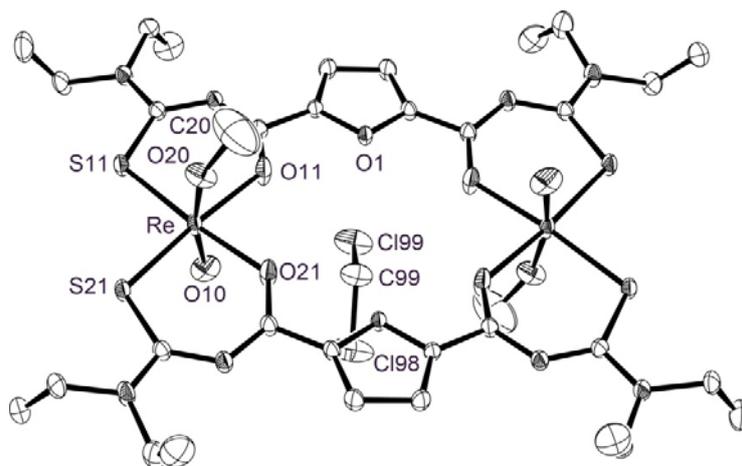


Abb. 7.28: Ellipsoiddarstellung von $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{fur}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung der Darstellung wurden nur ausgewählte Atome beschriftet. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

$$[\{\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2\text{O}\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$$

 Tabelle 7.59: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[\{\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2\text{O}\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

| | | |
|---|---|---------------------------|
| Summenformel | $\text{C}_{64}\text{H}_{84}\text{N}_{20}\text{O}_{15}\text{S}_8\text{Re}_4$ | |
| Molmasse (g/mol) | 2374.79 | |
| Messtemperatur | 223(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | $\text{P}\bar{1}$ | |
| Elementarzelle | $a = 15.517(5)$ Å | $\alpha = 86.11(1)^\circ$ |
| | $b = 16.385(5)$ Å | $\beta = 86.68(1)^\circ$ |
| | $c = 18.881(5)$ Å | $\gamma = 61.89(1)^\circ$ |
| Volumen | $4223(2)$ Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.868 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 5.983 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 2312 | |
| Kristallgröße | 0.25 x 0.1 x 0.1 mm ³ | |
| Theta-Bereich | 3.417 - 29.346° | |
| Indizes | -21 ≤ h ≤ 21, -22 ≤ k ≤ 22, -23 ≤ l ≤ 25 | |
| Zahl der gemessene Reflexe | 48337 | |
| Zahl der unabhängige Reflexe | 22574 [R(int) = 0.0750] | |
| Vollständigkeit bis Theta | 99.1 % | |
| Absorptionskorrektur | Integration | |
| T _{min} , T _{max} | 0.3784, 0.5264 | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/ Restraints/ Parameter | 22574/ 1/ 997 | |
| Goodness-of-fit auf F ² | 0.796 | |
| R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0437, wR ₂ = 0.0800 | |
| R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe) | R ₁ = 0.1021, wR ₂ = 0.0929 | |
| Restelektronendichte | 1.268 und -2.368 e · Å ⁻³ | |
| Diffraktometer | IPDS, STOE | |

7 Kristallographischer Anhang

Tabelle 7.60: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\{\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)\}_2\text{O}\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|-----------|-----------|----------|--------|
| Re(1) | 9366(1) | 8238(1) | 6191(1) | 34(1) |
| Re(2) | 11231(1) | 6768(1) | 4791(1) | 34(1) |
| O(10) | 8556(4) | 9082(4) | 6712(3) | 58(2) |
| O(20) | 12024(4) | 6288(3) | 4106(3) | 48(1) |
| O(30) | 10306(3) | 7507(3) | 5507(3) | 35(1) |
| S(1) | 9732(2) | 13950(1) | 5409(1) | 45(1) |
| S(2) | 10170(2) | 7145(1) | 7097(1) | 43(1) |
| S(3) | 8387(2) | 7546(1) | 6017(1) | 47(1) |
| S(4) | 7864(1) | 14364(1) | 4339(1) | 46(1) |
| O(1) | 9624(3) | 12081(3) | 5871(3) | 38(1) |
| O(2) | 10314(4) | 8836(3) | 6237(3) | 42(1) |
| O(3) | 8764(3) | 9190(3) | 5305(3) | 37(1) |
| O(4) | 8085(3) | 12439(3) | 5014(3) | 40(1) |
| C(1) | 10879(5) | 10972(5) | 6530(4) | 36(2) |
| C(2) | 11578(6) | 10557(5) | 7043(4) | 45(2) |
| C(3) | 11687(6) | 9671(5) | 7218(5) | 47(2) |
| C(4) | 11056(5) | 9545(5) | 6805(4) | 37(2) |
| C(11) | 10381(5) | 11904(5) | 6202(4) | 33(2) |
| C(12) | 10370(6) | 13368(5) | 6172(4) | 43(2) |
| C(13) | 10094(9) | 14917(7) | 6553(6) | 73(3) |
| C(14) | 9171(15) | 15319(10) | 6977(9) | 160(6) |
| C(15) | 11158(13) | 13422(9) | 7271(8) | 117(5) |
| C(16) | 10625(15) | 13213(10) | 7785(9) | 160(6) |
| C(21) | 10813(5) | 8793(4) | 6776(4) | 35(2) |
| C(22) | 11051(6) | 7393(6) | 7415(4) | 49(2) |
| C(23) | 12377(9) | 6986(8) | 8265(7) | 85(4) |
| C(24) | 13260(10) | 6721(10) | 7814(10) | 132(6) |
| C(25) | 11702(8) | 5863(6) | 8035(7) | 84(4) |
| C(26) | 11108(11) | 5849(10) | 8663(7) | 120(6) |
| C(31) | 7173(5) | 11845(4) | 4556(4) | 34(2) |

| | x | y | z | E(eq) |
|-------|----------|-----------|----------|--------|
| C(32) | 6403(6) | 11780(5) | 4273(5) | 51(2) |
| C(33) | 6551(6) | 10883(5) | 4409(5) | 49(2) |
| C(34) | 7412(5) | 10393(5) | 4781(4) | 34(2) |
| C(41) | 7395(5) | 12612(4) | 4596(4) | 31(2) |
| C(42) | 6909(5) | 14153(5) | 4117(4) | 43(2) |
| C(43) | 6125(9) | 15734(8) | 3542(10) | 117(6) |
| C(44) | 5478(13) | 16445(10) | 3900(8) | 124(6) |
| C(45) | 5306(6) | 14739(6) | 3570(5) | 62(3) |
| C(46) | 4569(8) | 14874(8) | 4145(6) | 83(3) |
| C(51) | 7911(5) | 9445(5) | 5060(4) | 33(2) |
| C(52) | 7741(5) | 8078(5) | 5255(4) | 42(2) |
| C(53) | 7635(7) | 6634(6) | 5106(6) | 64(3) |
| C(54) | 6912(7) | 6557(7) | 5663(6) | 71(3) |
| C(56) | 6776(8) | 8047(7) | 4289(6) | 73(3) |
| C(57) | 5748(9) | 8670(9) | 4505(7) | 95(4) |
| N(1) | 10565(4) | 10345(4) | 6394(3) | 36(1) |
| N(11) | 10727(5) | 12474(4) | 6368(4) | 44(2) |
| N(12) | 10574(6) | 13861(5) | 6610(4) | 58(2) |
| N(21) | 11177(5) | 8151(4) | 7294(4) | 44(2) |
| N(22) | 11661(6) | 6767(5) | 7870(5) | 69(2) |
| N(31) | 7774(4) | 10991(4) | 4862(3) | 32(1) |
| N(41) | 6822(4) | 13376(4) | 4224(4) | 42(2) |
| N(42) | 6151(5) | 14845(4) | 3776(4) | 57(2) |
| N(51) | 7459(4) | 8947(4) | 5006(4) | 39(2) |
| N(52) | 7398(5) | 7607(4) | 4911(4) | 53(2) |
| Re(4) | 5471(1) | 6741(1) | 1063(1) | 32(1) |
| Re(3) | 3654(1) | 8264(1) | -340(1) | 34(1) |
| O(40) | 6249(4) | 5832(4) | 1586(3) | 51(2) |
| O(50) | 2884(4) | 8749(4) | -1023(3) | 54(2) |
| O(60) | 4567(4) | 7501(3) | 376(3) | 39(1) |
| O(21) | 4573(4) | 7172(3) | -975(3) | 37(1) |
| O(22) | 3014(3) | 7410(3) | -62(3) | 37(1) |

7 Kristallographischer Anhang

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|-----------|----------|--------|
| O(23) | 4517(4) | 6133(3) | 1176(2) | 34(1) |
| O(24) | 6157(3) | 5864(3) | 189(3) | 33(1) |
| S(95) | 4638(2) | 7748(1) | 1962(1) | 46(1) |
| S(97) | 6431(2) | 7475(1) | 850(1) | 47(1) |
| S(98) | 4584(2) | 9041(1) | -622(1) | 46(1) |
| S(96) | 2707(2) | 9317(1) | 520(1) | 47(1) |
| C(61) | 2146(5) | 6724(5) | 491(4) | 36(2) |
| C(62) | 1403(6) | 6605(6) | 833(5) | 58(3) |
| C(63) | 1574(6) | 5709(5) | 728(5) | 55(2) |
| C(65) | 7552(5) | 4721(5) | -338(4) | 35(2) |
| C(71) | 2342(5) | 7523(4) | 390(4) | 36(2) |
| C(72) | 1783(5) | 9049(5) | 799(4) | 40(2) |
| C(73) | 145(6) | 9555(6) | 1406(5) | 60(2) |
| C(74) | -563(8) | 9755(8) | 841(7) | 80(3) |
| C(81) | 4098(5) | 6059(5) | 1760(4) | 35(2) |
| C(82) | 3766(5) | 7437(5) | 2346(4) | 38(2) |
| C(83) | 2981(7) | 8943(5) | 2887(5) | 57(2) |
| C(84) | 3603(9) | 8947(7) | 3474(6) | 80(3) |
| C(85) | 2405(7) | 7770(6) | 3162(5) | 57(2) |
| C(86) | 1580(8) | 7921(9) | 2699(6) | 89(4) |
| C(91) | 5808(5) | 6185(5) | -1683(4) | 37(2) |
| C(92) | 6492(6) | 5841(5) | -2241(5) | 48(2) |
| C(93) | 3342(6) | 5050(5) | 2357(5) | 47(2) |
| C(94) | 3924(5) | 5256(5) | 1865(4) | 34(2) |
| C(101) | 5290(5) | 7079(5) | -1379(4) | 34(2) |
| C(102) | 5205(5) | 8567(5) | -1421(4) | 42(2) |
| C(103) | 5062(8) | 10120(6) | -1757(5) | 63(3) |
| C(104) | 4097(12) | 10701(10) | -2115(9) | 133(6) |
| C(105) | 5963(8) | 8781(7) | -2551(6) | 74(3) |
| C(106) | 5328(11) | 8833(10) | -3152(6) | 115(5) |
| C(111) | 7008(5) | 5648(4) | -60(4) | 34(2) |
| C(112) | 7195(5) | 6992(5) | 114(4) | 40(2) |

| | x | y | z | E(eq) |
|--------|----------|-----------|----------|---------|
| C(113) | 7403(7) | 8390(6) | 19(6) | 63(3) |
| C(115) | 8435(7) | 7032(7) | -725(6) | 66(3) |
| C(116) | 8034(9) | 7255(11) | -1460(7) | 104(4) |
| C(114) | 8017(9) | 8385(8) | 607(7) | 89(4) |
| C(75) | 1008(11) | 10608(10) | 1491(11) | 173(11) |
| C(76) | 490(19) | 11110(18) | 1042(9) | 189(11) |
| N(82) | 3110(5) | 8020(4) | 2795(4) | 48(2) |
| N(81) | 3744(5) | 6640(4) | 2285(3) | 40(2) |
| N(91) | 5577(4) | 5499(4) | -1468(3) | 33(1) |
| N(101) | 5564(5) | 7712(4) | -1620(4) | 46(2) |
| N(102) | 5420(6) | 9133(4) | -1867(4) | 53(2) |
| N(72) | 1002(5) | 9718(5) | 1130(5) | 66(2) |
| N(71) | 1724(4) | 8253(4) | 751(4) | 42(2) |
| N(61) | 2781(4) | 5909(4) | 204(3) | 32(1) |
| N(111) | 7485(4) | 6154(4) | -138(4) | 42(2) |
| N(112) | 7644(5) | 7455(5) | -183(4) | 53(2) |
| O(80) | 5000 | 5000 | 0 | 48(2) |
| O(70) | 10000 | 10000 | 5000 | 45(2) |

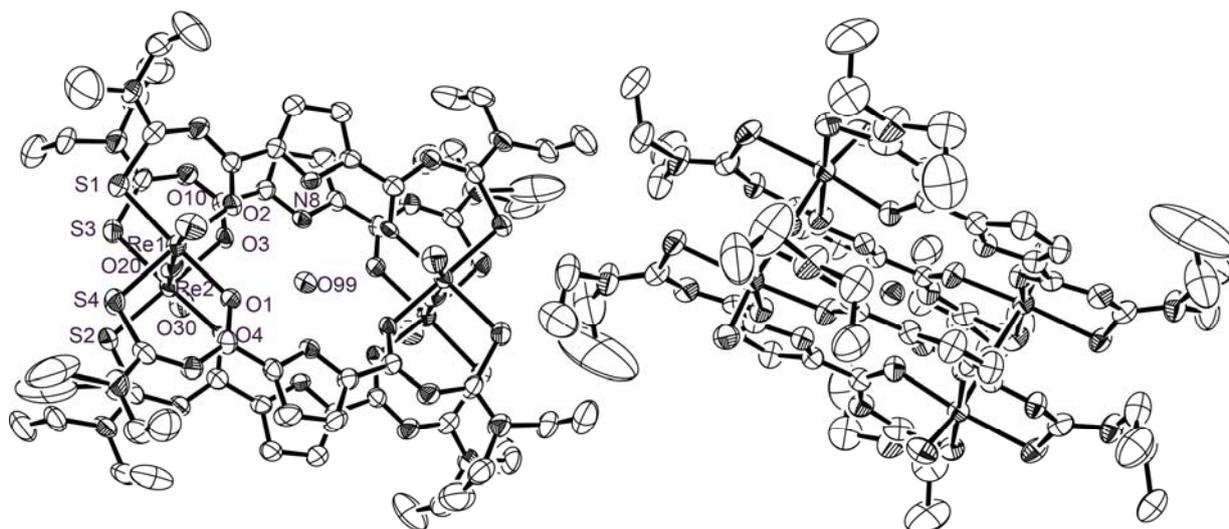
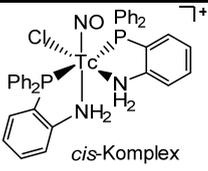
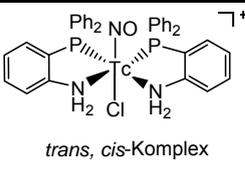
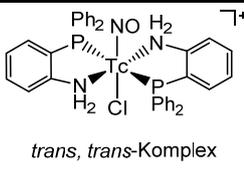


Abb. 7.29: Ellipsoiddarstellung von $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{Hpyr}(\text{Et}_2\text{tu})_2)_2\text{O}\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung der Darstellung wurden nur ausgewählte Atome beschriftet. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Tabelle 7.61: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von *cis-NO,Cl,trans-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P,N*)₂]Cl, *trans-NO,Cl,cis-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P,N*)₂]₂[TcCl₆] und *trans-NO,Cl,trans-P,P*-[Tc(NO)Cl(H₂L2-κ-*P,N*)₂]PF₆ aus den optimierten Geometriestrukturen.

| Bindungslängen |  <i>cis</i> -Komplex | |  <i>trans, cis</i> -Komplex | |  <i>trans, trans</i> -Komplex | |
|----------------|--|-------|--|-------|---|-------|
| | exp. | ber. | exp. | ber. | exp. | ber. |
| Tc-N10 | 1.741(7) | 1.749 | 1.716(9) | 1.752 | 1.783 (8) | 1.751 |
| Tc-Cl | 2.424(2) | 2.473 | 2.365(3) | 2.455 | 2.313(2) | 2.454 |
| Tc-N1 | 2.196(5) | 2.231 | 2.195(6) | 2.267 | 2.189(3) [†] | 2.224 |
| Tc-N2 | 2.214(7) | 2.281 | 2.206(6) | 2.276 | 2.189(3) | 2.218 |
| Tc-P1 | 2.397(1) | 2.441 | 2.392(2) | 2.427 | 2.43(1) | 2.468 |
| Tc-P2 | 2.411(1) | 2.447 | 2.402(3) | 2.444 | 2.41(1) [†] | 2.502 |
| N10-O10 | 0.946(8) | 1.178 | 1.018(9) | 1.181 | 1.203(9) | 1.182 |
| Bindungswinkel | | | | | | |
| | exp. | ber. | exp. | ber. | exp. | ber. |
| N10-Tc-Cl1 | 98.2(2) | 97.1 | 173.12(2) | 172.1 | 180.0 | 178.7 |
| N10-Tc-N1 | 173.4(3) | 172.9 | 89.7(3) | 94.1 | 92.5(6) | 97.8 |
| N10-Tc-N2 | 88.2(3) | 93.9 | 89.4(3) | 93.6 | 87.5(6) [†] | 93.8 |
| N10-Tc-P1 | 96.8(2) | 96.7 | 93.4(2) | 93.5 | 91.5(5) | 91.4 |
| N10-Tc-P2 | 94.1(2) | 94.9 | 90.3(2) | 92.6 | 88.9(5) [†] | 91.6 |
| Tc-N10-O10 | 176.0(8) | 176.6 | 176.5(7) | 175.6 | 176.0(2) | 178.5 |