

**Synthese, Charakterisierung und  
Struktur neuer nitridoverbrückter  
Rheniumkomplexe und neuartiger,  
anorganischer kationischer  
Heterocyclen**

**Dissertation**

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

**2001**

vorgelegt von

**Peter Dreischer**

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juni 2001

Dekan: Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. U. Abram

2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Strähle

Diese Arbeit wurde von März 1996 bis Februar 2001 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer

**Herrn Professor Dr. Ulrich Abram**

danke ich für das Thema dieser Arbeit, die angenehmen Arbeitsbedingungen und seine Gesprächsbereitschaft.



**Danke .....**

Ohne die Hilfe anderer wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Dafür möchte ich mich hiermit bedanken.

Ich danke

**Herrn Prof. Dr. J. Strähle** für die Unterstützung, die ständige Gesprächsbereitschaft und die angenehmen Arbeitsbedingungen.

**dem gesamten AK Strähle** , dem **AK Schweda** und dem **AK Meyer** für die angenehme und fruchtbare Zusammenarbeit.

**der Tee- und Kaffeerunde** im 9. Stock für die guten Gespräche, die Caipirinha-Orgien und das Akzeptieren der Tatsache, daß man Schwarztee auch mit Milch geniessen kann.

**Frau Elke Niquet** für ihre Hilfsbereitschaft und moralische Unterstützung.

**dem Diffraktometerteam** für die Hilfe bei der Durchführung der Einkristallaufnahmen.

**Herrn Dr. Martin Kretschmar** für so manchen Exkurs in die Tiefen der Informatik, die Hilfe bei dem einen oder anderen computerrelevanten Problem, den erfolglosen Versuch mich zum Bridgespielen zu bekehren und nicht zuletzt für die Frage: Gibt es Leben außerhalb des Computers ?

**Herrn Dr. Edwin Gauch** für das Korrekturlesen und die Diskussion.

**Herrn W. Bock** für die schnelle Durchführung der Mikroelementaranalysen und die Bemühungen beim Umgang mit den empfindlichen Proben.

**Herrn H. Bartholomä und Herrn Dr. R. Müller** für die Aufnahme der zahlreichen Massenspektren.

**Herrn PD Dr. H. Mayer** für die Diskussion bei den verschiedenen NMR-Spektren.

**Frau Heike Dorn** für die Aufnahme der vielfältigen NMR-Spektren.

**Herrn D. Leßmann** und seinen Kollegen für die sehr gute und schnelle Arbeit. Außerdem danke ich Herrn Leßmann für die Durchführung einer Arbeit der besonderen Art.

**Frau Rita Raus** für den Lichtblick am Horizont der Bürokratie.

**Herrn Dipl.-Ing. Karl-Heinz Ableitner** für die Lösung infrastruktureller Probleme und für die Unterstützung bei arbeitssicherheitsrelevanten Fragestellungen.

**meinem Bruder Claus Dreischer** für die Hilfe beim Setzen dieser Arbeit.

**Herrn W. Köppl** für die letzte Korrektur des Schriftsatzes.

**jenen, die ich an dieser Stelle vergessen habe.**

**To boldly go where no man has gone before**

**Dem Andenken an meine Oma Elfriede Landgraf**

**(\* 27.12.1913/† 28.10.1997)**

**und**

**meinen Eltern**

**gewidmet**



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>16</b>
2.1	$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren . . . . .	16
2.2	$^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum . . . . .	16
2.3	Massenspektrometrie . . . . .	17
2.4	Geometrieoptimierung . . . . .	19
2.5	Verzeichnis der Abkürzungen und Akronyme . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>21</b>
3.1	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$ . . . . .	22
3.1.1	Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$ . . . . .	22
3.1.2	Strukturbestimmung und Strukturbeschreibung . . . . .	22
3.1.3	Spektroskopische Charakterisierung . . . . .	25
3.2	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ . . . . .	27
3.2.1	Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ . . . . .	27
3.2.2	Strukturbestimmung und Strukturbeschreibung . . . . .	27
3.3	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ . . . . .	31
3.3.1	Darstellung und Eigenschaften von $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ . . . . .	31
3.3.2	Strukturbestimmung und Strukturbeschreibung . . . . .	33
3.3.3	Spektroskopische Charakterisierung . . . . .	37
3.3.4	Geometrieoptimierung . . . . .	44
3.4	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{HN}(\text{OPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ . . . . .	45
3.4.1	Darstellung und Eigenschaften von $[\text{HN}(\text{OPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ . . . . .	45
3.4.2	Strukturbestimmung und Strukturbeschreibung . . . . .	47
3.4.3	Spektroskopische Charakterisierung . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>51</b>
4.1	Allgemeines . . . . .	51
4.1.1	Darstellung von $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ . . . . .	52
4.1.2	Darstellung von $[\text{HN}(\text{OPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ . . . . .	57
4.1.3	Darstellung von $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ . . . . .	62
4.1.4	Darstellung von $[\text{ReN}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$ . . . . .	65
4.1.5	Gefahrenpotential der zur Synthese verwendeten Chemikalien . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>70</b>

<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>72</b>
6.1	$[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ . . . . .	72
6.1.1	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter . . .	72
6.2	$[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ . . . . .	73
6.2.1	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter . . .	73
6.3	$[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ . . . . .	74
6.3.1	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter . . .	74
6.4	$[\text{ReN}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$ . . . . .	76
6.4.1	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter . . .	76
6.5	Begriffe und Definitionen . . . . .	79
6.6	Verwendete Computerprogramme . . . . .	82
6.7	Physikalisch-chemische Untersuchungen (Analytik) . . . . .	83
6.8	Gefahrensymbole und -bezeichnungen mit zugehöriger Einstufung/Definition .	84
6.9	R-Sätze . . . . .	86
6.10	S-Sätze . . . . .	88





# 1 Einleitung

Rhenium besitzt wie Mo, W, Ru, Os die Eigenschaft zur Bildung von Metall-Stickstoff-(MN)-Mehrfachbindungen. Die Nitrido-Komplexe in denen der Stickstoff formal dreifach an das Metall gebunden vorliegt, sind seit den 60er Jahren Gegenstand intensiver Forschung.

Ein Aspekt dieses Interesses ist das Studium eines Teilschrittes der N<sub>2</sub>-Assimilation, der andere Aspekt ist die Synthese nitrido-verbrückter Komplexe [1] [2]. So liefert z. B. die Reaktion von Rhenium-Nitrido-Komplexen mit Bortrihalogeniden Borylnitrenkomplexe [3]. Der starke *trans*-Einfluß des Nitrido-Liganden wird dabei abgeschwächt. Das bedeutet, daß der elektrophile Angriff von Lewis-Säuren zu einer Aktivierung führt und damit sonst unzugängliche Komplexspezies zugänglich macht. In Abbildung 1.1 werden bisher nachgewiesene Bindungsfunktionen des Nitridoliganden aufgeführt.

Als Beispiel für Verbindungen mit terminalen Nitridoliganden sind neben dem in dieser Arbeit als Edukt verwendeten Komplex [ReN{N(SPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> die Komplexanionen des Typs [MNX<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (M = Mo, Re, Ru, Os; X = F, Cl, Br, I) [1] [2] zu nennen. Die schwach basischen Eigenschaften, die dem Stickstoffatom durch sein freies Elektronenpaar verliehen werden, ermöglichen die Umsetzung mit starken Lewis-Säuren unter Bildung von Nitrido-Brücken bei Schwächung der MN-Mehrfachbindung. Solche Verbindungen gehören dann zur Klasse der asymmetrischen, linearen (Nitrido-)Brücken vom Donor-Akzeptor-Typ (Abb.: 1.1, Seite 15), wie z. B. der in dieser Arbeit erstmals vorgestellte Komplex [ReN(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>){N(SPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (mit M = B). Die andere Variante der asymmetrischen, linearen (Nitrido-)Brücke weist im Gegensatz zur ersten Variante (s. o.) eine kovalente Bindung auf (Abbildung 1.1). Sie ist beispielsweise bei Tetrameren des Typs [MNCl<sub>3</sub> · POCl<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (M = Mo, W, Re) zu finden. Hierbei treten eine kurze Bindung, die wie die terminale Metall-Stickstoff-Dreifachbindung zu verstehen ist und eine lange Bindung vom σ-Typ, bei der das sp-Hybridorbital des Stickstoffatoms mit einem unbesetzten d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>-Hybridorbital des Metalls überlappt, auf.

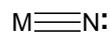
Symmetrische, lineare Brücken (Abb.: 1.1) treten bei einigen zweikernigen Komplexen auf. Ein Beispiel dafür ist das Ion [Ta<sub>2</sub>NBr<sub>10</sub>]<sup>3-</sup>, dessen Ta-N-Bindungen als Doppelbindungen gedeutet werden können. Neben zwei σ-Bindungen besitzt die Verbindung, je zwei entartete dπ-pπ-dπ-Dreizentren-π-Molekülorbitale, die mit jeweils einem Elektronenpaar besetzt sind.

Die gewinkelte (Nitrido-)Brücke als zentraler Bestandteil einer polymeren Komplexstruktur kann man bei [{W<sub>2</sub>NBr<sub>7</sub>}]<sub>n</sub> beobachten [2]. Neueste Forschungsergebnisse bestätigen die Existenz einer asymmetrischen, linearen (Nitrido-)Brücke mit ionischem Bindungscharakter bei dem zwitterionischen Komplex [(Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>(MeCN)ClReNTiCl<sub>5</sub>] [4] (siehe Abb.: 1.1). Durch Ligandenaustausch (Chloroligand gegen Acetonitril) am Rheniumatom bekommt dieses eine formal positive Ladung. Dabei besetzt der freigewordene Chloroligand die freie Koordinationsstelle des Titanatoms und führt zu einer negativen Formalladung am Titanatom [4].

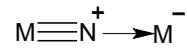
Ebenfalls, kürzlich bestätigt, wurde die Existenz von halogenverknüpften, asymmetrischen, linearen Brücken mit kovalenten Bindungseigenschaften bei dem Vierkernkomplex  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}\text{ZnCl}_2]_2$ . [5], [6]

Gegenstand dieser Arbeit ist zum einen der Komplex  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  [7] und seine Umsetzung mit verschiedenen Lewis-Säuren, zum anderen dessen Chelat-Ligand  $\text{HN}(\text{SPh}_2)_2$  [8] [9] (bzw. sein sauerstoffhaltiges Analogon  $\text{HN}(\text{OPh}_2)_2$ ) und deren Reaktionen mit  $\text{BBr}_3$ , die zu neuen und ungewöhnlichen heterocyclischen Systemen führten.

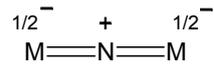
Borverbindungen besitzen einerseits große technische bzw. industrielle Bedeutung (Bakteriostatika, Antioxidantien, Kraftstoffzusätze) sowie eine wichtige Funktion in der organischen Synthese z. B. als Katalysatoren bei verschiedenen Reaktionen [10], andererseits spielen sie möglicherweise als essentielle Nahrungsbestandteile eine wichtige Rolle bei der Hirnfunktion und den kognitiven Fähigkeiten des Menschen [11]. Interessant ist auch die Betrachtung dieser Systeme als Edukte weiterer evtl. polycyclischer Verbindungen. Auf die mögliche Verwendung dieser anorganischen cyclischen Systeme als Synthone zum Aufbau polymerer oder makrocyclischer Verbindungen soll am Ende dieser Arbeit eingegangen werden.



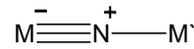
terminale Bindung



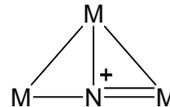
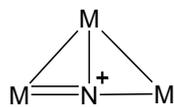
asymmetrische, lineare Brücke vom  
Donor-Akzeptor-Typ



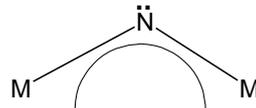
symmetrische, lineare Brücke



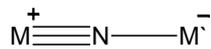
asymmetrische, lineare Brücke mit  
Kovalenzbindung



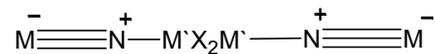
T-förmige Anordnung



gewinkelte Brücke



asymmetrische, lineare Brücke mit  
ionischem Bindungscharakter<sup>1</sup>



halogenverknüpfte, asymmetrische, lineare Brücken<sup>2</sup> (koval.)

**Abbildung 1.1:** Literaturbekannte Varianten der Nitridobindungsfunktion. 1: [4]; 2: [5], [6]

# 2 Allgemeiner Teil

## 2.1 $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren

Das Element Bor setzt sich aus den Isotopen  $^{10}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}$  zusammen. Für NMR-Experimente wird der  $^{11}\text{B}$ -Kern wegen der größeren natürlichen Häufigkeit (80,42 % gegenüber 19,58 %), der größeren Empfindlichkeit (rel. Empfindlichkeit bezügl.  $^1\text{H} = 1,00; 1,33 \cdot 10^{-1}$  gegenüber  $3,9 \cdot 10^{-3}$ ) und des besseren magnetogyrischen Verhältnisses (8,584 gegenüber 2,875), sowie weiterer bestimmender Größen wie z. B. der Kopplungskonstanten bevorzugt. Der  $^{11}\text{B}$ -Kern besitzt einen Kernspin von  $I = \frac{3}{2}$  und ist damit ein Quadrupolkern, bei dem die Quadrupol-Relaxationsmechanismen oft die dominierende Rolle spielen. Die  $T_1$ -Relaxationszeiten sind beim Bor-Kern meist sehr kurz. Üblicherweise bewegen sie sich in einem Bereich von  $10^{-2}$  s bis  $10^{-3}$  s für  $^{11}\text{B}$ . Handelt es sich um eine symmetrische Koordinationssphäre (z. B.  $[\text{BCl}_4]^-$ ), so bewegen sich die  $T_1$ -Werte in der Größenordnung von Sekunden. [12]

## 2.2 $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum

Die Aufnahme von Festkörper-NMR-Spektren bereitet im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie in Lösung einige Probleme, welche die Auflösung und damit die Aussagekraft der Spektren erheblich beeinträchtigen. Direkt aufgenommene und unkorrigierte Festkörper-NMR-Spektren zeichnen sich durch breite, undifferenzierte Signale aus, was auf drei Faktoren zurückzuführen ist:

**Dipol-Dipol-Wechselwirkungen:** Starke anisotrope, direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Kernmomente aufeinander, mit dem Effekt der kurzen transversalen Relaxationszeiten  $T_2$  (in der Größenordnung von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  s;  $T_2 \ll T_1$ ).  $T_2$  („Spin-Spin-Relaxationszeit“) spielt dabei die für die Linienverbreiterung entscheidende Rolle.

**Relaxationszeiten  $T_1$ :** Lange, longitudinale Relaxationszeiten  $T_1$ , die je nach Art des Kerns, dessen Umgebung und der Proben temperatur von  $10^{-1}$  bis  $10^4$  s, also in der Größenordnung von Minuten oder Stunden liegen. Sie tragen damit (Heisenbergsche Unschärfereleation) kaum etwas zur Linienbreite bei, sofern keine zusätzlichen Effekte (wie magnet. Dipol- oder elektr. Quadrupolwechselwirkungen) für Energieübergänge sorgen und dadurch  $T_1$  stark verkürzen.

**Anisotropie der chemischen Verschiebung:** Die Anisotropie der chemischen Verschiebung beruht auf dem statischen Verhalten des Festkörpers und dem dadurch sehr erschwerten Energieaustausch zwischen dem Kernspinsystem und der Umgebung.

Zur Lösung dieser drei Probleme gibt es verschiedene Techniken:

**Magic Angle Spinning (MAS):** Bei der Spektrenaufnahme rotiert die Probe um eine Achse, die mit dem äußeren Magnetfeld  $B_0$  den magischen Winkel (magic angle)  $\Theta = 54,7^\circ$  bildet, so daß die Anisotropie der chemischen Verschiebung und der Effekt der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen annähernd zu Null herausgemittelt werden. Sind die Rotationsfrequenzen zu gering, kommt es zur Linienverbreiterung und erheblichen Verlusten an der Signalintensität, die sich dann in den auftretenden sogenannten Rotationsseitenbanden („Spinning Sidebands“) wiederfindet.

**Cross Polarisation (CP):** Bei dieser Methode wird die Empfindlichkeit der  $^1\text{H}$ -Kerne teilweise zu Gunsten von weniger empfindlichen Kernen (Bsp.  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) reduziert. Es findet ein Magnetisierungstransfer von  $^1\text{H}$  auf andere Kerne statt, was sich in höheren Signalintensitäten und einer deutlichen Verkürzung der  $T_1$ -Zeiten (neue Relaxationswege für die betreffenden Kerne) widerspiegelt.

Eine weitere Möglichkeit, um die Auflösung von Festkörper-NMR-Spektren zu erhöhen, ist die  $^1\text{H}$ -Entkopplung oder „high-power-decoupling“.

[13] [14] [15] [16]

## 2.3 Massenspektrometrie

Durch die vielfältigen Ionisierungsmethoden eröffnet die Massenspektrometrie die Möglichkeit, gerade bei komplexeren Strukturen, einen wertvollen Beitrag zur Strukturaufklärung zu leisten. Im Folgenden sind verschiedene Ionisierungsmethoden mit einer kurzen Beschreibung aufgelistet.

**Elektronenstoßionisation, Electron Impact (EI):** In der Ionenquelle wird die Probe verdampft und dort mit einem Elektronenstrahl beschossen, um die zu detektierenden Ionen zu erhalten. Die Ausbeute der unter Elektronenbeschuß gebildeten Ionen der Probenmoleküle variiert mit der Primärelektronenenergie. EI ist im Vergleich zu anderen Ionisationsmethoden eher als „harte“ Methode einzustufen d. h. zur Analyse von Komplexen oder anderen komplizierter aufgebauten Molekülstrukturen ist EI wegen der möglichen vollständigen Zerstörung der Probenmoleküle weniger geeignet. [17]

**Electrospray Ionisation (ESI):** Die gelöste Probe wird durch eine Kapillare in eine sogenannte Atmosphärendruckionenquelle geführt (ca.  $5 \mu\text{l}/\text{min}$ ). Dabei befindet sich das Ende der Kapillare auf einem elektr. Potential von einigen kV. Das dadurch entstehende elektrische Feld provoziert die Zerstäubung der austretenden Flüssigkeit, wobei die sich bildenden Tröpfchen geladen sind. Nach der Desolvatisierung der in den Lösungströpfchen gelösten Substanzmoleküle liegen sie als vielfach geladene Ionen vor. Die ESI-Massenspektrometrie – hauptsächlich bei Proteinen eingesetzt – ist eine sehr schonende Ionisationsmethode, mit der sich vor allem auch Proben im höhermassigen Bereich untersuchen lassen. Sie ist daher sehr gut in der Komplexchemie einsetzbar. [17]

**Fast Atom Bombardment (FAB):** Die in einer schwer flüchtigen, aber flüssigen Matrix gelösten Probe wird auf einem Metallträger in die Ionenquelle eingeschleust. Diese Lösung

wird dann mit Atom- oder Ionenstrahlen (Ar, Xe, Cs<sup>+</sup>) im Energiebereich von einigen keV (6–30 keV) beschossen. Neben Vielfach-Clustern der verwendeten Matrix erscheinen im Spektrum die Quasimolekülonen ([M+H]<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup>, etc.) der in der Matrix gelösten Substanz. Eine genaue physikalische Erklärung des Ionisierungsvorgangs steht noch aus. Mit der FAB-Massenspektrometrie lassen sich sowohl positive als auch negative Ionen detektieren. Sie zählt neben der Felddesorption (FD) zu den sogenannten weichen Ionisationsmethoden. Etwas problematisch hinsichtlich der Spektreninterpretation sind allerdings die möglichen Wechselwirkungen bzw. Reaktionen der Matrix mit den Probenmolekülen. [17]

**Field-Desorption, Feld-Desorption (FD):** Die Probe wird auf einem speziell aktivierten Feldemitter durch Eintauchen des Emitterfadens in eine hochverdünnte Lösung der Probe aufgebracht. Der Feldemitter besteht aus einem Wolframfaden, der durch die Ausbildung (Pyrolyse) von feinen Graphitnadeln aktiviert wird. Der Emitter wird auf einer Schubstange in die Ionenquelle eingeführt. Durch Beheizen und Anlegen eines hohen elektrischen Feldes ( $5 * 10^7$  V/cm), das sich zwischen den Graphitnadeln und einer auf -10 bis -12 kV liegenden Gegenelektrode ausbildet, können Ionen vom Emitterfaden desorbiert werden (Felddesorption). Die Bildung der Ionen beruht dabei auf dem in dem hohen elektr. Feld ablaufenden quantenmechanischen Tunneleffekt. Wegen der häufig geringeren Überschußenergie, sowie der extrem kurzen Verweilzeit der Ionen in der Ionenquelle (ca.  $10^{-11}$  s) sieht man im FD-Spektrum fast keine Fragmentationen, sondern meist nur Molekülonen M<sup>+</sup> oder – unter Kationisierung – Quasimolekülonen [M+H]<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup>, [M+K]<sup>+</sup>.

Als sogenannte weiche Ionisationsmethode (s. o.) ist auch die FD-Massenspektrometrie zur Untersuchung von kompliziert aufgebauten Substanzen, wie etwa Komplexen, gut geeignet. Die Detektion von – bei anderen Ionisationsmethoden unzugänglichen – Molekülonen ist ein entscheidender Vorteil dieser Methode. [17]

## 2.4 Geometrieoptimierung

Die Geometrieoptimierung (semi-empirisch) versucht anhand eines vorgegebenen Modells Minima auf der Energiehyperfläche von Molekülen zu berechnen. Die Minima auf den Hyperflächen entsprechen kräftefreien Anordnungen der Atome und werden als Gleichgewichtsgeometrien oder Konformationen bezeichnet. Dabei verwenden semi-empirische Verfahren Kraftfelder, die sich aus einem Satz verschiedener Parameter wie den Bindungslängen, Valenzwinkel, Torsionswinkel, effektive Ladungen usw. zusammensetzen und Bestandteil des Datensatzes der entsprechenden Computerprogramme bzw. Programmpakete sind. Diese Kraftfeldparameter werden meistens aus experimentellen Daten bestimmt. Die wichtigsten Quellen für diese Daten sind dabei die IR- und Ramanspektroskopie für Kraftkonstanten, sowie die Röntgenkristallstrukturanalyse und die Mikrowellenspektroskopie für Gleichgewichtsgeometrien. Andere Parameter können aus thermodynamischen Daten wie z. B. Schmelz- und Verdampfungswärmen gewonnen werden. Nach diesen Daten wird die durch den Benutzer vorgelegte Geometrie (Z-Matrix oder graphische Direkteingabe) optimiert. Der Ablauf einer Geometrieoptimierung wird nachfolgend skizziert. Nach Vorgabe der zu optimierenden Struktur oder Geometrie einer Verbindung wird die Wellenfunktion und die Energie dieser Startkonformation berechnet. Danach wird nach einer Konformation gesucht, die eine niedrigere Gesamtenergie besitzt. Das Ganze wird wiederholt bis eine Konformation mit der niedrigsten Energie gefunden wird. Aufwendigere und genauere Algorithmen – wie der hier verwendete – wählen eine neue Konformation bei jedem Schritt aus, was eine relativ schnelle Konvergenz mit der Endkonformation ergibt. Als Ergebnis erhält man eine stabile Konformation; jedoch enthält die Energiehyperfläche mehrere Minima, so daß das Molekül in Wirklichkeit zwischen mehreren Konformationen fluktuieren kann. Die stabilste Konformation besitzt das Molekül im sogenannten globalen Minimum, d. h. dem am niedrigsten liegenden Minimum der Energiehyperfläche.

Das Verfahren der Geometrieoptimierung wird vor allem eingesetzt, um die räumliche Anordnung und damit auch die Eigenschaften von bisher unbekanntem Molekülen vorherzusagen zu können. Beispielsweise bei der Entwicklung von neuen Medikamenten in der pharmazeutischen Forschung kommen diese Verfahren des „Molecular Modelling“ zum Einsatz. [18] [19] [20] [21] [22] [23] [24]

## 2.5 Verzeichnis der Abkürzungen und Akronyme

Abb.	Abbildung
abs.	absolut bzw. absolutiert (getrocknet)
amu	atomic mass unit (Atomare Masseneinheit)
EI	Electron Impact (Elektronenstoßionisation)
ESI	Electro-Spray-Ionisation
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
FAB	Fast-Atom-Bombardment
FD	Field-Desorption (Feld-Desorption)
IR	Infra-Rot
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
L	Ligand
Lit.	Literatur
M	Molekülion(enpeak)
m	medium
Me	Methyl-
min	Minuten
MS	Massenspektrum; Massenspektrometrie
NBA	Nitrobenzylalkohol
Ph	Phenyl-
RT	Raumtemperatur
s (IR)	strong
s	Sekunden
Std.	Stunden
Tab.	Tabelle
ÜM	Übergangsmetall
$\nu$	Valenzschwingung
vs	very strong
vw	very weak
w	weak

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Um Reaktionen gezielt an einer genau definierten Position eines Komplexes durchzuführen, muß gewährleistet sein, daß sich die Liganden an den übrigen Positionen möglichst inert verhalten. Chelat-Komplexe sind aufgrund ihrer hohen Stabilität, die auf dem entropisch begründeten Chelat-Effekt beruht, bestens dafür geeignet.  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  ist ein Chelat-Komplex, der in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, um die Reaktionen von verschiedenen Lewis-Säuren mit dem Nitrido-Liganden „ $\text{N}^{3-}$ “ zu untersuchen.  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  besitzt als Edukt-Komplex eine Reihe von Vorteilen. Der relativ geringe präparative Aufwand, sowie die Hydrolysebeständigkeit erleichtern die entsprechenden Synthesen. Einen anderen Aspekt stellt die Diskussion solcher Komplexe als Modelle für die aktiven Zentren (Koordinationsphären) von Metallo-Enzymen dar. [7]

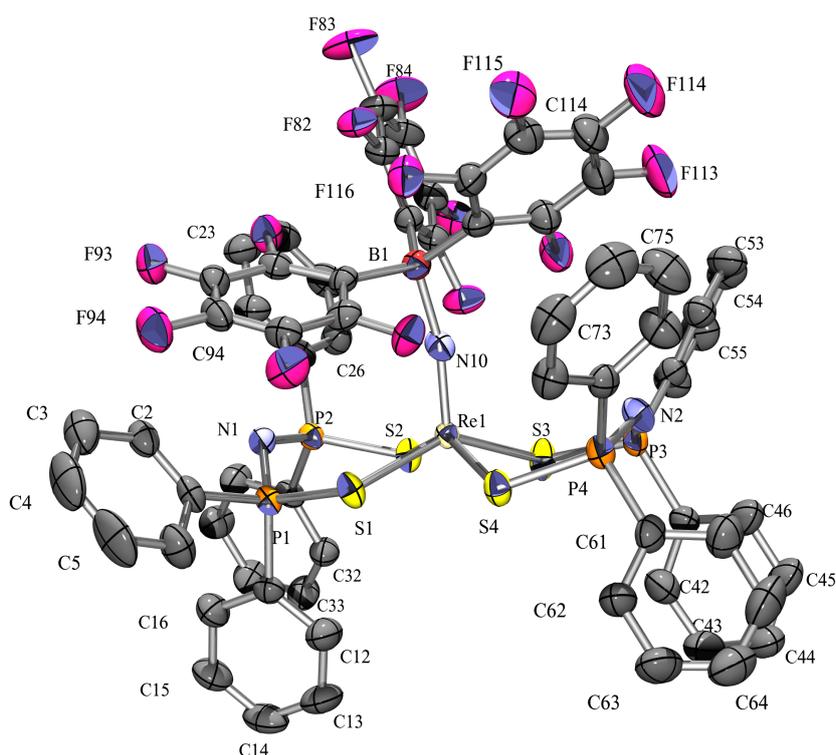
Die Visualisierung der Röntgenkristallstrukturdaten wurde mittels farbig gerendeter Ortep-Darstellungen (siehe 6.6) durchgeführt, um einen besseren räumlichen Eindruck zu vermitteln und die Diskussion der Strukturen durch die farbliche Kodierung der einzelnen Elemente übersichtlicher und damit einfacher zu gestalten.

### 3.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$

#### 3.1.1 Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$

Die Synthese von  $[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  erfolgt durch die Umsetzung von  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (im Überschuß) bei Raumtemperatur in absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Bei vorsichtigem Übersichten der Reaktionslösung mit (über Natrium) getrocknetem n-Hexan bilden sich nach ein bis zwei Tagen rote Kristalle aus der blauen Lösung. Das isolierte Produkt ist in trockenem Zustand an Luft längere Zeit haltbar.

#### 3.1.2 Strukturbestimmung und Strukturbeschreibung



**Abbildung 3.1:** Ortep-Darstellung von  $[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

N1-P1	159,4(5)	N10-B1	158,6(8)	N2-P3	158,9(5)
N1-P2	159,3(5)	B1-C81	163,7(9)	N2-P4	159,6(5)
P1-S1	206,3(2)	B1-C91	164,2(9)	P3-C41	180,1(7)
P2-S2	204,0(2)	B1-C111	165,4(9)	P3-C51	179,7(6)
S1-Re1	238,2(1)	S3-Re1	238,7(2)	P3-S3	205,3(2)
S2-Re1	240,4(1)	S4-Re1	240,0(1)	P4-S4	204,9(2)
Re1-N10	168,1(5)				

**Tabelle 3.1:** Ausgewählte Bindungslängen in [pm]

P1-N1-P2	123,1(3)	C91-B1-C111	114,1(5)
N1-P1-S1	116,4(2)	S3-Re1-N10	110,5(2)
N1-P2-S2	116,8(2)	S4-Re1-N10	106,4(2)
N1-P1-C1	106,6(3)	S1-Re1-S2	97,2(5)
N1-P1-C11	112,4(3)	S1-Re1-S3	144,0(6)
C1-P1-S1	105,5(2)	S1-Re1-S4	75,3(5)
C11-P1-S1	108,8(2)	S2-Re1-S4	147,0(6)
N1-P2-C21	106,9(3)	S2-Re1-S3	72,7(5)
N1-P2-C31	113,4(3)	S3-Re1-S4	94,3(5)
C21-P2-S2	110,7(2)	P3-N2-P4	128,2(3)
C31-P2-S2	104,8(2)	N2-P3-S3	116,8(2)
P1-S1-Re1	112,7(7)	N2-P4-S4	118,8(2)
P2-S2-Re1	114,1(7)	N2-P3-C41	113,1(3)
S1-Re1-N10	105,5(2)	N2-P3-C51	107,5(3)
S2-Re1-N10	106,6(2)	C41-P3-S3	105,9(2)
Re1-N10-B1	166,8(4)	C51-P3-S3	106,6(2)
N10-B1-C81	110,5(4)	N2-P4-C61	111,1(3)
N10-B1-C91	101,0(5)	N2-P4-C71	105,8(3)
N10-B1-C111	109,5(5)	C61-P4-S4	105,5(2)
C81-B1-C91	116,0(5)	C71-P4-S4	108,3(2)
C81-B1-C111	105,6(5)	P3-S3-Re1	114,6(7)
		P4-S4-Re1	111,9(8)

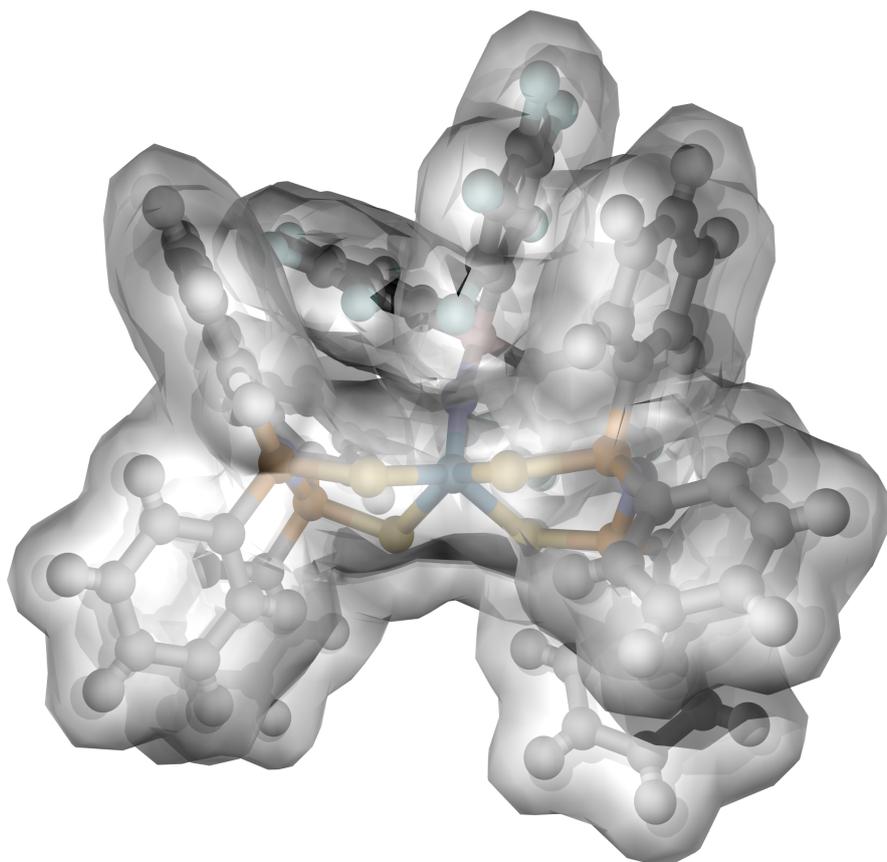
**Tabelle 3.2:** Ausgewählte Bindungswinkel in [°]

Verbindung	Abstand Re-N	Abstand N-B	Winkel [°] Re-N-B
$[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2\}_2]$	168, 1 pm	158, 6 pm	166, 8
$[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2\}_2]$ [7]	164, 7 pm		
$[\text{ReN}(\text{BCl}_3)\{\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2\}_2]$ [7]	167, 2 pm	153, 9 pm	176
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}_4(\text{OH}_2)]$ [25]	167, 2 pm	158, 9 pm	170, 5
$[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{Et}_2\text{dtc}\}_2]$ [26]	167 pm	158 pm	168

**Tabelle 3.3:** Re-N-Abstände, N-B-Adduktabstände und Re-N-B-Bindungswinkel von verschiedenen Nitrido-Komplexen im Vergleich

Das zentrale Rheniumatom bildet die Spitze einer Pyramide, deren quadratische Grundfläche aus den vier Schwefelatomen des Liganden besteht. Das Nitrido-Stickstoffatom befindet sich, wie auf Abbildung 3.1 zu sehen ist, direkt über dem Rheniumatom. Die Schwefelatome sind im Bezug auf das Rheniumatom paarweise äquidistant (S1-Re1 und S3-Re1 mit 238 pm, S2-Re1 und S4-Re1 mit 240 pm, Tabelle 3.1). Die Nitridobrücke ist mit dem Re1-N10-B1-Winkel von  $166,8^\circ$  (Tabelle 3.2) fast als linear anzusehen. Die sterische Beanspruchung ist dafür verantwortlich, daß die drei C-B-C-Winkel des  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Liganden unterschiedlich ausfallen (mit dem deutlich kleinsten Wert für den C81-B1-C111-Winkel von  $105,6(5)^\circ$ , Tabelle 3.2). Die beiden Liganden liegen in der für den Komplex günstigen Wannenkonformation vor, wobei – wie auf Abbildung 3.1 zu sehen ist – einer der beiden Chelatliganden im Verhältnis zum anderen etwas verdreht ist, um dem voluminösen  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Liganden ausweichen zu können. Der N-B-Abstand der Nitridobrücke entspricht mit 158,6 pm einer Einfachbindung. Der Re-N-Abstand (168,1 pm, Tabelle 3.1) ist etwas gegenüber dem entsprechenden Abstand im Edukt (164,7 pm) aufgeweitet, liegt aber ebenfalls noch im Bereich einer Re-N-Dreifachbindung. Es handelt sich damit um eine lineare, asymmetrische Nitridobrücke [2]. Tabelle 3.3 zeigt eine vergleichende Darstellung der Re-N-, N-B-Addukt-Abstände und Re-N-B-Bindungswinkel von verschiedenen vergleichbaren Nitrido-Komplexen. Die entsprechenden Re-N- und N-B( $\text{C}_6\text{F}_5$ )<sub>3</sub>-Abstände zeigen dabei nur geringe Differenzen.

Abbildung 3.2 auf Seite 25 zeigt eine raumerfüllende Darstellung von  $[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2\}_2]$ , die eine Abschätzung der sterischen Verhältnisse erlaubt. Es ist unschwer zu erkennen, daß die sterischen Verhältnisse eine Koordination in trans-Position, die durch den verminderten trans-Einfluß (Nitridobrücke) möglich wäre, stark erschweren bzw. unmöglich machen.



**Abbildung 3.2:** Oberflächenmodellerte Darstellung von  $[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  unter Berücksichtigung der entsprechenden van der Waals-Radien.

### 3.1.3 Spektroskopische Charakterisierung

#### IR- und Massenspektren

Tabelle 3.4 zeigt, daß die Verschiebung der  $\nu(\text{ReN})$ -Frequenz zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zum Eduktkomplex  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  ein Phänomen ist, das auch bei anderen N-B-Nitridobrücken (hier: N- $\text{BCl}_3$ ) beobachtet wird und mit Schwingungskopplungen innerhalb der Nitridobrücke erklärt werden kann. [7]

Verbindung	$\nu(\text{ReN})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu(\text{P}_2\text{N})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$	1165	1178 <sup>1</sup> ; 552
$[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$ [7]	1085	1196; 559
$[\text{ReN}(\text{BCl}_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$ [7]	1160	1173; 543

**Tabelle 3.4:** Vergleichende IR-spektroskopische Daten von  $[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$ , dem Eduktkomplex und dem analogen  $\text{BCl}_3$ -Addukt.

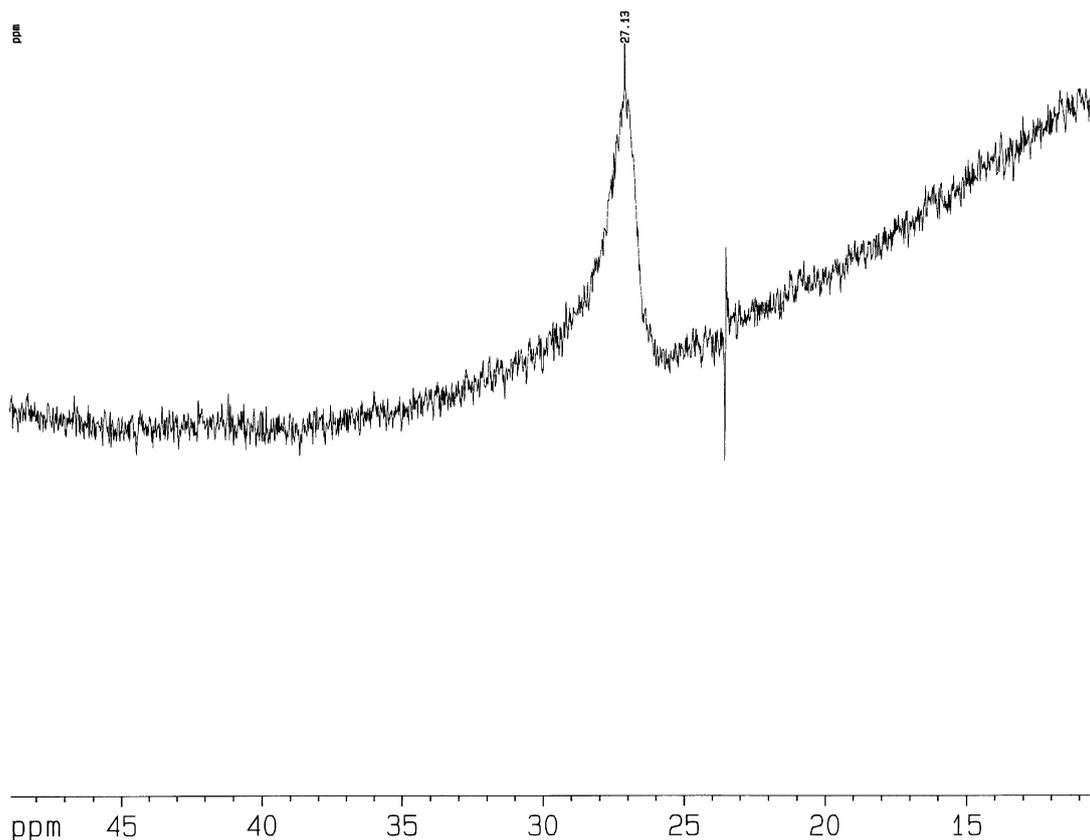
<sup>1</sup>Schulter

Im FD-Massenspektrum ist sowohl der Molekülionenpeak  $M^+$  bei 1096,6 m/z als auch der M-2H-Peak bei 1094,7 m/z gut erkennbar. Als Ergebnis der Fragmentierung läßt sich  $B(C_6F_5)_3$  bei 511,9 m/z und der protonierte Ligand bei 449,2 m/z detektieren.

#### NMR-spektroskopische Untersuchungen

**$^{31}P$ -NMR-Spektrum** Aufgrund der magnetischen Äquivalenz der im Liganden vorhandenen Phosphoratome wird wie erwartet im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum nur ein Signal bei 37,9 ppm gefunden.  $[ReN\{N(SPh_2)_2\}_2]$  zeigt im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei 39,3 ppm [7].

**$^{11}B$ -NMR-Spektrum** Erwartungsgemäß zeigt das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum (Abb.: 3.3) ein Signal bei 27,13 ppm für das an das Stickstoffatom koordinierte Boratom. Die Breite des Signals hängt mit den Quadrupolkopplungen (B-N) zusammen. Das Hintergrundrauschen ist auf das borhaltige Glas (aus dem das Probenröhrchen besteht) zurückzuführen.



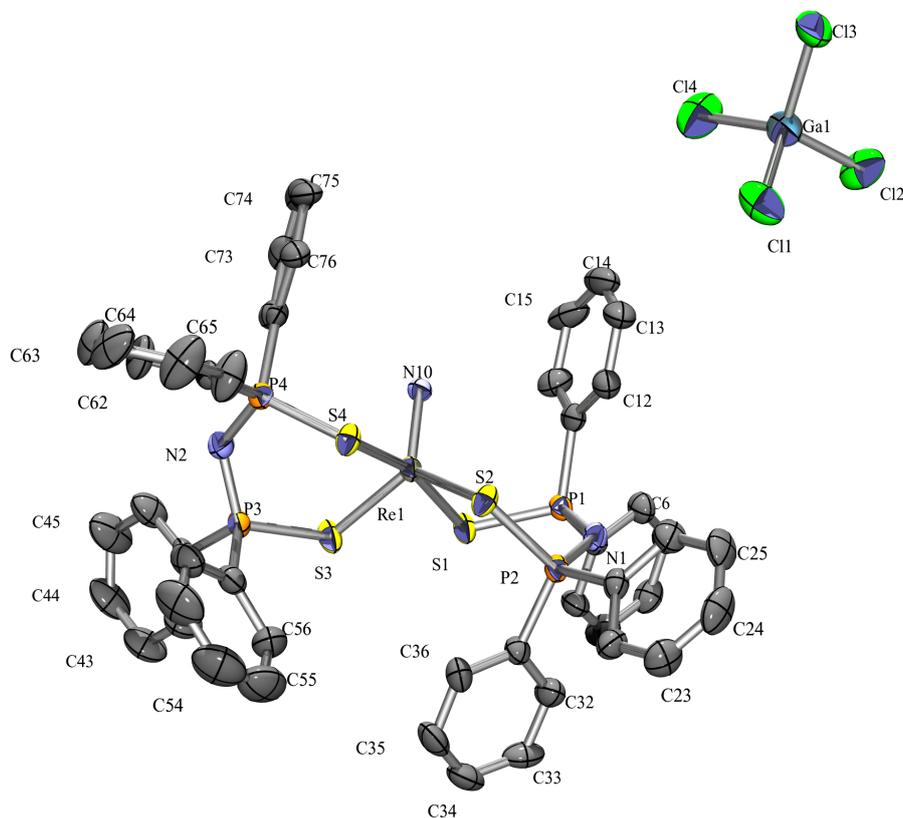
**Abbildung 3.3:**  $^{11}B$ -NMR-Spektrum von  $[Re(NB(C_6F_5)_3)\{N(SPh_2)_2\}_2]$ . Das Signal tritt bei 27,13 ppm auf (Standard:  $BF_3 \cdot OEt_2 = 0$  ppm).

## 3.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$

### 3.2.1 Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$

$[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$  entsteht durch die Reaktion von  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  mit  $\text{GaCl}_3$  (im Überschuß) bei Raumtemperatur in absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Protonierung des Ausgangskomplexes durch  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (hier als Resultat der Interaktion von  $\text{GaCl}_3$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  s. u.) ist ein literaturbekanntes Phänomen [4] [27]. Es handelt sich dabei jedoch um eine Reaktion, die sich unter den gegebenen Bedingungen nicht wiederholen ließ. Nach dem Überschichten des Ansatzes mit n-Hexan bildete sich ein blaugrüner blockartiger Kristall.

### 3.2.2 Strukturbestimmung und Strukturbeschreibung



**Abbildung 3.4:** Ortep-Darstellung von  $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome der Phenylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Das H-Atom am Nitridostickstoffatom N10 wurde bei der Differenz-Fourier-Synthese nicht gefunden (siehe Strukturbeschreibung) und deshalb in dieser Abbildung nicht berücksichtigt.

N1-P1	159,5(6)	S1-Re1	240,8(2)	N2-P4	160,2(6)
N1-P2	158,0(6)	S2-Re1	235,0(2)	N2-P3	158,8(6)
P1-S1	205,4(3)	Re1-N10	167,0(5)	P3-S3	208,2(2)
P2-S2	208,0(2)	S3-Re1	231,5(2)	P4-S4	205,4(3)
		S4-Re1	242,0(2)		

Tabelle 3.5: Ausgewählte Bindungslängen in [pm]

P1-N1-P2	124,0(4)	S2-Re1-S4	76,7(7)
N1-P1-S1	114,5(2)	S2-Re1-S3	126,9(8)
N1-P2-S2	114,0(2)	S3-Re1-N10	117,1(2)
N1-P1-C1	111,3(3)	S4-Re1-N10	98,9(2)
N1-P1-C11	109,0(3)	S3-Re1-S4	95,3(7)
C1-P1-S1	105,2(2)	P3-N2-P4	124,6(4)
C11-P1-S1	109,8(2)	N2-P3-S3	113,8(2)
N1-P2-C21	107,8(3)	N2-P4-S4	115,0(2)
N1-P2-C31	113,1(3)	N2-P3-C41	108,3(3)
C21-P2-S2	104,9(2)	N2-P3-C51	112,9(3)
C31-P2-S2	108,7(2)	C41-P3-S3	102,8(2)
P1-S1-Re1	106,0(9)	C51-P3-S3	109,7(3)
P2-S2-Re1	109,9(9)	N2-P4-C61	109,9(3)
S1-Re1-N10	97,0(2)	N2-P4-C71	107,2(3)
S2-Re1-N10	115,9(2)	C61-P4-S4	106,3(3)
S1-Re1-S2	97,2(7)	C71-P4-S4	111,5(2)
S1-Re1-S3	76,5(7)	P3-S3-Re1	112,2(9)
S1-Re1-S4	164,0(6)	P4-S4-Re1	105,3(9)

Tabelle 3.6: Ausgewählte Bindungswinkel in [°]

Das zentrale Rheniumatom ist von den vier Schwefelatomen der beiden Chelatliganden und dem Nitrido-Stickstoffatom quadratisch-pyramidal umgeben. Die beiden  $\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2^-$ -Liganden liegen (mit dem Rheniumatom als sechstem Ringglied) in der sterisch begünstigten Sesselkonformation vor. Die positive Ladung des Kernkomplexes  $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2\}_2]^+$  ist ein diskussionswürdiger Punkt. Prinzipiell sind zwei Möglichkeiten denkbar, die für das Auftreten der positiven Ladung – aufgrund der vorhandenen Daten der Röntgenkristallstrukturanalyse – verantwortlich gemacht werden können. Zum einen wäre eine Oxidation des Rheniumatoms denkbar. Die ESR-Spektroskopie zeigte jedoch, daß das zentrale  $\text{Re}^{+5}$ -Atom des Eduktkomplexes nicht zum  $\text{Re}^{+6}$  oxidiert worden war.  $\text{Re}^{+6}$  würde ein Spektrum mit 6-Linien-Hyperfeinstruktur aufweisen, das durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons ( $5d^1$ -Konfiguration;  $S = \frac{1}{2}$ ; paramagnetisch) mit dem Kernspin des Rheniumatoms ( $I = \frac{5}{2}$ ; natürliche Häufigkeit:  $^{185}\text{Re}$  37,4% und  $^{187}\text{Re}$  62,6%) zustande kommt. Wie im Eduktkomplex liegt auch das Rhenium in der Oxidationsstufe +5 vor d.h. der Komplex ist diamagnetisch und somit ESR-inaktiv. Die andere Möglichkeit zur Erklärung der positiven Ladung des Komplexkations ist die Protonierung des Komplexes. Das Problem

hierbei ist die Lokalisierung des Protons. Auch hier gibt es theoretisch zwei Möglichkeiten. Einerseits wäre die Protonierung eines der Liganden-Stickstoffatome denkbar, was der protonierten Vorstufe des Ligandensystems entsprechen würde [9] [8], andererseits ist die Protonierung des relativ stark basischen Nitrido-Stickstoffatoms ebenso gut zur Erklärung der positiven Ladung geeignet. Der Vergleich der Re-N-Abstände in Tabelle 3.7 zeigt, daß  $[\text{Re}(\text{NH})(\text{OCOCl}_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  [28] mit 166,4 pm und  $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$  mit 167 pm im Bereich der anderen  $\text{BR}_3$ -Addukte wie  $[\text{Re}(\text{NBCl}_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  [7] mit 167,2 pm und  $[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  mit 168,1 pm liegen. Die Re-N-Abstände von  $[\text{Re}(\text{NBCl}_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  und  $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$  sind dabei fast identisch. Somit liegt in  $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$  eine Nitridobrücke vor, die sich in der Erniedrigung des Bindungsgrades der Re-N-Bindung und der damit verbundenen Bindungsverlängerung äußert. Für die Protonierung des Liganden, kann kein Anhaltspunkt gefunden werden. Tabelle 3.7 zeigt einen Vergleich der N-P-Abstände, bei denen sich kein signifikanter Unterschied erkennen läßt. Das Fazit ist, daß die Protonierung des basischen Zentrums am Nitrido-Stickstoffatom – aufgrund der beschriebenen Ergebnisse – die Ursache für die positive Ladung des Rheniumkomplexes ist. Als Protonenquelle kommt nur das Lösungsmittel Dichlormethan in Frage, durch dessen Dissoziation unter anderem HCl entsteht, was zur Protonierung des Nitrido-Stickstoffatoms und zur Bildung des  $[\text{GaCl}_4]^-$  -Anions führt. Diese direkte Beteiligung des Lösungsmittels Dichlormethan am Reaktionsgeschehen ist schon mehrfach beobachtet worden [4] [27].

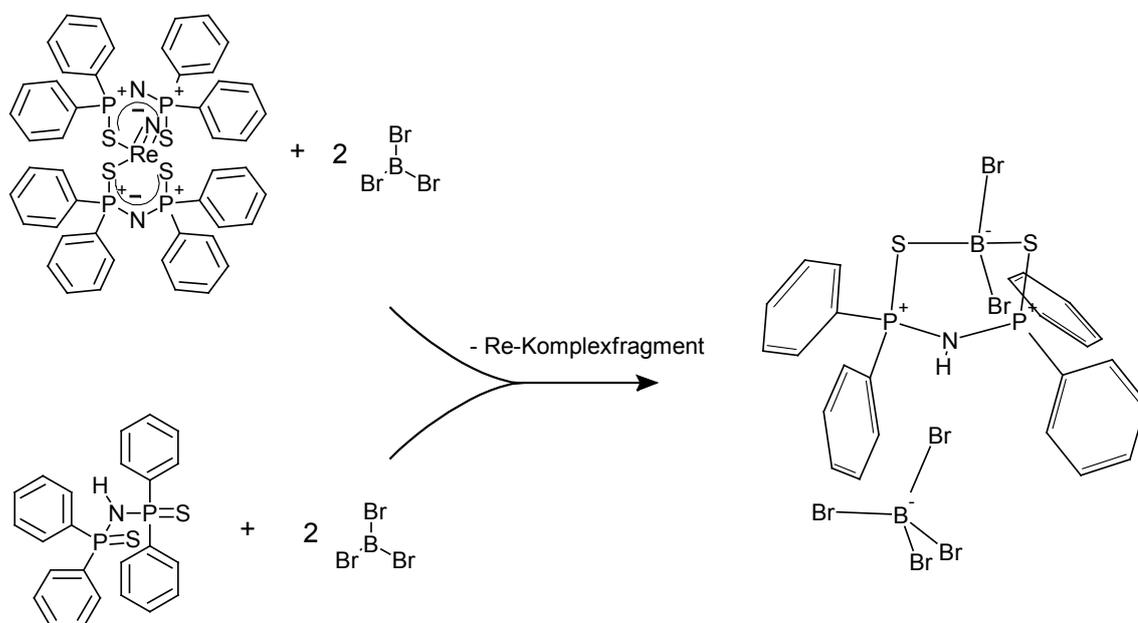
Verbindung		Abstand [pm] Re-N	Abstände N-P
$[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$	[7]	164, 7	157, 9; 158, 8; 160, 1; 159
$[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$		167	159, 5; 158; 158, 8; 160, 2
$[\text{Re}(\text{NH})(\text{OCOCl}_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$	[28]	166, 4	160, 0; 159, 1; 158, 8; 157, 7
$[\text{Re}(\text{NBCl}_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$	[7]	167, 2	159, 3; 158, 7; 158, 3; 159, 6
$[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$		168, 1	159, 4; 159, 3; 158, 9; 159, 6

**Tabelle 3.7:** Vergleich der Re-N-Abstände und N-P-Abstände (Reihenfolge der Abstände:  $\text{N}_1\text{-P}_1$ ;  $\text{N}_1\text{-P}_2$ ;  $\text{N}_2\text{-P}_3$ ;  $\text{N}_2\text{-P}_4$ ) von  $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$  mit vergleichbaren Komplexen.

Die interatomaren Abstände des Chelatliganden unterscheiden sich in Bezug auf ihren Bindungscharakter. Die N-P-Bindungslängen mit ca. 159 pm (158,9 pm bis 159,6 pm; Tabelle 3.5) liegen noch zwischen den berechneten Werten für eine Einfach- (176 pm) und eine Doppelbindung (152 pm). Die entsprechenden P-S-Bindungslängen sind mit Werten von ca. 205 pm (204 pm bis 206,3 pm; Tabelle 3.5) im Bereich der berechneten Einfachbindung (211 pm) anzusiedeln. Bei genauerer Betrachtung von Abb. 3.4 erkennt man, daß der auf der Abbildung links orientierte Chelatligand gegenüber seinem Pendant auf der rechten Seite verdreht ist. Diese Deformation des Ligandensystems ist eine Folge der sterischen Beanspruchung durch die Phenylgruppierungen, welcher der Komplex auszuweichen (Energieminimierung) versucht.

### 3.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$

#### 3.3.1 Darstellung und Eigenschaften von $[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$

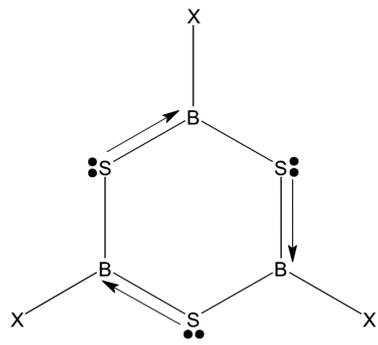


**Abbildung 3.5:** Reaktionsschema der Synthesewege, die zur Bildung von  $[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  führten. Die abgebildete Strukturformel von  $[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  stellt das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse dar.

$[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  ist eine neue Spezies der Gattung der borhaltigen heterocyclischen Systeme (Boracyclen). Es handelt sich hierbei um eine ionische Verbindung, deren Kation aus einem sechsgliedrigen Ring besteht. Die Ringglieder setzen sich aus vier verschiedenen Elementen (N, S, P, B) zusammen, was eine Besonderheit dieser Verbindung ausmacht. Bei den literaturbekannten, schwefelhaltigen Bor-Heterocyclen handelt es sich fast ausschließlich um organische Verbindungen d. h. mit Kohlenstoff als Bestandteil der Liganden (bzw. des Ringgerüsts). Einige Beispiele sind in Abbildung 3.6 aufgeführt.

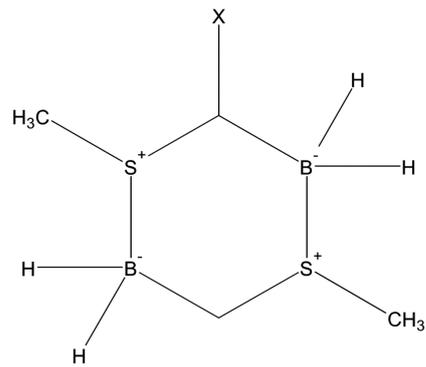
Seltene Beispiele der entsprechenden anorganischen B-, S-haltigen, sechsgliedrigen Heterocyclen – zu denen die hier besprochene Verbindung zählt – sind das von Nöth und Pommerening [29] beschriebene 1,4-Dithia-2,3,5,6-tetra-(dimethylamino)borinan und Borthiin bzw. dessen Derivate [30] (siehe Abb. 3.6).

$[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  entstand bei der Reaktion von  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}_2]$  mit  $\text{BBr}_3$  als Produkt (Abb.: 3.5). Hierbei reagierte  $\text{BBr}_3$  nicht wie  $\text{BCl}_3$  [3] [7] mit dem Nitridostickstoffatom, sondern nach Ligandenabspaltung mit dem protonierten Liganden. Die direkte Umsetzung von  $\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2$  mit  $\text{BBr}_3$  ergibt  $[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  mit quantitativer Ausbeute. Die Umsetzung von Nitrido-Komplexen mit starken Lewis-Säuren, wie

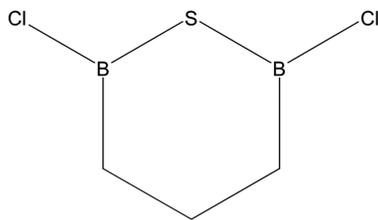


**Trithiatriborin oder Borthiin (Borsulfol)**

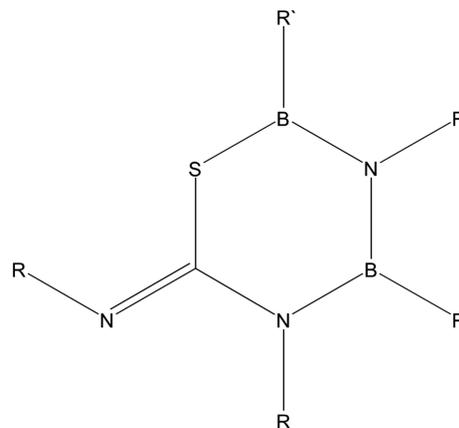
X = SH, Cl, Br, I, OMe, NMe<sub>2</sub> .....



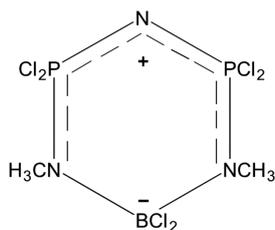
**1,4 - Dimethyl - 1,4 - dithionia - 2,5 - diborata - cyclohexan**



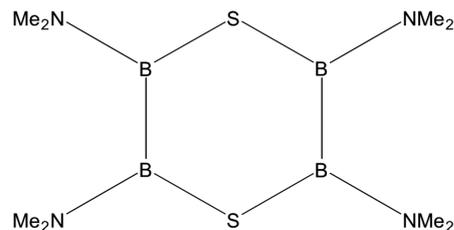
**1 - Thia - 2,6 - dichlorodiborinan**



**6 - Organylimino - 1 - thia - 3,5 - diaza - 2,4 - dibora - cyclohexan**



**1 - Aza - 2,6 - tetrachloro - 2,6 - diphospha - 3,5 - dimethyl - 3,5 - diaza - 4 - dichloro - 4 - bora - cyclohexan**



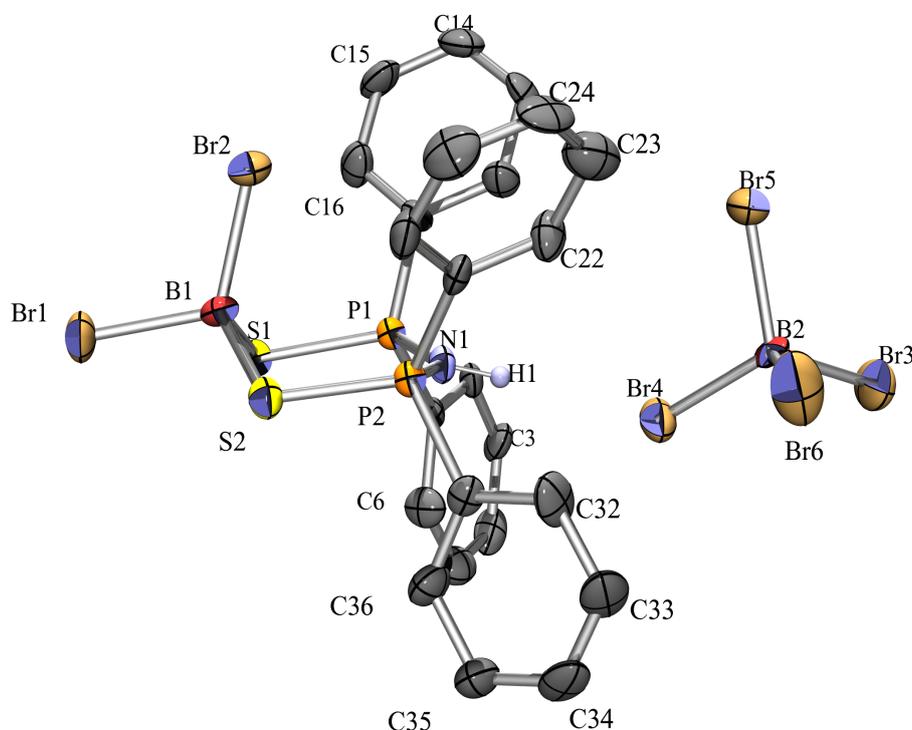
**1,4 - Dithia - 2,3,5,6 - tetra - (dimethylamino) - borinan**

**Abbildung 3.6:** Auswahl an literaturbekannten schwefelhaltigen Bor-Heterocyclen. Literaturstellen (von links oben nach rechts unten): [30] [31] [32] [33] [34] [29]

dem hier verwendeten BBr<sub>3</sub>, führt also nicht immer zur Ausbildung einer Nitridobrücke zum lewisaciden Zentrum. Eine durch den Angriff einer Lewissäure und der damit verbundenen

Oligomerisierung des unterkoordinierten Rheniumkomplexfragmentes (Abb. 3.5) hervorgerufene Ligandenabspaltung ist durchaus ein alternativer Reaktionsweg, der in der Literatur [4] [5] [6] schon mehrfach beschrieben wurde. Die Synthese wird in absolutem Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt.  $[\text{HN}(\text{SPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  kann entweder als braunes Pulver oder – bei vorsichtigem Überschichten mit n-Hexan – als rote bis rötlich-braune Kristalle isoliert werden. Das isolierte Produkt ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Es ist mäßig löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ . In Lösungsmitteln mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen kann es nicht unzersetzt gelöst werden (Bor besitzt eine hohe Affinität zum Sauerstoff). In anderen Lösungsmitteln ist  $[\text{HN}(\text{SPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  dagegen unlöslich (Hexan, Acetonitril usw.).

### 3.3.2 Strukturbestimmung und Strukturbeschreibung



**Abbildung 3.7:** Ortep-Darstellung von  $[\text{HN}(\text{SPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome der Phenylsubstituenten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

$[\text{HN}(\text{SPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wie auf Abbildung 3.7 zu erkennen ist, besitzt der Heterocyclus die Form eines deformierten Sessels. Diese Abweichung von der optimalen Sesselkonformation liegt zum einen in der partiellen Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen im Bereich der N-, P- und S-Atome begründet. Tabelle 3.10 zeigt einen Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Werten und den der Literatur entnommenen Werten [35]. Dabei zeigt sich, daß die Abstände zwischen dem Stickstoffatom und den beiden Phosphoratomen sowie die Abstände der Phosphoratome zu den benachbarten Schwefelatomen zwischen den Werten

für die entsprechende Einfach- und Doppelbindung liegen, was den Doppelbindungscharakter dieser Bindungen bestätigt. Der andere Grund für die Abweichung von der ausgeprägten Sesselkonformation ist der hohe sterische Anspruch der Phenylsubstituenten.

N1-P1	165,2(9)	P2-C21	177,8(1)	B1-Br1	200,4(1)
N1-P2	166,9(2)	P2-C31	177,7(2)	B1-Br2	198,5(2)
P1-C1	179,3(1)	P2-S2	202,4(5)	B2-Br3	201,4(1)
P1-C11	178,2(5)	S1-B1	193,5(2)	B2-Br4	205,0(1)
P1-S1	201,8(5)	S2-B1	190,7(2)	B2-Br5	203,7(2)
N1-H1	87,0(12)	H1-Br4	252,0(11)	B2-Br6	192,0(2)

**Tabelle 3.8:** Ausgewählte Bindungslängen in [pm]

P1-N1-P2	135,8(6)	P1-S1-B1	102,4(4)
N1-P1-S1	111,3(4)	P2-S2-B1	103,4(5)
N1-P2-S2	112,3(4)	S1-B1-Br1	101,9(6)
N1-P1-C1	104,6(5)	S1-B1-Br2	113,5(7)
N1-P1-C11	111,7(5)	S2-B1-Br1	103,8(6)
C1-P1-S1	106,1(4)	S2-B1-Br2	113,4(7)
C11-P1-S1	112,6(4)	Br1-B1-Br2	112,6(7)
N1-P2-C21	109,0(5)	S2-B1-S1	110,7(7)
N1-P2-C31	103,9(5)	H1-Br4-B2	118,6(42)
C21-P2-S2	113,8(4)	Br3-B2-Br4	106,8(6)
C31-P2-S2	107,3(4)	Br3-B2-Br5	107,1(5)
C1-P1-C11	110,1(5)	Br3-B2-Br6	112,9(6)
C21-P2-C31	110,1(6)	Br4-B2-Br5	106,6(6)
N1-H1-Br4	171,3(88)	Br4-B2-Br6	112,2(7)
		Br5-B2-Br6	110,9(6)

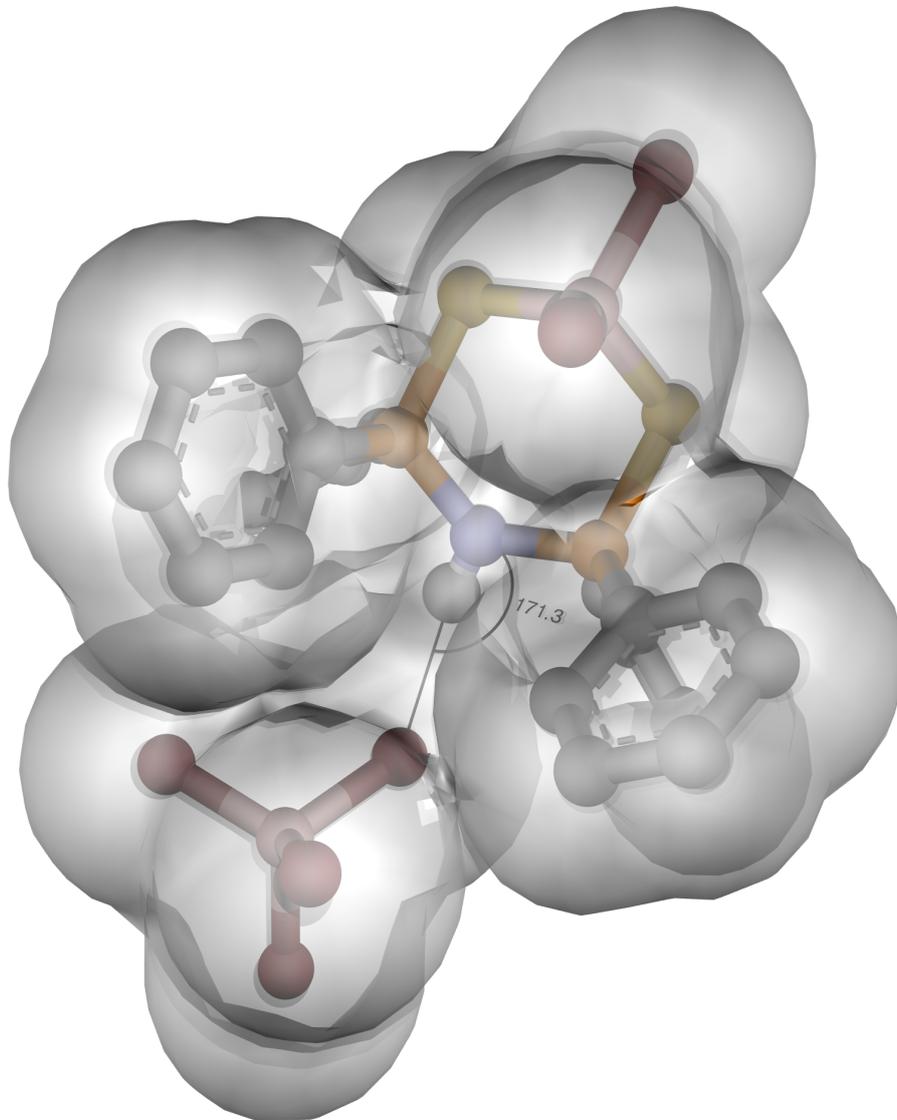
**Tabelle 3.9:** Ausgewählte Bindungswinkel in [°]

	aus Kristallstrukturdaten bestimmte Bindungslängen [pm]	berechnete Bindungslängen [pm] Einfachbindung/Doppelbindung
N <sub>1</sub> -P <sub>1</sub>	165,2	176/152
N <sub>1</sub> -P <sub>2</sub>	166,9	
P <sub>1</sub> -S <sub>1</sub>	201,8	211/191
P <sub>2</sub> -S <sub>2</sub>	202,4	
S <sub>1</sub> -B <sub>1</sub>	193,5	189/169
S <sub>2</sub> -B <sub>1</sub>	190,7	

**Tabelle 3.10:** Vergleich von theoretischen [35] und gemessenen Bindungslängen

Das Boratom im Heterocyclus besitzt erwartungsgemäß ebenso eine tetraedrische Umgebung wie das Boratom im Tetrabromoboratanion (Bindungswinkel ungefähr  $112^\circ$ ). Auch die Phosphoratome des Heterocyclus sind tetraedrisch umgeben, damit befinden sich die Phenylsubstituenten an den Phosphoraten jeweils ober- und unterhalb des heterocyclischen Sechsrings. Der Abstand der beiden Schwefelatome zum Boratom im Ring liegt im Bereich einer Einfachbindung (Tab. 3.8 u. 3.10) bei 190,7 pm bzw. 193,5 pm. Die Erklärung dafür ist die vollständige Besetzung der Bororbitale, die es unmöglich macht, die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen über das gesamte Ringsystem auszudehnen.

Das dazu gehörige Tetrabromoboratanion  $[BBr_4]^-$  ist für sich genommen relativ instabil. Erst durch das große Kation erfährt es eine hinreichende (wechselseitige) Stabilisierung [36] [30]. Einen Beitrag zur Stabilisierung liefert dabei die Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffatom H1 des Ringsystems und dem Bromatom Br4 des Tetrabromoboratanions, die sich in einer asymmetrischen Wasserstoffbrückenbindung zwischen beiden Atomen äußert. Der Abstand von 252 pm, der N1-H1-Br4-Winkel von  $171,27^\circ$ , der einer nahezu linearen Gruppierung entspricht, sowie der H1-Br4-B2-Winkel, der mit  $118,58^\circ$  etwas größer als ein Tetraederwinkel ist (Tabelle 3.9), unterstützen die Annahme einer Wasserstoffbrückenbindung [24] [30]. Diese Wasserstoffbrückenbindung und die ausgedehnte räumliche Beanspruchung durch die Phenylsubstituenten verursachen eine spezifische Orientierung des Tetrabromoboratanions zum heterocyclischen Kation (Abb. 3.8). Die Bromatome Br4 und Br5 (Abb. 3.7) sind dabei so ausgerichtet, daß sie (entlang der N-B-Achse gesehen) mit den Phenylsubstituenten auf Lücke stehen und Br4 so nah wie möglich an H1 herankommt. Die Tetraederstruktur erfordert letztlich die Ausrichtung der beiden anderen Bromatome des Anions. Zur Verdeutlichung der sterischen Verhältnisse, der Wasserstoffbrückenbindung zwischen H1 und Br4 mit dem N1-H1-Br4-Winkel von  $171,3^\circ$  und der sich daraus ergebenden räumlichen Orientierung von Anion und Kation (s. o.), zeigt Abbildung 3.8 eine Ansicht von oben auf das Ionenpaar. Die transparent gestaltete Oberflächenstruktur vermittelt dabei – unter Berücksichtigung der van der Waals-Radien – einen Eindruck über die genannten räumlichen Gegebenheiten.



**Abbildung 3.8:** Oberflächenmodellerte Darstellung von  $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  unter Berücksichtigung der entsprechenden van der Waals-Radien. Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen H1 und Br4 und der N1-H1-Br4-Winkel (mit  $171,3^\circ$ ) sind in der Abbildung schwarz dargestellt. Den einzelnen Elementen wurden folgende Farben zugeordnet: rot = Brom, rosa = Bor, blau = Stickstoff, gelb = Schwefel, orange = Phosphor, grau = Kohlenstoff, weiß/grau = Wasserstoff

### 3.3.3 Spektroskopische Charakterisierung

#### IR- und Massenspektren

**IR-Spektrum:** Die N-H-stretching- bzw. die N-H-Valenz-Schwingung zeigt sich im IR-Spektrum als Bande bei  $3226,37\text{ cm}^{-1}$ . Die P-Ph-Schwingung ist in Form von zwei starken Banden bei  $1437,63\text{ cm}^{-1}$  und  $1104,34\text{ cm}^{-1}$  vertreten. Daneben treten die  $^{11}\text{B}$ -S-stretching-Schwingung bei  $955,69\text{ cm}^{-1}$  und die  $^{11}\text{B}$ -Br-stretching-Schwingung bei  $742,05\text{ cm}^{-1}$  deutlich hervor. Ebenfalls als markante Banden treten die N-H-wagging-Schwingung bei  $726,37\text{ cm}^{-1}$ , die P=S-stretching-Schwingung bei  $683,99\text{ cm}^{-1}$ , die Phenylring-Deformationsschwingung bei  $613,75\text{ cm}^{-1}$  und die Schwingungen des  $\text{BBr}_4^-$ -Anions bei  $213,24\text{ cm}^{-1}$  und  $204,03\text{ cm}^{-1}$  auf. [37] [38] [39] [40] [41] [42] [43] [44]

Tabelle 3.11 zeigt ausgewählte Banden der IR-Spektren von  $[\text{HN}(\text{SPPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  und 2-Bromo-1,3-dithia-2-bora-cyclohexan. Deutlich zu sehen sind die unterschiedlichen Banden, bei denen die beiden Borisotope ( $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ) ihre vergleichbaren Schwingungen zeigen.

Schwingungstyp	$[\text{HN}(\text{SPPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$	2-Bromo-1,3-dithia-2-bora-cyclohexan
$^{10}\text{B}$ -S-stretching ( $A''$ )	996,87 (m) $\text{cm}^{-1}$	1018 (m-s) $\text{cm}^{-1}$
$^{11}\text{B}$ -S-stretching ( $A''$ )	955,69 (s) $\text{cm}^{-1}$	985 (s) $\text{cm}^{-1}$
$^{10}\text{B}$ -Br-stretching ( $A'$ )	782,87 (m) $\text{cm}^{-1}$	840 (m-s) $\text{cm}^{-1}$
$^{11}\text{B}$ -Br-stretching ( $A'$ )	742,05 (s) $\text{cm}^{-1}$	806 (vs) $\text{cm}^{-1}$
Ring-Deformationsschw.	479,92 (w) $\text{cm}^{-1}$	490 (w) $\text{cm}^{-1}$
$^{11}\text{B}$ -Br-Deformationsschw.	381,85 (vw) $\text{cm}^{-1}$	390 (vw) $\text{cm}^{-1}$

**Tabelle 3.11:**  $[\text{HN}(\text{SPPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  im Vergleich mit 2-Bromo-1,3-dithia-2-bora-cyclohexan [45] am Beispiel ausgewählter Schwingungen

**Massenspektrum:** Als Methoden zur massenspektrometrischen Untersuchung von  $[\text{HN}(\text{SPPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  wurden ESI-MS,  $\text{FAB}^+$ -MS,  $\text{FAB}^-$ -MS und FD-MS verwendet. Dabei zeigen sich beim ESI-MS die mehrfach geladenen Molekülonen wie  $\text{M}+2\text{H}$  bei  $622\text{ m/z}$  und  $\text{M}-2\text{H}$  bei  $618\text{ m/z}$ . Beim  $\text{FAB}^-$ -MS lassen sich  $\text{M}-\text{H}$  bei  $619\text{ m/z}$ ,  $\text{M}-2\text{Ph}$  bei  $467\text{ m/z}$ ,  $\text{L}-\text{H}$  bei  $448\text{ m/z}$ , sowie  $\text{BBr}_4^-$  bei  $331\text{ m/z}$  detektieren. Im FD-MS schließlich erkennt man  $\text{M}-\text{Br}$  bei  $540\text{ m/z}$  und  $\text{L}+\text{H}$  bei  $449\text{ m/z}$ . [37] [42]

#### NMR-spektroskopische Untersuchungen

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum:** Es gibt zwei Faktoren, die die Signalaufspaltung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum entscheidend beeinflussen:

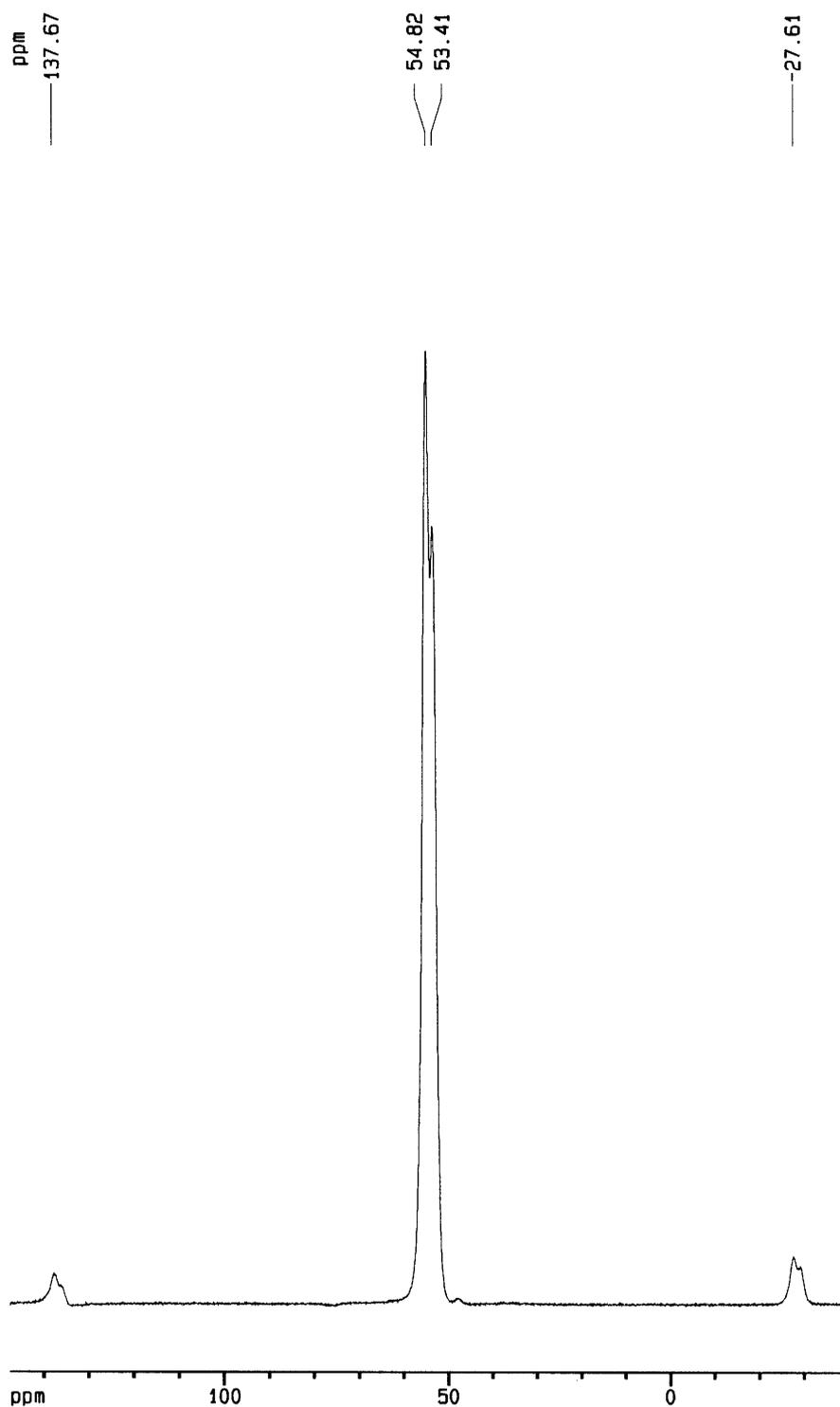
1. Die Sesselkonformation (sowie etwaige Konformationswechsel) des Heterocyclus bedingt die unterschiedliche chemische Umgebung der Phenylringe, die sich ober- und unterhalb davon befinden. Dadurch kommt es z. B. zu unterschiedlichen Fernkopplungen (through-space-Kopplungen).

2. Das dynamische Gleichgewicht und die damit hervorgerufenen temporären systemischen Veränderungen tragen ihren Teil zur Signalaufspaltung bei.

Die Phenylprotonen befinden sich im Bereich zwischen 7,37 und 7,90 ppm. Das Amidproton H1 ist bei 7,18 ppm als isoliertes, scharfes Signal zu finden (siehe Experimentellen Teil). [37] [14] [15] [46]

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum:** Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erkennt man die Aufspaltung in 12 Signale (127,4–127,8 ppm, 130–131,6 ppm), die den C-Atomen der Phenylringe zuzuordnen sind. Der Grund für diese Aufspaltung liegt – wie beim <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum schon angeführt – zum einen in der Sesselkonformation und zum anderen im dynamischen Verhalten des Moleküls (siehe Experimentellen Teil). [37] [14] [15] [46] [47]

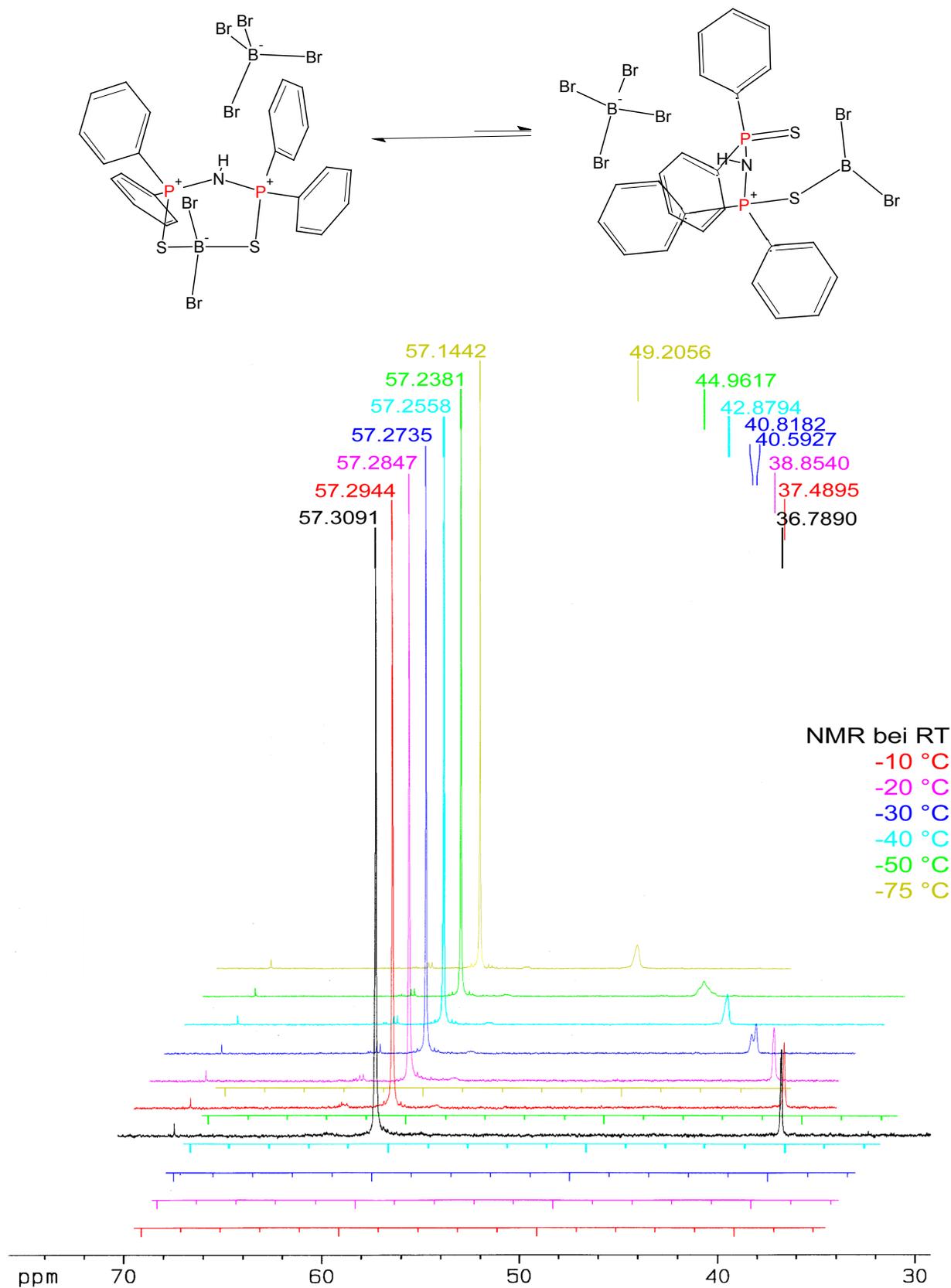
**<sup>31</sup>P-Festkörper-NMR-Spektrum:** Das <sup>31</sup>P-Festkörper-NMR-Spektrum bestätigt das durch die Röntgenkristallstrukturanalyse erhaltene Ergebnis. Im Festkörper (Pulver, Kristall) liegt die Verbindung in der deformierten Sesselkonformation vor und weist zwei magnetisch äquivalente Phosphoratome auf. Das <sup>31</sup>P-Festkörper-NMR-Spektrum zeigt ein aufgespaltenes Signal (Schulter) bei 54,82 ppm bzw. 53,41 ppm (Abb. 3.9, Seite 39). Diese Aufspaltung entsteht durch zwei unabhängige Moleküle im Festkörper, die sich durch Symmetrieoperationen nicht zur Deckung bringen lassen und damit auch untereinander (im Bezug auf die P-Atome) keine magnetische Äquivalenz aufweisen. Konformative Beweglichkeiten, wie Rotationen oder Inversionen sind im Festkörper auszuschließen und können daher auch nicht zur Äquivalenz der P-Atome beitragen. [13] [14] [15] [48] [49]



**Abbildung 3.9:**  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von  $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  (die an beiden Seiten symmetrisch auftretenden kleinen Banden sind die sogenannten Rotationsseitenbanden)

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektren:** Im <sup>31</sup>P-Raumtemperatur-NMR-Spektrum sind zwei Signale erkennbar. Das größere Signal bei 57,3 ppm entspricht den äquivalenten P-Atomen im Sechsringsystem. Dieses Signal korreliert mit dem Signal bei 54,82 ppm bzw. 53,41 ppm im Festkörper-NMR-Spektrum. Die Differenz von 3–4 ppm liegt im üblichen Bereich beim Vergleich von Festkörper- und Flüssigkeits-NMR-Spektren [48]. Geht man von dem in Abbildung 3.10 auf Seite 41 dargestellten (hypothetischen) Gleichgewicht aus, so sollten im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum drei verschiedene Phosphorsignale erkennbar sein. Die hypothetische offene Struktur weist nämlich zwei magnetisch nicht äquivalente P-Atome (rot markiert) auf (Abb. 3.12, 3.10). Im Spektrum ist nur ein zusätzliches Signal bei 36,8 ppm zu finden. Verfolgt man die Spektren über einen größeren Temperaturbereich bis –75 °C, erkennt man (Abb. 3.10) eine deutliche Verbreiterung des Signals bei –20 °C und sogar eine Aufspaltung in zwei Signale bei –30 °C. Dieser Befund weist auf eine interne dynamische Strukturänderung des offenkettigen Moleküls hin, die erst bei –30 °C so verlangsamt wird, daß sie in der Größenordnung der Relaxationszeit T<sub>1</sub> liegt und damit aufgelöst werden kann. Bei –40 °C findet man bei 42,9 ppm nur ein Signal, das wiederum eine relativ geringe Linienbreite aufweist, um sich dann ab –50 °C zu verbreitern. Auch dieses Ergebnis kann als ein (anderes) dynamisches Verhalten der offenen Struktur gedeutet werden. Das Signal bei 57 ppm verändert sich dagegen bei tieferen Temperaturen nicht, d. h. die Festkörperstruktur verhält sich statisch bzw. befindet sich in einem (energetisch begünstigten) stabilen Zustand. Das kleinere Signal zeigt mit sinkender Temperatur eine Verschiebung zu tiefem Feld hin. Bei Raumtemperatur ist das Signal bei 36,8 ppm, bei –75 °C dagegen bei 49,2 ppm zu finden. Extrapoliert man diese Verschiebung zu noch tieferen Temperaturen hin, ist eine Fusion der beiden Signale (s. u.) zu erwarten. Das bedeutet, daß am Ende nur noch die Festkörperstruktur als stabilste Form übrigbleibt. Die Fläche des kleineren sich verschiebenden Signals entspricht ungefähr 20–30 % der Fläche des Signals bei 57 ppm. Daraus kann eine deutliche Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten der Festkörperstruktur (Ringsystem) abgeleitet werden. [14] [15] [49]

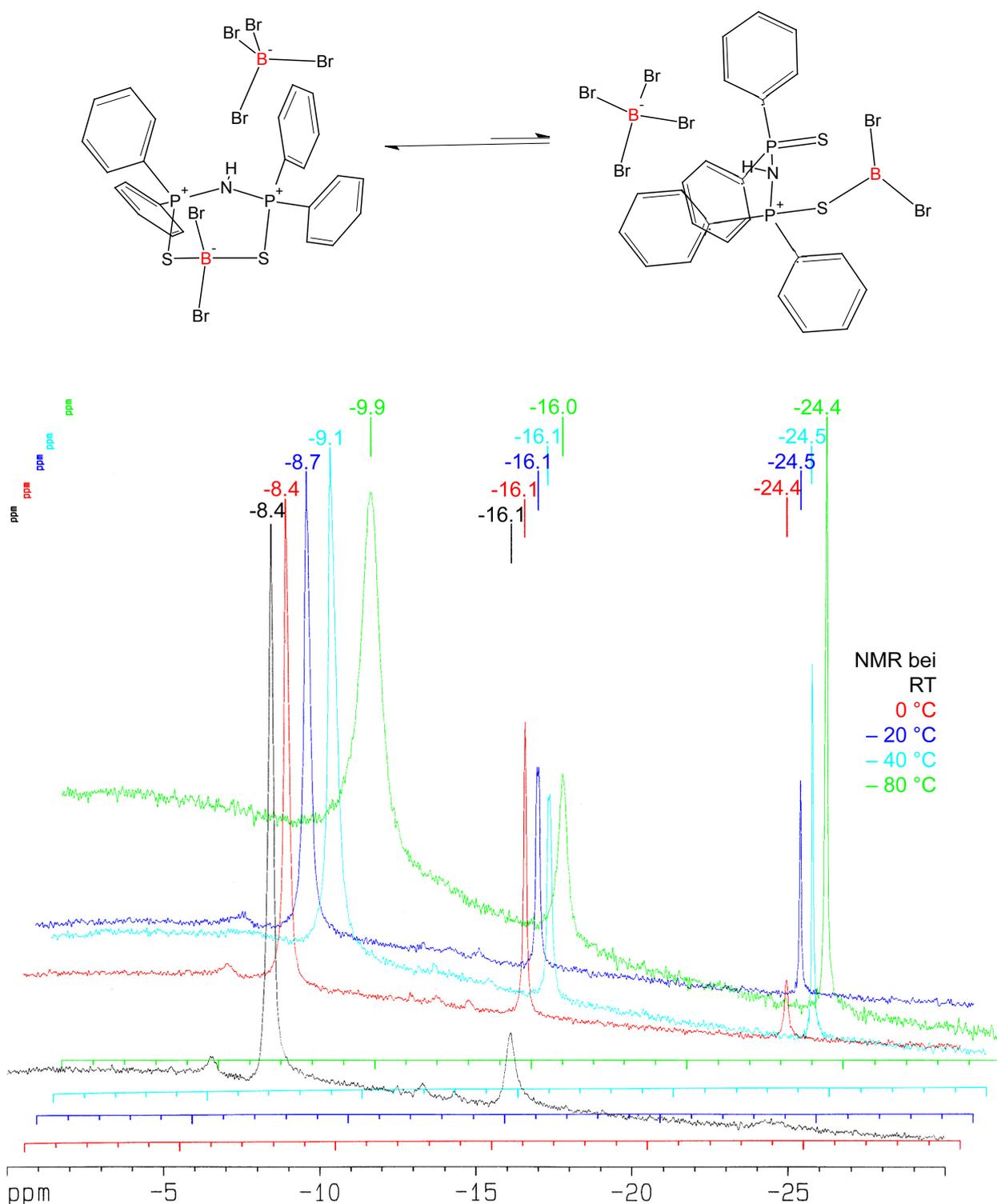
### 3.3 Darstellung und Charakterisierung von $[HN(SPh_2)_2BBr_2]^+[BBr_4]^-$



**Abbildung 3.10:** Temperatur aufgelöste  $^{31}P$ -NMR-Spektren, die das in Lösung vorliegende und oberhalb dargestellte Gleichgewicht von  $[HN(SPh_2)_2BBr_2]^+[BBr_4]^-$  aufzeigen. Die betreffenden Kerne sind zur Verdeutlichung rot markiert.

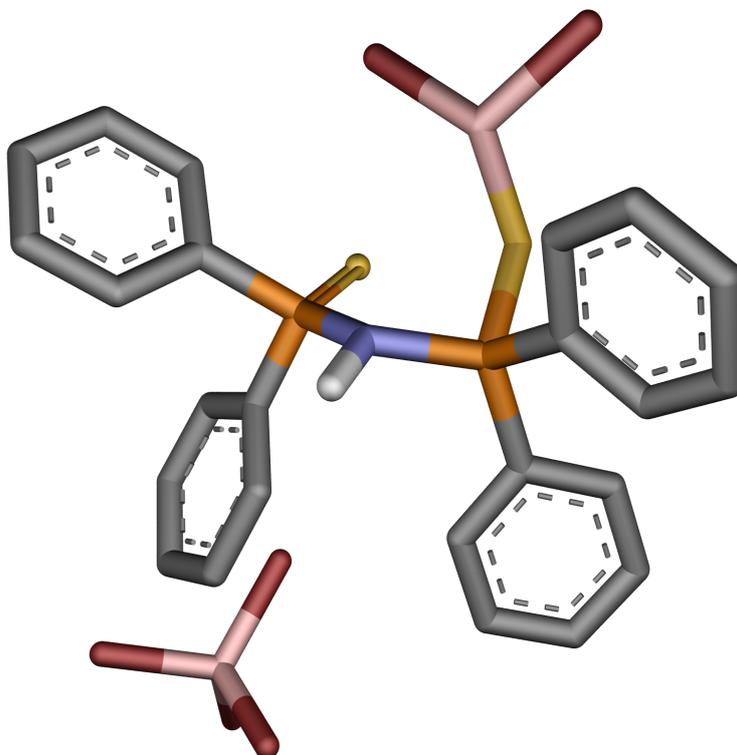
**<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum:** Erwartungsgemäß findet man im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum drei Signale, die beiden sich im Gleichgewicht befindlichen Moleküle. In der Abbildung 3.11 auf Seite 43 sind die Tieftemperaturspektren und das Gleichgewicht dargestellt. Die drei magnetisch nicht äquivalenten Boratome sind hierbei gut (rot markiert) zu erkennen. Das Signal bei  $-24$  ppm ist gemäß der Literatur [12] dem Tetrabromoboratanion zuzuordnen. Die Intensität des Signals nimmt mit sinkender Temperatur zu, wobei durch das unterschiedliche Relaxationsverhalten (Quadrupolrelaxationsmechanismen) der drei in Lösung vorliegenden Spezies und der vorhandenen Dynamik kein direkter Vergleich der Signalintensitäten und -flächen aufgrund der dadurch hervorgerufenen unterschiedlichen Linienverbreiterung möglich ist. Das zweite Signal bei  $-16$  ppm ändert seine Lage über den gesamten Temperaturbereich hinweg nicht. Lediglich die bei  $-80$  °C zu verzeichnende deutliche Linienverbreiterung weist (s. u.) auf eine interne Dynamik hin. Dieses Signal kann aufgrund seines vergleichsweisen statischen Verhaltens, dem Boratom (im Heterocyclus) der energetisch günstigeren (s. u.), durch die Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigten, Festkörperstruktur (Abb. 3.7 auf Seite 33) zugeordnet werden. Das dritte Signal zeigt mit abnehmender Temperatur eine ausgeprägte Verschiebung ( $-8$  ppm (RT) zu  $-9,9$  ppm ( $-80$  °C)) zu hohem Feld. Bei Extrapolation zu noch tieferen Temperaturen, die – limitiert durch den Gefrierpunkt des Lösungsmittels ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Gefrierpkt.:  $-97$  °C) – nicht erreichbar waren, ist zu erwarten, daß diese beiden benachbarten Signale zusammenfallen d. h. nur noch die Festkörperstruktur vorliegt. [12]

### 3.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{HN}(\text{SPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$



**Abbildung 3.11:** Temperatur aufgelöste  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren, die das in Lösung vorliegende und oberhalb dargestellte Gleichgewicht von  $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  aufzeigen. Die betreffenden Kerne sind zur Verdeutlichung rot markiert. Für die Aufnahme der Spektren diente  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $\delta = 0$  ppm) als Standard.

## 3.3.4 Geometrieoptimierung

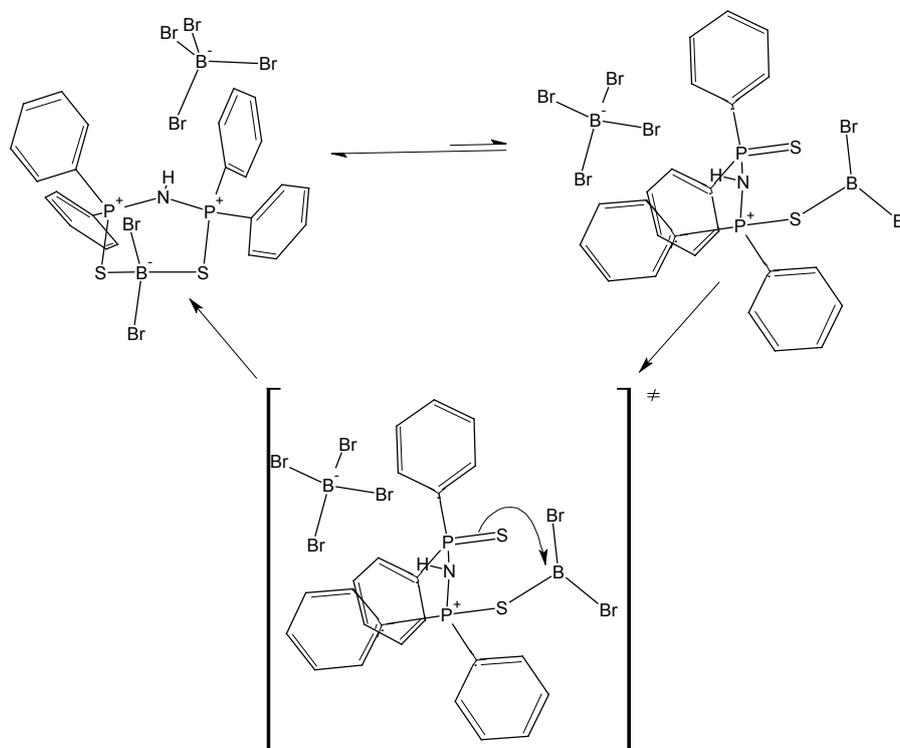


**Abbildung 3.12:** Geometrie-optimierte Struktur der hypothetischen offenen Form von  $[\text{HN}(\text{SPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  in der Röhrendarstellung. Die farbliche Zuordnung wurde folgendermaßen getroffen: blau = Stickstoff; orange = Phosphor; gelb = Schwefel; rosa = Bor; rot = Brom; grau = Kohlenstoff; weiß/grau = Wasserstoff.

Als Vorgabe für das computergestützte Rechenverfahren der Geometrieoptimierung auf semi-empirischer Grundlage diente die hypothetische Modellverbindung, die man sich aus der Festkörperstruktur durch Ringöffnung am Boratom bzw. Bindungsspaltung der B-S-Bindung entstanden denken kann. Abbildung 3.12 zeigt das Ergebnis der Geometrieoptimierung als eine der möglichen stabilen Konformationen mit der niedrigsten Energie.

Um das besondere Verhalten von  $[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$ , daß sich im gelösten Zustand in den  $^{31}\text{P}$ -NMR- und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigt (s. o.) erklären zu können, wurde die Hypothese der offenkettigen Struktur (Abb. 3.12) aufgestellt. Im Gleichgewicht (Abb. 3.13) mit der experimentell gesicherten Festkörperstruktur vermag sie die NMR-Befunde befriedigend zu erklären. Das Ergebnis der Geometrieoptimierung (Abb. 3.12) vermittelt einen Eindruck über die mögliche räumliche Struktur der hypothetischen Verbindung. Durch die freie Drehbarkeit um die P-S- $\sigma$ -Bindung und die damit verbundene geringe Rotationsbarriere ist der Ringschluß ohne großen Energieaufwand möglich. Allerdings ist die offene Struktur gegenüber der geschlossenen (Festkörperstruktur) in der Gesamtenergiebilanz etwas ungünstiger, was auf die geringere Stabilisierung durch die Mesomerie (kein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem wie im Heterocyclen) zurückzuführen ist. Außerdem kann der Einfluß des Lösungsmittels ein entschei-

dender Faktor sein. Dichlormethan (Polarität  $D = 1,5$  Debye; Donorstärke =  $10,0$  kJ/mol; [50]) nimmt wahrscheinlich – wie auch bei anderen literaturbekannten Reaktionen – aktiv am Reaktionsgeschehen teil.



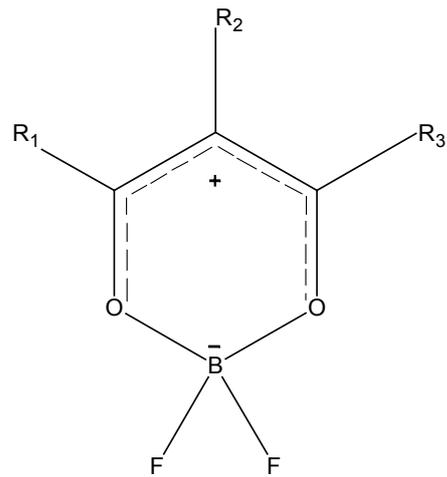
**Abbildung 3.13:** Hypothetisches Gleichgewicht in Lösung von  $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ . Die Strukturformel der geschlossenen (Festkörper-)Struktur zeigt das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse. Die Strukturformel der hypothetischen offenen Struktur zeigt das Ergebnis der Geometrieoptimierung mit dem AM1-Verfahren.

## 3.4 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$

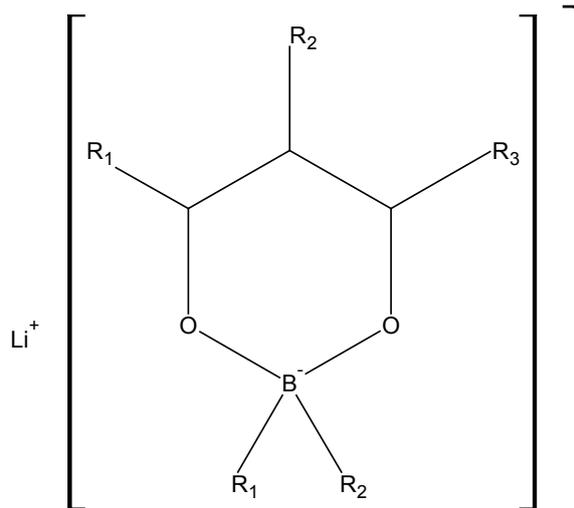
### 3.4.1 Darstellung und Eigenschaften von $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$

Die Darstellung von  $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  erfolgt analog der von  $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  mit  $\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2$  als Reaktionspartner von  $\text{BBr}_3$ . Das isolierte Produkt liegt ebenfalls entweder als hellbraunes Pulver oder nach vorsichtigem Überschichten mit n-Hexan als rote bis rötlich-braune, blockartige Kristalle vor. Allerdings ist  $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  wesentlich empfindlicher gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit.

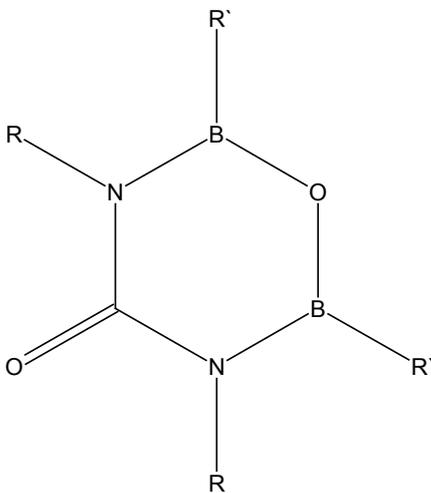
Abbildung 3.14 zeigt eine Auswahl an den in der Literatur beschriebenen Bor-Sauerstoff-Chelatkomplexen. Wie zu erkennen ist, zählt  $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  auch zu einer völlig neuen Spezies dieser Verbindungsklasse. Die Anzahl der beschriebenen B-O-Verbindungen ist dabei naturgemäß um einiges größer als die der vergleichbaren B-S-Verbindungen.



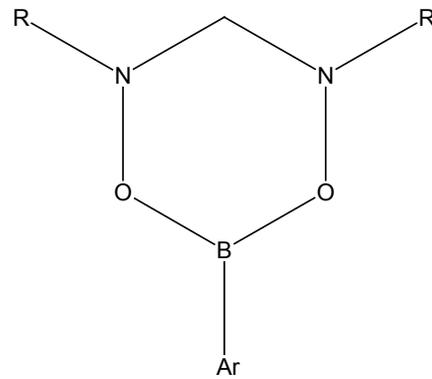
subst. 1,3 - Diketonatobordifluorid



Lithium - 2,2' - Diorganyl - 1,3,2 - dioxaborinat



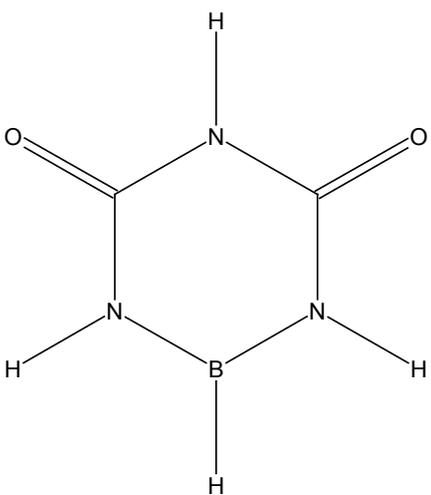
subst. 1- Oxa - 3,5 - diaza - 2,6 -  
dibora - cyclohexanon - 4



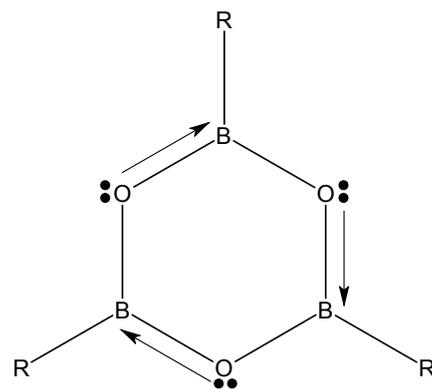
4,6 - Bis(1 - cyano - 1 - methylethyl) - 2 -  
mesityl - 1,3 - dioxa - 4,6 - diaza - 2 -  
boracyclohexan

R = 1 - Cyano - 1 - methylethan

Ar = 2,4,6 - Trimethylbenzen



1,3,5 - Triaza - 2 - boracyclohexan - 4,6 -  
dion

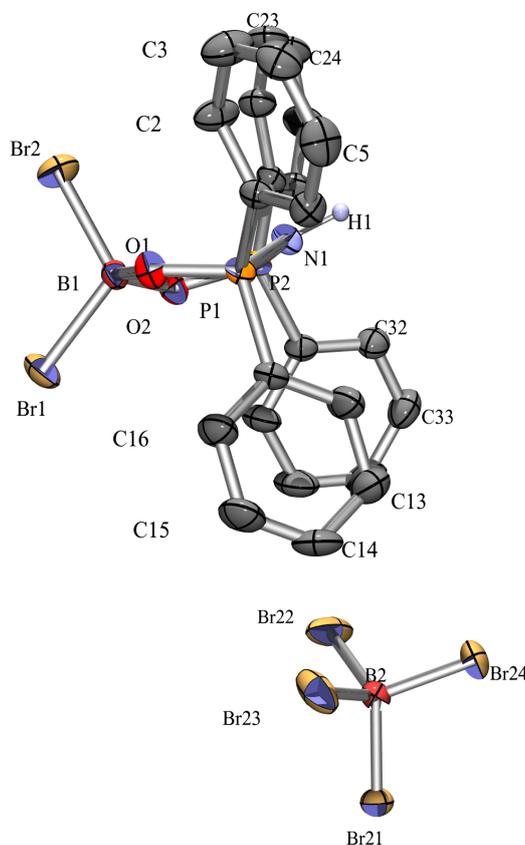


alpha - Metaborsäure oder Boroxin

R = H, Me, Ph, F, Cl, Br, OMe, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> .....

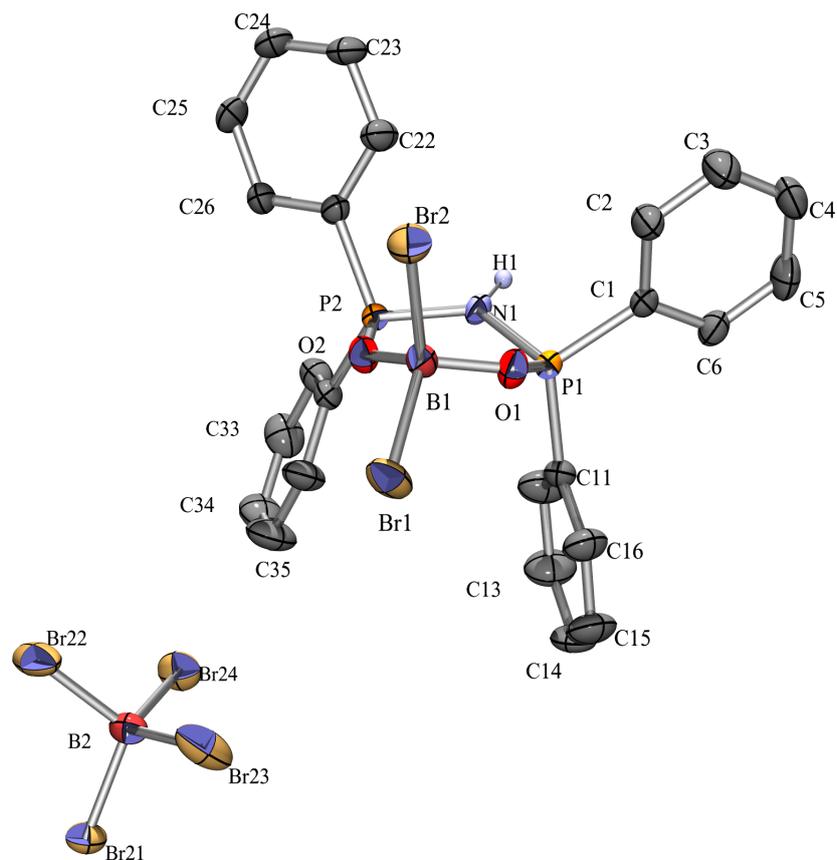
**Abbildung 3.14:** Auswahl an literaturbekanntem sauerstoffhaltigen Bor-Heterocyclen. Literaturstellen (von links oben nach rechts unten): [52] [53] [33] [54] [55] [30]

## 3.4.2 Strukturbestimmung und Strukturbeschreibung



**Abbildung 3.15:** Ortep-Darstellung von  $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  als Seitenansicht, um die Abweichung von der Planarität des Ringgerüsts zu verdeutlichen. Die Schwingungselipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

$[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wie Tabelle 3.14 auf Seite 49 zu entnehmen ist, liegen die Abstände des Stickstoffatoms N1 zu den beiden benachbarten Phosphoratomen mit 167,1 pm (N1-P1) und 166,8 pm (N1-P2) zwischen den Werten für die entsprechende Einfach- und Doppelbindung. Ähnlich verhält es sich bei den Abständen zwischen den Phosphoratomen und den angrenzenden Sauerstoffatomen, die mit 154,7 pm und 154,2 pm ebenfalls zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen. Die Sauerstoff-Bor-Abstände entsprechen mit 146 pm einer Einfachbindung. Damit liegt hier (ähnlich wie bei  $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ ) eine partielle Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen im Bereich der N-, P- und O-Atome vor. Die Phosphoratome befinden sich in einer tetraedrischen Umgebung (Bindungswinkel im Bereich von  $105^\circ$  bis  $110^\circ$ ), ähnlich wie die beiden Boratome (siehe Abbildung 3.16).



**Abbildung 3.16:** Ortep-Darstellung von  $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  zur Verdeutlichung der Verhältnisse im Ringgerüst. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Bei  $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  tritt im Gegensatz zum schwefelhaltigen Analogon keine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Anion und Kation auf (siehe Abb. 3.15 und 3.16). Der kürzeste H-Br-Abstand beträgt 899,1 pm (Tab. 3.12). Somit kann auf diesem Wege keine zusätzliche Stabilisierung des Systems erfolgen. Das erklärt unter anderem auch die vergleichsweise höhere Reaktivität dieser Verbindung. Außerdem ist die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen (s. o.) und die damit verbundene Mesomeriestabilisierung nicht so ausgeprägt wie bei  $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$ , da das Sauerstoffatom aufgrund seiner geringeren Größe und höheren Elektronegativität schwerer polarisierbar ist als das Schwefelatom. Die Konsequenz (Abb. 3.15 auf Seite 47) ist, daß das Ringgerüst im entsprechenden Bereich (Bereich der N-P- und P-O-Bindungen) nicht planar, sondern in sich verdreht ist und das Stickstoffatom N1 aus der Ebene heraussteht (Abb. 3.15).

N1-P1	167,1(4)	P2-C21	177,1(5)	B1-Br2	200,3(6)
N1-P2	166,8(4)	P2-C31	177,8(5)	B1-Br1	201,6(6)
P1-C1	176,2(5)	P2-O2	154,2(4)	B2-Br3	202,2(7)
P1-C11	177,7(5)	O1-B1	146,0(7)	B2-Br4	202,5(7)
P1-O1	154,7(4)	O2-B1	146,1(7)	B2-Br5	198,4(7)
N1-H1	103,1(3)	H1-Br5	899,1(15)	B2-Br6	198,8(7)

**Tabelle 3.12:** Ausgewählte Bindungslängen in [pm]

P1-N1-P2	122,6(3)	P1-O1-B1	130,1(3)
N1-P1-O1	105,8(2)	P2-O2-B1	133,3(3)
N1-P2-O2	104,3(2)	O1-B1-Br1	108,3(4)
N1-P1-C1	108,4(2)	O1-B1-Br2	108,8(4)
N1-P1-C11	109,9(2)	O2-B1-Br1	107,8(4)
C1-P1-O1	107,9(2)	O2-B1-Br2	110,0(4)
C11-P1-O1	110,2(2)	Br1-B1-Br2	110,8(3)
N1-P2-C21	105,9(2)	O2-B1-O1	111,0(4)
N1-P2-C31	114,0(2)	Br3-B2-Br4	108,4(3)
C21-P2-O2	115,3(2)	Br3-B2-Br5	109,1(3)
C31-P2-O2	105,3(2)	Br3-B2-Br6	110,4(3)
C1-P1-C11	114,2(2)	Br4-B2-Br5	108,5(3)
C21-P2-C31	112,1(2)	Br4-B2-Br6	109,4(3)
		Br5-B2-Br6	111,0(3)

**Tabelle 3.13:** Ausgewählte Bindungswinkel in [°]

	aus Kristallstrukturdaten bestimmte Bindungslängen [pm]	berechnete Bindungslängen [pm] Einfachbindung/Doppelbindung
N <sub>1</sub> -P <sub>1</sub>	167,1	176/152
N <sub>1</sub> -P <sub>2</sub>	166,8	
P <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	154,7	172/148
P <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	154,2	
O <sub>1</sub> -B <sub>1</sub>	146	150/126
O <sub>2</sub> -B <sub>1</sub>	146,1	

**Tabelle 3.14:** Vergleich von theoretischen [35] und gemessenen Bindungslängen

### 3.4.3 Spektroskopische Charakterisierung

#### IR- und Massenspektren

**IR-Spektrum:** Das IR-Spektrum zeigt die NH-stretching- bzw. die NH-Valenzschwingung bei  $3212,99\text{ cm}^{-1}$ . Bei  $1270,48\text{ cm}^{-1}$  tritt die P=O-stretching-Schwingung auf. Analog zu 1,3-Dioxa-2-difluor-4,6-dimethyl-2-bora-cyclohexan, wo  $\nu(\text{B-O})$  zwischen  $1170\text{ cm}^{-1}$  und  $1120\text{ cm}^{-1}$  liegt, zeigt  $[\text{HN}(\text{OPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$   $\nu_{as}(\text{B-O})$  bei  $1128\text{ cm}^{-1}$ . Die  $^{10}\text{B-Br}$ -stretching-Schwingung befindet sich bei  $846,25\text{ cm}^{-1}$  und die analoge  $^{11}\text{B-Br}$ -stretching-Schwingung ist bei  $797,44\text{ cm}^{-1}$  zu finden. [37] [38] [39] [40] [41] [42] [43] [44]

**Massenspektren:** Im ESI-Massenspektrum läßt sich  $\text{HN}(\text{OPh}_2)_2$  (die protonierte Form des Liganden mit  $418,8\text{ m/z}$ ) identifizieren. Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum kann man neben dem Peak für  $\text{HN}(\text{OPh}_2)_2$  ( $417,8\text{ m/z}$ ), dem Ligandenpeak ( $416,7\text{ m/z}$ ) auch den Peak für das  $\text{NPh}_2\text{OBBR}_2$ -Fragment ( $385,83\text{ m/z}$ ) zuordnen. Im  $\text{FAB}^-$ -Massenspektrum schließlich ist  $\text{BBr}_4^-$  als Peak bei  $331,2\text{ m/z}$  zu finden. [37] [42]

#### NMR-spektroskopische Untersuchungen

**$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum:** Der zentrale Heterocyclus liegt, wie schon erwähnt auch bei dieser Verbindung in der sterisch begünstigten Sesselkonformation vor, so daß sich die Phenylringe ober- und unterhalb des Systems ebenfalls in einer unterschiedlichen chemischen Umgebung befinden (s. o.). Eine mögliche magnetische Äquivalenz wird somit verhindert. Bei der Signalaufspaltung spielen die resultierenden Fernkopplungen (s. o.) eine entscheidende Rolle. Im Bereich von  $7,47\text{ ppm}$  bis  $7,86\text{ ppm}$  sind die aromatischen Phenylprotonen angesiedelt. Bei  $7,19\text{ ppm}$  zeigt sich das Amidproton als isoliertes, scharfes Signal. [14] [15] [37] [46]

**$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum:** Die beiden Signalgruppen bei  $132\text{ ppm}$  und  $129\text{ ppm}$  lassen sich den entsprechenden C-Atomen der Phenylringe zuordnen. Das Fehlen der magnetischen Äquivalenz führt zur vorliegenden Signalaufspaltung. Im Gegensatz zur schwefel-analogen Verbindung ruft das vergleichsweise statische Verhalten dieser Verbindung jedoch keine zusätzliche Aufspaltung hervor. [14] [15] [37] [46] [47]

**$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum:** Erwartungsgemäß erhält man durch die magnetische Äquivalenz der beiden P-Atome nur ein einziges Signal bei  $21,79\text{ ppm}$  im Spektrum. Das bedeutet, daß in diesem Fall kein dynamisches Gleichgewicht vorliegt, d. h. in Lösung wie im Festkörper liegt nur die geschlossene (Ring-) Struktur vor. [14] [15] [49]

# 4 Experimenteller Teil

## 4.1 Allgemeines

Die folgenden Synthesen wurden unter vollständigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel sind nach gängigen Verfahren getrocknet worden. Die Schlenkrohre wurden nach Anlegen eines Vakuums vorsichtig mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt. Als Schutzgas diente Argon (Argon 4.8), welches ebenfalls nach entsprechenden Verfahren ( $P_2O_5$ , Kat.) zusätzlich gereinigt und getrocknet wurde. Sämtliche Reaktionen fanden bei Raumtemperatur statt. Bei der Kristallisation wurde das Prinzip der „langsamen Diffusion“ ausgenutzt. Dabei vermischen sich nach dem Übersichten zwei Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität langsam, wodurch ein langsames und kontinuierliches Kristallwachstum angeregt wird.

Folgende Chemikalien wurden für die Synthesen verwendet:

Substanz	Hersteller, Reinheitsgrad
$B(C_6F_5)_3$	Aldrich, 95 %
$P(Ph_2Cl)$	Fluka, $\sim 97\%$ (GC)
$GaCl_3$	Aldrich, wasserfrei, 99,9999 %
$CS_2$	Riedel-de Haen, reinst
$HN(SiMe_3)_2$	Fluka, purum, $\geq 98\%$
$BBr_3$ -Lösung (1 M, in $CH_2Cl_2$ )	Aldrich

**Tabelle 4.1:** Auflistung der verwendeten Chemikalien

Für die nachfolgend beschriebenen Synthesen wurden die unten aufgeführten Edukte verwendet, deren Synthesen in den angegebenen Literaturstellen beschrieben werden.

- $ReN\{N(PPh_2S)\}_2$

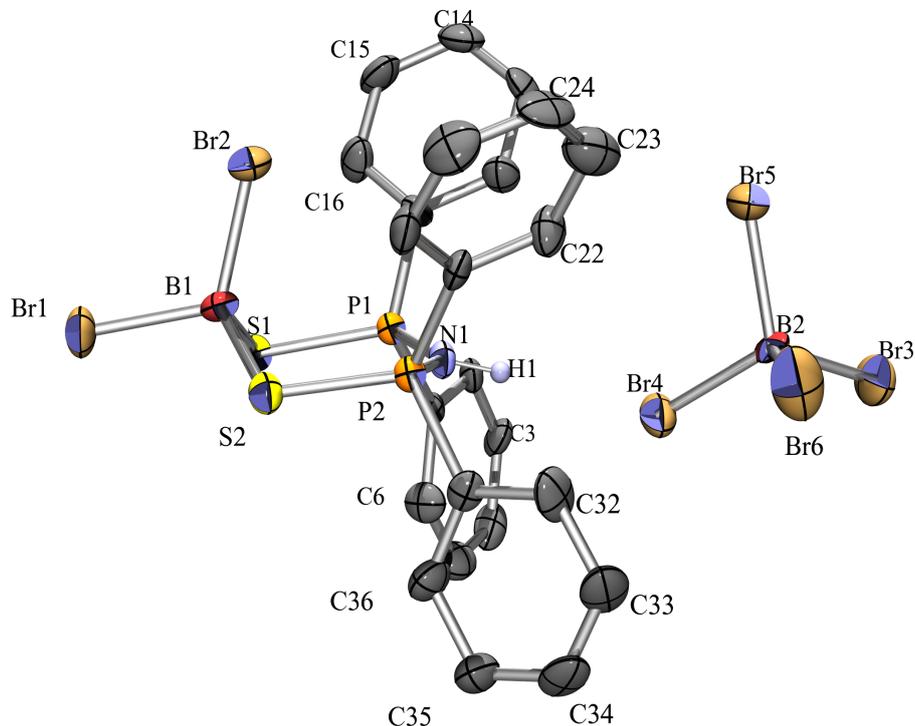
[7] [57]

- $HN(SPh_2)_2$

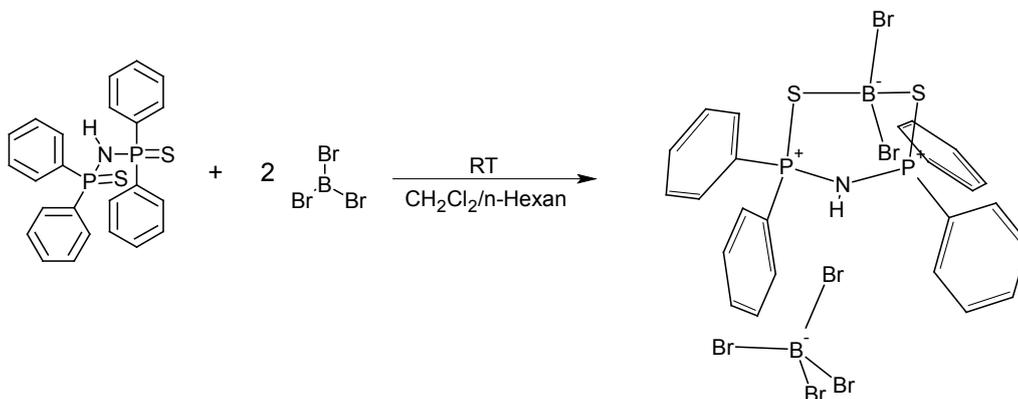
[9]

- $HN(OPh_2)_2$

Siehe  $HN(SPh_2)_2$  ([9]). Bei Verzicht auf Schwefelzugabe und definiertem Einleiten von Sauerstoff erhält man das gewünschte Produkt entsprechend der oben genannten Vorschrift.

4.1.1 Darstellung von  $[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ 

**Abbildung 4.1:** Ortep-Darstellung von  $[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome der Phenylsubstituenten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.



**Abbildung 4.2:** Reaktionsschema der Darstellung von  $[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ . Die abgebildete Strukturformel von  $[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  stellt das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse dar.

Zur Produktsynthese wird in ein (s. o.) präpariertes Schlenkrohr mit geringem Querschnitt 0,058 g (0,13 mmol) des Eduktes  $\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2$  vorgelegt und danach 3 ml einer 1 molaren  $\text{BBr}_3$ -Lösung (3 mmol) hinzugegeben. Versenken mit einem Magnetrührstab läßt man die Reaktionsmischung ca. 0,5 – 1 Std. rühren, bis sich das gesamte Edukt aufgelöst bzw. bis das

ganze Edukt abreagiert hat. Danach wird diese Lösung vorsichtig mit (über Natrium getrocknetem) n-Hexan überschichtet, um nach ungefähr 2 Tagen rötliche Kristalle zu erhalten. Kommt es beim oder nach dem Überschichten zur schnelleren Durchmischung der beiden Lösungsmittelschichten, z. B. durch äußere Einwirkung (Schütteln etc.), so entsteht neben den rötlichen Kristallen ein hellbraunes Pulver, welches der feinkristallinen Form des Produktes entspricht. Die Ausbeute bei dieser Synthese beträgt 95 %.

In Lösung ist die Substanz sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, in trockenem Zustand zeigt sie dagegen eine, wenn auch relativ geringe Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Das Produkt ist allgemein schlecht löslich und kann aufgrund seiner Hydrolyseempfindlichkeit nur in absolutierten Lösungsmitteln ohne sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen unzersetzt gelöst werden. Als Lösungsmittel eignen sich Dichlormethan und Chloroform, wobei die Löslichkeit eher mäßig ist. Bei der Hydrolyse von  $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  entsteht HBr, was das Arbeiten unter dem Abzug unerlässlich macht.

Aus dem oben beschriebenen Ansatz wurde ein rötlicher Kristall der Größe  $0,45 * 0,2 * 0,15$  mm isoliert und mittels eines Zweikomponentenklebers auf die Spitze eines Glasfadens aufgebracht. In einen  $-70^\circ\text{C}$  kalten Stickstoffstrom gestellt, wurde bei der Datensammlung eine Intensitätsabnahme von 5,4 % registriert, die bei der Datenreduktion korrigiert wurde. Die Bestimmung der Gitterkonstanten geschah durch 25 gemessene Reflexe auf dem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer durch Ausgleichsrechnung. Aus der Laue-Symmetrie, sowie den erfüllten Auslöschungsbedingungen konnte die Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  (Nr. 14) bestimmt werden, was sich bei der Strukturlösung durch das Programm SHELXS-86 bestätigte. Es konnte bei der Strukturbestimmung nur die Lage von einem Wasserstoffatom (H1) durch die Differenz-Fourier-Synthese ermittelt werden. Die Lagen der anderen Wasserstoffatome wurden berechnet (SHELXL-93). Zur Berechnung der Ortsparameter der Schweratome wurde die Schweratommethode (Patterson-Synthese) verwendet (Tabelle 4.2).

Formel	$C_{24}H_{21}B_2NP_2S_2Br_6$
Molmasse	950,56 g/mol
Kristallsystem/Raumgruppe	monoklin ; $P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 1702,1(6)$ pm $b = 986,8(6)$ pm $c = 1879,5(6)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 98,77(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Formeleinheiten	$Z = 4$
Zellvolumen	$V = 3120(2) * 10^6$ pm <sup>3</sup>
ber. röntgenographische Dichte	$\rho_x = 2,024$ mg/m <sup>3</sup>
Strahlung (Wellenlänge)	$MoK_\alpha$ (71,073 pm)
Meßtemperatur	203(2) K
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 7,975$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1816
Kristallgröße	0,45 * 0,2 * 0,15 mm
Meßmethode	$\omega$ -Scans
Meßbereich	$\Theta: 3,01-25^\circ$
Indexbereich h,k,l	$-1 \leq h \leq 21;$ $0 \leq k \leq 12;$ $-24 \leq l \leq 23$
Anzahl verfeinerter Parameter	334
Anzahl gemessener Reflexe	6080
Anzahl unabh. Reflexe	5487
Anzahl unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2940
Absorptionskorrektur	Psi-Scan
max. /min. Transmission	0,999/0,878
Gütefaktoren R1/wR2 für $I > 2\sigma(I)$	0,0638/0,0885
interner R-Wert	$R_{int} = 0,0588$
Goodness-of-fit on $F^2$	1,134
Programme	SHELXS-86/SHELXL-93

**Tabelle 4.2:** Kristallographische Daten von  $[HN(SPh_2)_2BBr_2]^+[BBr_4]^-$

Sämtliche relevanten IR-aktiven Schwingungen sind in Tabelle 4.3 auf Seite 55 aufgelistet. Ergänzend wurden bei einigen Banden zur Kennzeichnung der Symmetrierassen die entsprechenden Mulliken-Symbole aufgeführt.

Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung/Interpretation
3226,37 (w-m, breit)	3500–3300 $\text{cm}^{-1}$ sek. Amine: N-H-stretching (3500–3100 N-H-Valenzschw.) 3450 schwache OH-Bande
1581,8 (w)	1900–1500 $\text{cm}^{-1}$ sek. Amine: N-H-Deformationsschw.; 1590–1500 $\text{cm}^{-1}$ (w): N-H-Spreizschw.
1477,75 (w)	ca. 1600 $\text{cm}^{-1}$ (m-w) Aromaten, ring-in-plane-stretching Phenylring-stretching ( $A_1$ ) N-H-Deformationsschw. (sek. Amine)
1437,63 (s)	ca. 1500 $\text{cm}^{-1}$ (m-w) ring-in-plane-stretching
1336,41 (m)	Phenylring-stretching ( $B_2$ ); 1455–1425 $\text{cm}^{-1}$ (m-s) P-Phenyl
1104,34 (s)	Phenyl-CH-Deformationsschw.; 1130–1090 $\text{cm}^{-1}$ (s-m) P-Phenyl
996,87 (m)	$^{10}\text{B-S}$ -stretching ( $A'$ ); ca. 1000 $\text{cm}^{-1}$ (w) arom. =C-H-in-plane-Deformationsschw. 1010–990 $\text{cm}^{-1}$ (m-s) Wechselwirkung zwischen Aromatenringvibration und P-C-stretching
955,69 (s)	$^{11}\text{B-S}$ -stretching ( $A'$ ); 970–850 $\text{cm}^{-1}$ $B_2$ , $C_{2v}$ , IR, RE
782,87 (m)	$^{10}\text{B-Br}$ -stretching ( $A'$ ); $^{11}\text{B}$ , $B_2$ , $C_{2v}$ , IR, RE
742,05 (s)	$^{11}\text{B-Br}$ -stretching ( $A'$ ); 770–730 $\text{cm}^{-1}$ monosubst. Benzol; 750–700 $\text{cm}^{-1}$ (s) P-Phenyl, out-of-plane, CH-Deformationsschw.
726,37 (s)	Phenylring-deformationsschw. ; 750–700 $\text{cm}^{-1}$ (s) N-H-wagging (sek. Amine)
683,99 (m-s)	Phenylring-stretching ( $A_1$ ); 710–690 $\text{cm}^{-1}$ (s) monosubst. Benzol 865–655 $\text{cm}^{-1}$ (m-s) P=S-stretching
672,17 (m-s)	710–680 $\text{cm}^{-1}$ Aromatenbereich
644,45 (w)	750–580 $\text{cm}^{-1}$ (Intensität stark variierend) P=S
613,75 (m-s)	Phenylring-Deformationsschw. 630–610 $\text{cm}^{-1}$ (m-w) Phenylring-Deformationsschw. ( $B_2$ )
574,66 (w)	P=S; 730–550 $\text{cm}^{-1}$ P-S-stretching
556,92 (m-s)	$\nu$ ( $\text{P}_2\text{N}$ ) (m); 560–480 $\text{cm}^{-1}$ (m-s) P-Phenyl 560–440 $\text{cm}^{-1}$ (m-s) monosubst. Benzol
501,97 (vw)	540–490 $\text{cm}^{-1}$ C-X-stretching gekoppelt mit Ring-breathing; 550–440 $\text{cm}^{-1}$ C-X-out-of-plane-Deformationsschw.
479,92 (w)	Ringdeformationsschw. ( $A'$ )
459,31 (w)	Ringdeformationsschw. ( $A'$ )
381,85 (vw)	$^{11}\text{B-Br}$ -Deformationsschw. ( $A'$ ); B-S-stretching ( $A'$ ) Phenyl-B-Deformationsschw. ( $A'/B_2$ )
213,24 (vs)	$\text{BBr}_4^-$ , $A_1$ , $T_D$ , IR, RE
208,5 (vs)	240–140 $\text{cm}^{-1}$ Ringdeformationsschw.
204,03 (vs)	$\text{BBr}_4^-$ , $F_2$ , $T_D$ , IR, RE

Tabelle 4.3: IR-spektroskopische Daten von  $[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$

Tabelle 4.4 zeigt die Ergebnisse der unterschiedlichen massenspektrometrischen Untersuchungen mit der entsprechenden Zuordnung der Signale und den zugehörigen relativen Intensitäten.

Fragment	berechnete Masse	ESI	FAB+	FAB-	FD
M + 2H	622,15	622 (3,1 %)			
M - H	619,15			619,5 (17,2 %)	
M - 2H	618,15	618 (1,9 %)			
M - Br	540,24				540,4 (100 %)
M - 2Ph	465,91			467,6 (17,9 %)	
L - H	448,52			448,7 (100 %)	449,6 (67,4 %)
L - S	417,46		416,2 (26 %)		
L - 3H	446,49	446 (100 %)			
L - 2S,H	385,39			385,5 (13,6 %)	
BBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	330,4			331,7 (43 %)	

**Tabelle 4.4:** Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen von [HN(SPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>BBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[BBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Die in Klammern gesetzten prozentualen Angaben geben die relativen Intensitäten wieder.

In Tabelle 4.5 sind die chemischen Verschiebungen des <sup>1</sup>H-NMR- und des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums mit den Interpretationen der Signale zusammengefaßt.

Art des Spektrums	Signal/Chemische Verschiebung [ppm]	Zuordnung/Interpretation
<sup>1</sup> H-NMR	Multipllett von 7,37–7,51 Multipllett von 7,69–7,90 7,18	Phenyl-Protonen Phenyl-Protonen Amid-Proton
<sup>13</sup> C-NMR	127,4; 127,5; 127,5; 127,6; 127,7; 127,8 130,0; 130,2; 130,3; 130,4; 130,5; 131,6	Phenyl-C-Atome Phenyl-C-Atome

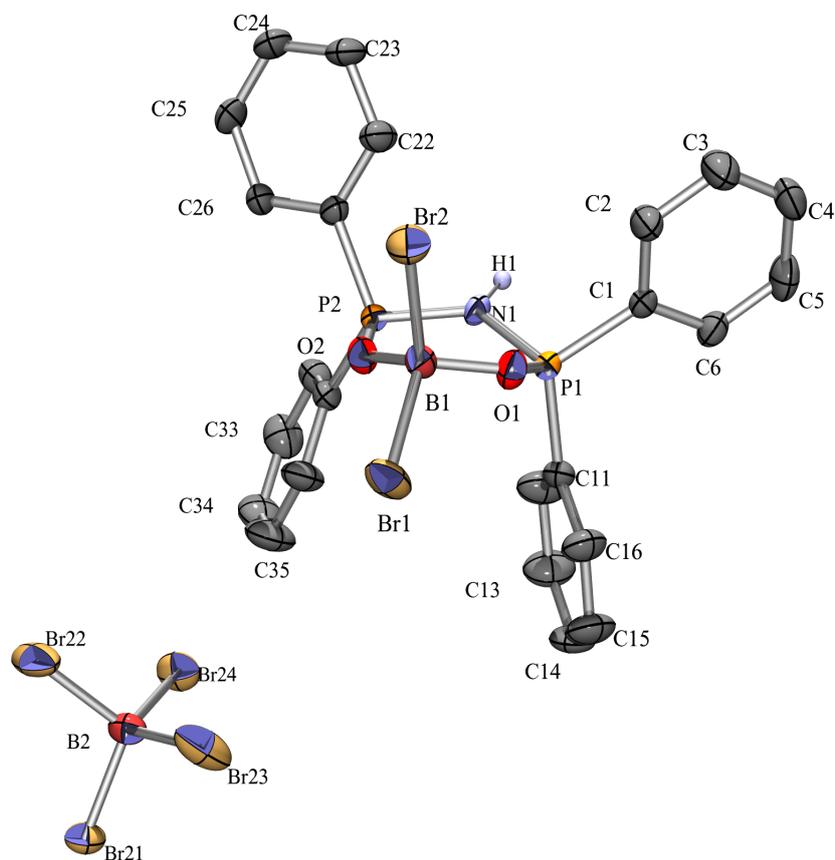
**Tabelle 4.5:** <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten von [HN(PPh<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>BBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[BBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

Tabelle 4.6 zeigt einen Vergleich von theoretisch ermittelten Werten mit den durch die Elementaranalyse experimentell bestimmten Werten.

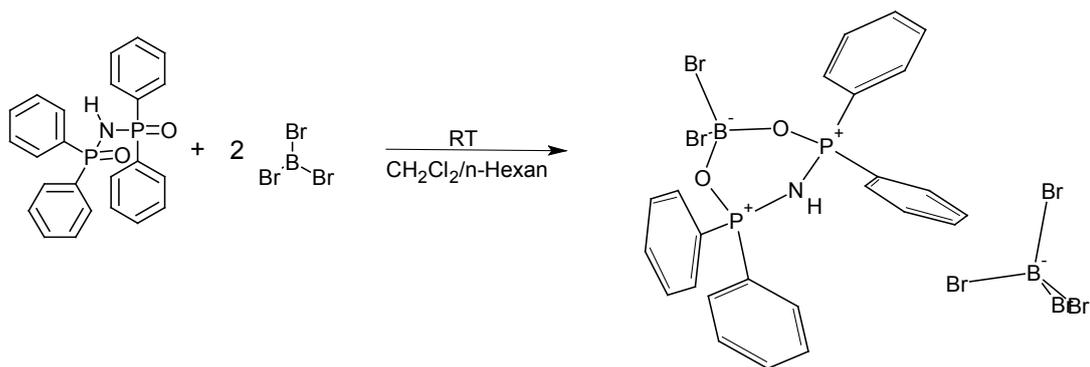
	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Br [%]
theoretische Werte	30,32	2,23	1,47	6,75	50,44
gemessene Werte	30,98	2,34	1,54	6,66	50,57

**Tabelle 4.6:** Ergebnisse der Elementaranalyse von  $[\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$

#### 4.1.2 Darstellung von $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$



**Abbildung 4.3:** Ortep-Darstellung von  $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.



**Abbildung 4.4:** Reaktionsschema der Darstellung von  $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$ . Die abgebildete Strukturformel von  $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  stellt das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse dar.

Bei der Synthese von  $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$  verfährt man analog der Synthese von  $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2]^+[\text{BBr}_4]^-$ . Man legt 0,07 g (0,163 mmol)  $\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2$  vor und gibt 3 ml 1-molare  $\text{BBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung hinzu. Nach dem Übersichten mit n-Hexan erhält man ebenfalls rötliche bis rötlich-braune Kristalle. Beim schnelleren Durchmischen der beiden Phasen (s. o.) entsteht auch hier ein hellbraunes Pulver. Die Ausbeute bei dieser Synthese beträgt 94 %.

Zur Durchführung der Einkristallstrukturanalyse wurde ein rötlicher Kristall der Größe  $0,4 * 0,2 * 0,15$  mm mit Hilfe eines Zweikomponentenklebers auf die Spitze eines Glasfadens aufgebracht. Im  $-60^\circ\text{C}$  kalten Stickstoffstrom wurde während der Messung eine Intensitätsabnahme von 3,3 % verzeichnet, die bei der Datenreduktion korrigiert wurde. Aufgrund der fehlenden Auslöschungsbedingungen konnte die Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  (Nr. 2) ermittelt werden. Zur Bestimmung der Elementarzelle wurden 25 genau vermessene Reflexe verwendet, auf deren Basis eine Intensitätsdatensammlung (Messung) durchgeführt wurde. Die Ortsparameter der Schweratome wurden mit der Schweratommethode (Patterson-Synthese) ermittelt (Tabelle 4.7 auf Seite 59). Von den in der gesamten Struktur vorhandenen Wasserstoffatomen konnte lediglich eines (Amid-H) durch die Differenz-Fourier-Synthese gefunden werden.

Formel	$C_{24}H_{21}B_2NO_2P_2Br_6$
Molmasse	918,44 g/mol
Kristallsystem/Raumgruppe	triklin; $P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 982(4)$ pm $b = 1019,9(6)$ pm $c = 1617,6(12)$ pm $\alpha = 85,166(6)^\circ$ $\beta = 72,408(4)^\circ$ $\gamma = 84,691(5)^\circ$
Formeleinheiten	$Z = 2$
Zellvolumen	$V = 1534,99(16) * 10^6$ pm <sup>3</sup>
ber. röntgenographische Dichte	$\rho_x = 1,987$ mg/m <sup>3</sup>
Strahlung (Wellenlänge)	CuK $\alpha$ (154,184 pm)
Meßtemperatur	213 K
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 10,631$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	876
Kristallgröße	0,4 * 0,2 * 0,15 mm
Meßmethode	$\omega$ -Scans
Meßbereich	$\Theta: 5,08\text{--}64,94^\circ$
Indexbereich "h, k, l"	$-1 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-18 \leq l \leq 18$
Anzahl verfeinerter Parameter	339
Anzahl gessener Reflexe	6207
Anzahl unabh. Reflexe	5204
Anzahl unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4758
Absorptionskorrektur	Psi-scan
max./min. Transmission	0,95781/0,57852
Gütefaktoren R1/wR2 für $I > 2\sigma(I)$	0,0507/0,1316
Gütefaktoren R1/wR2 für alle Werte	0,0552/0,1352
interner R-Wert	0,0848
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,053
Programme	SHELXS-97/SHELXL-97

**Tabelle 4.7:** Kristallographische Daten von  $[HN(OPPh_2)_2BBr_2]^+[BBr_4]^-$

Tabelle 4.8 zeigt eine Auflistung der Banden des IR-Spektrums von  $[\text{HN}(\text{OPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$ . In Klammern sind die Mulliken-Symbole zu den entsprechenden Schwingungen angegeben.

Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung/Interpretation
3212, 99 (m-s, breit)	3500–3300 sek. Amine, NH-stretching NH-Valenzschw.
2360, 64 (m-s, Doppelbande)	Phenyl-CH-stretch ( $B_2$ ), $A_1$ ; Ring( $A_1$ ), $\text{CO}_2$ ; NH-Valenzschw. (sek. Amine) mit Halogenwasserstoffen (Hydrolyseprod.)
1588, 86 (w)	Phenyl-ring-stretch ( $A_1$ ) bzw. ( $B_2$ ) 1900–1500 NH-deformation 1590–1500 NH-Spreizschw.
1438 (s)	1455–1425 P-Ar
1270, 48 (w-m)	1350–1150 P=O-stretching
1128 (s)	$\nu_{as}$ BO; 1130–1090 P-Ph
1084, 14 (w)	Phenyl-CH-deformation ( $B_2$ )
1036, 56 (w)	1040–1015 arom. CH-in-plane-deformation Phenyl-CH-deformation ( $A_1$ )
1020, 7 (w)	Phenyl-ring-breathing
929, 51 (w)	Phenyl-CH-deformation ( $B_1$ )
846, 25 (vw)	$^{10}\text{BBr}$ -stretch ( $A'$ )
797, 44 (m)	800–700 P-C; $^{11}\text{BBr}$ -stretch
742, 12 (m)	750–680 P-Ph, out-of-plane-CH-deformation 770–730 monosubst. Benzol 750–700 NH-wagging
688, 3 (m, Schulter)	Phenyl-ring-stretch 690–710 monosubst. Benzol
540, 96 (w)	$\nu(\text{P}_2\text{N})$ 540–490 CX-stretching gekoppelt mit ring-breathing
514, 03 (w-m, Schulter)	560–420 monosubst. Benzol 550–440 CX-out-of-plane-deformation

**Tabelle 4.8:** IR-spektroskopische Daten von  $[\text{HN}(\text{OPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+[\text{BBr}_4]^-$

Fragment	berechnete Masse	ESI	FAB <sup>+</sup>	FAB <sup>-</sup>
L	417,39	418 (7,1 %)	417,8 (100 %)	
L-H	416,39			416,5 (40,9 %)
NP(Ph <sub>2</sub> )OBr <sub>2</sub>	385,83			385,6 (14,7 %)
[BBr <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	330,4			331,4 (16,1 %)

**Tabelle 4.9:** Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen von  $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ . Die in Klammern gesetzten prozentualen Angaben geben die relativen Intensitäten wieder.

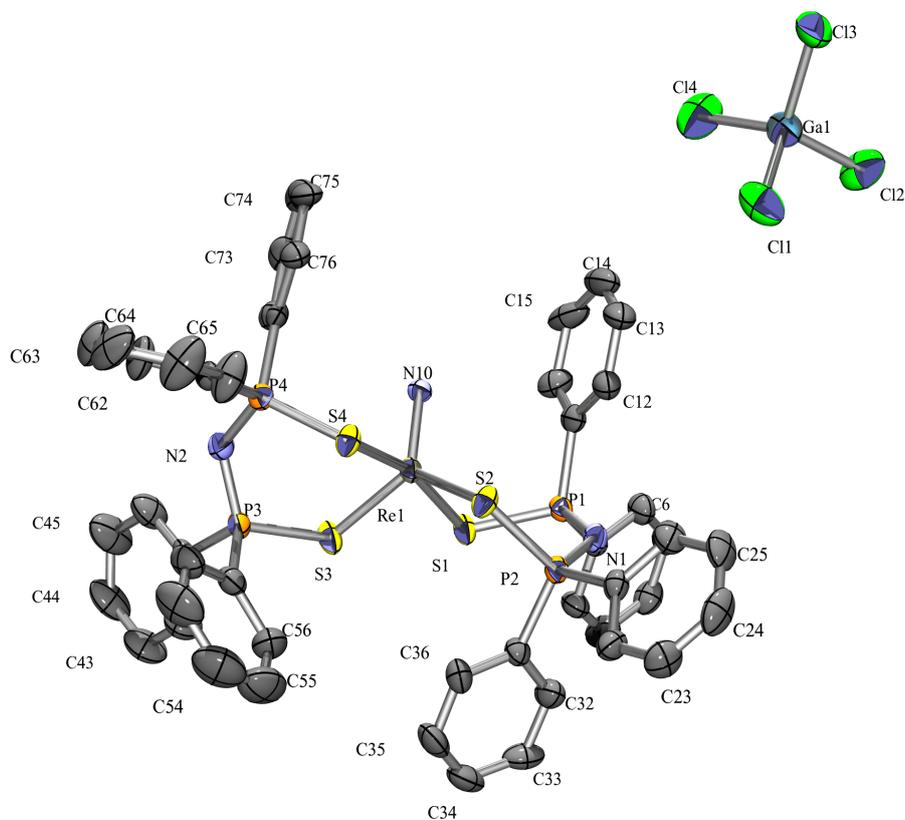
Art des Spektrums	Signal/Chemische Verschiebung [ppm]	Zuordnung/Interpretation
<sup>1</sup> H-NMR	Multiplett von 7,47–7,86 7,19	Phenyl-Protonen Amid-Proton
<sup>13</sup> C-NMR	129 Signalgruppe 132 Signalgruppe	Phenyl-C-Atome Phenyl-C-Atome

**Tabelle 4.10:** <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten von  $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$

	C [%]	H [%]	N [%]	Br [%]
theoretische Werte	31,39	2,30	1,53	52,20
gemessene Werte	30,72	2,83	1,50	43,65

**Tabelle 4.11:** Ergebnisse der Elementaranalyse von  $[\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$

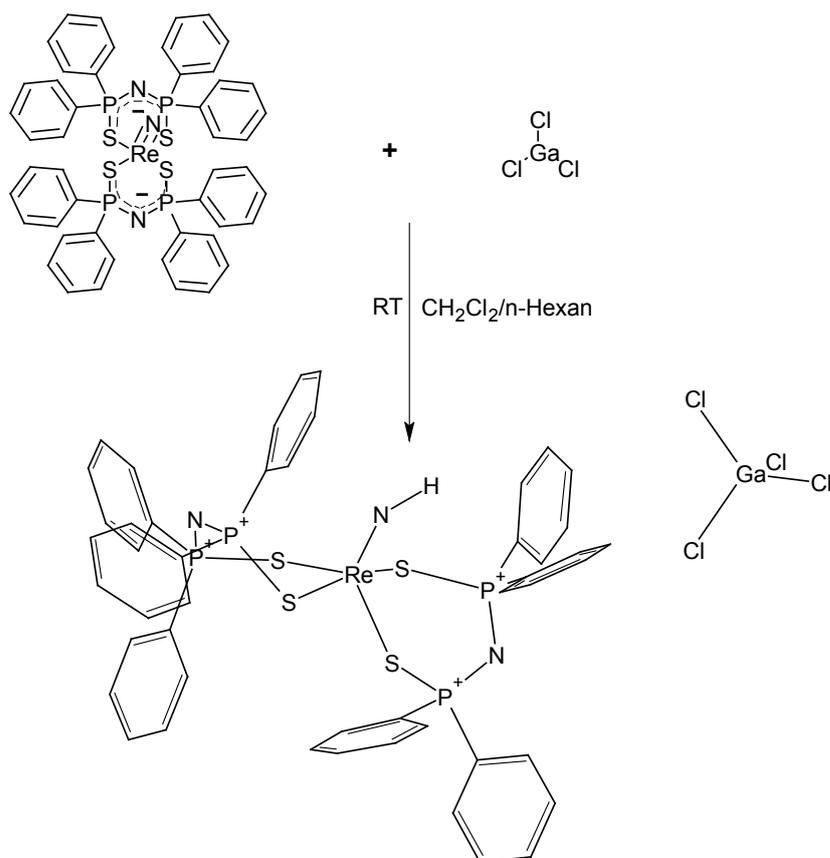
Die Ergebnisse der unterschiedlichen massenspektrometrischen Untersuchungen mit Angabe der relativen Intensitäten sind in Tabelle 4.9 wiedergegeben. In Tabelle 4.10 wird eine Zusammenstellung der im <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum auftretenden Signale gezeigt. Tabelle 4.11 stellt das Ergebnis der Elementaranalyse im Vergleich mit den theoretisch ermittelten Daten dar.

4.1.3 Darstellung von  $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ 

**Abbildung 4.5:** Ortep-Darstellung von  $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Das H-Atom am Nitridostickstoffatom N10 wurde bei der Differenz-Fourier-Synthese nicht gefunden (siehe Strukturbeschreibung) und deshalb in dieser Abbildung nicht berücksichtigt.

In ein entsprechend vorbereitetes (s. o.) Schlenkrohr mit geringem Durchmesser gibt man eine Lösung aus 110 mg (0,1 mmol)  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  in 3 – 4 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Mit einem Magnetrührstäbchen versehen wird dann 85 mg (0,4 mmol)  $\text{GaCl}_3$  hinzugegeben. Man läßt die Reaktionsmischung anschließend ca 1 Stunde (bei RT) rühren, bevor vorsichtig mit n-Hexan überschichtet wird (Abb. 4.6). Nach ein paar Tagen zeigt sich ein blau-grüner blockartiger Kristall.

Anmerkung: Die Ausbeute an Produktkomplex war äußerst gering, weil dieses Produkt durch eine unerwartete Nebenreaktion entstand. Trotz mehrmaliger Versuche konnte es auf diesem Wege nicht mehr hergestellt werden.

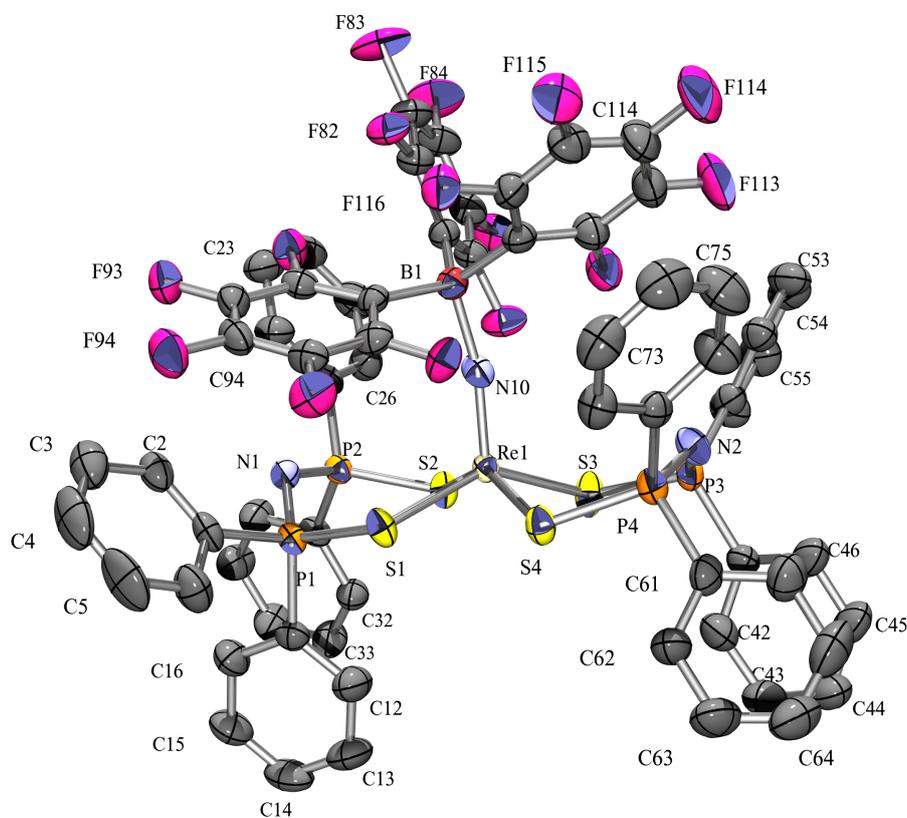


**Abbildung 4.6:** Reaktionsschema der Darstellung von  $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ . Die abgebildete Strukturformel von  $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$  stellt das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse (mit eingezeichnetem H-Atom am Nitridstickstoffatom) dar.

Zur Messung des blau-grünen Kristalls mit den Maßen  $0,2 \times 0,15 \times 0,1$  mm auf dem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurde er mit Voltaleff auf einem Glasfaden befestigt und in einen  $-70^\circ\text{C}$  kalten Stickstoffstrom gebracht. Die bei der Messung zu verzeichnende Intensitätsabnahme betrug  $0,2\%$  und wurde bei der Datenreduktion korrigiert. Das Fehlen von Auslöschungsbedingungen ergab die Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Mit 25 genau vermessenen Reflexen wurden die Gitterkonstanten bestimmt. Für die Bestimmung der Ortsparameter der Schweratome wurde die Schweratommethode (Patterson-Synthese) verwendet (Tabelle 4.12).

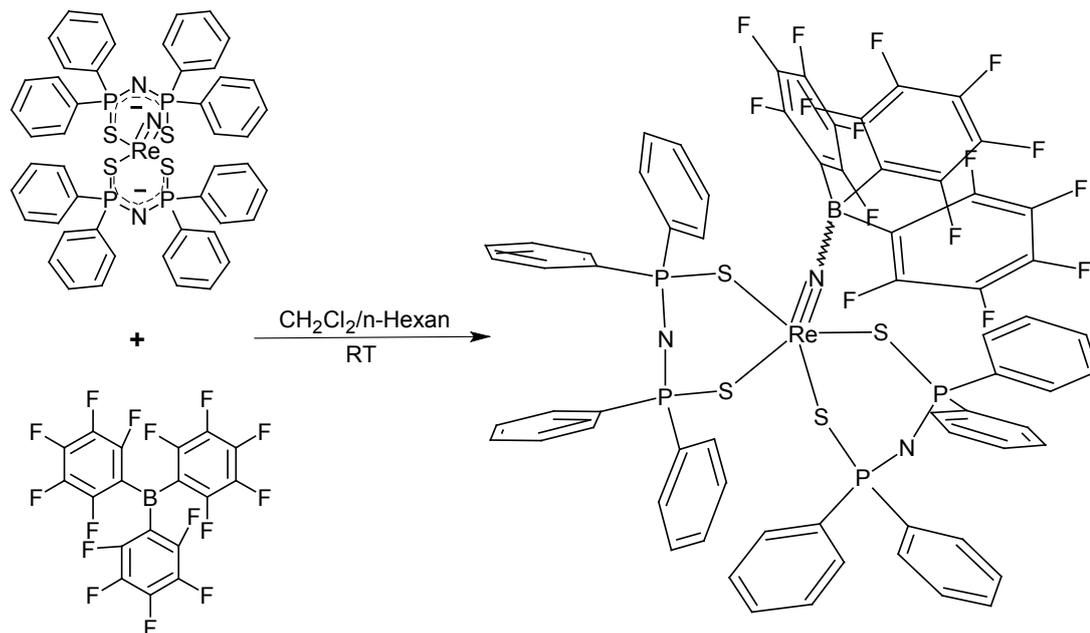
Formel	$C_{48}H_{41}GaReN_3P_4S_4Cl_4$
Molmasse	1309,68 g/mol
Kristallsystem/Raumgruppe	triklin; $P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 1273(7)$ pm $b = 1274,1(7)$ pm $c = 1861,5(10)$ pm $\alpha = 91,57(4)^\circ$ $\beta = 100,32(3)^\circ$ $\gamma = 118,14(2)^\circ$
Formeleinheiten	$Z = 2$
Zellvolumen	$V = 2597(2) * 10^6$ pm <sup>3</sup>
ber. röntgenographische Dichte	$\rho_x = 1,675$ mg/m <sup>3</sup>
Strahlung (Wellenlänge)	MoK $\alpha$ (71,073 pm)
Meßtemperatur	203(2) K
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 3,374$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1296
Kristallgröße	0,2 * 0,15 * 0,1 mm
Meßmethode	$\omega$ -scans
Meßbereich	$\Theta: 3,05\text{--}27,98^\circ$
Indexbereich "h,k,l"	$-1 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 15$ $-24 \leq l \leq 24$
Anzahl verfeinerter Parameter	586
Anzahl gemessener Reflexe	14143
Anzahl unabh. Reflexe	12486
Anzahl unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8900
Absorptionskorrektur	Psi-scan
max./min. Transmission	0,94387/0,7808
Gütefaktoren R1/wR2 für $I > 2\sigma(I)$	0,0476/0,1179
Gütefaktoren R1/wR2 für alle Werte	0,0973/0,1393
interner R-Wert	$R_{int} = 0,0391$
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0,91
Programme	SHELXS-97/SHELXL-97

**Tabelle 4.12:** Kristallographische Daten von  $[Re(NH)\{N(SPPH_2)_2\}_2]^+ [GaCl_4]^-$

4.1.4 Darstellung von  $[\text{ReN}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2\}_2]$ 

**Abbildung 4.7:** Ortep-Darstellung von  $[\text{ReN}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2\}_2]$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

110 mg (0,1 mmol) des Eduktkomplexes  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2\}_2]$  werden in 3–4 ml (absol.)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in einem vorher ausgeheizten Schlenkrohr gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 205 mg (0,4 mmol) Tris(pentafluorophenyl)boran  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Die Reaktionsmischung läßt man ca. 1 h rühren und überschichtet sie anschließend vorsichtig mit n-Hexan. Nach 1–2 Tagen erhält man aus der blauen Lösung rote Kristalle. Die Ausbeute bei dieser Reaktion beträgt 85%.



**Abbildung 4.8:** Reaktionsschema der Darstellung von  $[\text{ReN}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh})_2\}_2]$ . Die abgebildete Strukturformel von  $[\text{ReN}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh})_2\}_2]$  stellt das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse dar.

Ein roter Kristall mit den Abmessungen  $0,25 * 0,2 * 0,2$  mm wurde mit Voltaleff auf einen Glasfaden aufgesetzt und in einen  $-60^\circ\text{C}$  kalten Stickstoffstrom gebracht. Bei der Messung wurde eine Intensitätsabnahme von  $0,2\%$  registriert. Diese Intensitätsabnahme wurde bei der Datenreduktion korrigiert. Informationen über die Elementarzelle erhielt man anhand von 25 genau vermessenen Reflexen. Die fehlenden Auslöschungen wiesen auf die Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  (Nr. 2) hin. Zur Berechnung der Schweratomlagen (Ortsparameter) wurde bei der Strukturlösung die Schweratommethode (Patterson-Synthese) verwendet (Tabelle 4.13). Aus der Differenz-Fourier-Synthese konnten die fehlenden Lagen der Wasserstoffatome nicht ermittelt werden.

Formel	$C_{66}H_{40}BReN_3P_4S_4F_{15}$
Molmasse	1609,14 g/mol
Kristallsystem/Raumgruppe	triklin; $P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 1240,8$ pm $b = 1471,7$ pm $c = 1940,5$ pm $\alpha = 68,20^\circ$ $\beta = 84,83^\circ$ $\gamma = 73,67^\circ$
Formeleinheiten	$Z = 2$
Zellvolumen	$3157,1 \times 10^6$ pm <sup>3</sup>
ber. röntgenographische Dichte	$\rho_x = 1,693$ mg/m <sup>3</sup>
Strahlung (Wellenlänge)	CuK $\alpha$ (154,18 pm)
Meßtemperatur	213(2) K
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 6,752$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1592
Kristallgröße	0,25 * 0,2 * 0,2 mm
Meßmethode	$\omega$ -scans
Meßbereich	$\Theta: 5,49-64,98^\circ$
Indexbereich "h, k, l"	$-1 \leq h \leq 14$ $-16 \leq k \leq 17$ $-22 \leq l \leq 22$
Anzahl verfeinerter Parameter	847
Anzahl gemessener Reflexe	12151
Anzahl unabh. Reflexe	10640
Anzahl unabh. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9151
Absorptionskorrektur	Difabs
max./min. Transmission	0,38/0,021
Gütefaktoren R1/wR2 für $I > 2\sigma(I)$	0,0454/0,1194
Gütefaktoren R1/wR2 für alle Werte	0,0602/0,1276
interner R-Wert	$R_{int} = 0,0514$
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,075
Programme	SHELXS-97/SHELXL-97

**Tabelle 4.13:** Kristallographische Daten von  $[ReN(B(C_6F_5)_3\{N(SPh_2)_2\}_2)]$

Tabelle 4.14 zeigt die relevanten Banden des IR-Spektrums mit der entsprechenden Interpretation.

Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung/Interpretation
3439, 13 (m-s, breit)	3450 schwache OH-Bande (Wasser) 3140–3095 Phenyl-CH-Stretch ( $B_2$ ); 3076–3015 Phenyl-Ring-Stretch
2963, 01 (w)	CH-Stretching (Aromaten)
1642, 45 (m)	Phenyl-Ring-Stretch ( $A_1$ ); aromat. ring-in-plane-strech
1573, 37 (vw)	aromat. ring-in-plane-stretch 1625–1575 P-Phenyl; 1590–1575 -C=C-stretching
1514, 31 (m-s)	1525–1470 -C=C-stretching
1467, 46 (s)	P-Phenyl; 1465–1430 -C=C-stretching
1437, 09 (m-s)	Phenyl-ring-stretch ( $B_2$ ); P-Phenyl
1262, 1 (m-s)	Phenyl-CH-deformation ( $B_2$ )
1205, 91 (w-m)	Phenyl-CH-deformation ( $A'$ )
1165, 15 (m-s)	$\nu(\text{ReN})$ ; Schulter bei 1178 : $\nu(\text{P}_2\text{N})$
1103, 72 (s)	$\nu(\text{PPh})$
1025, 12 (m)	Phenyl-CH-deformation ( $B_2$ ) od. ( $A_1$ ) 1040–1015 aromat. C-H-in-plane-deformation
998, 75 (vw)	Phenyl-ring-breathing ( $A_1$ ); aromat. CH-in-plane-deformation
979, 75 (m)	Phenyl-CH-deformation ( $B_1$ )
859, 42 (vw)	$\nu(\text{ReS})$ ; Phenyl-CH-deformation ( $A_2$ )
810, 27 (s)	865–655 P=S-stretching
742, 32 (m)	750–680 P-Ph; out-of-plane; CH-deformation
723, 94 (w)	730–550 P-S-stretching
698, 19 (s)	Phenyl-ring-deformation ( $B_1$ )
688, 59 (s)	Phenyl-ring-stretch ( $A_1$ )
551, 69 (s)	$\nu(\text{P}_2\text{N})$ ; P-Ar
534, 58 (w)	540–490 C-X-stretching gekoppelt mit ring-breathing
522, 92 (w)	550–440 C-X-out-of-plane-deformation
493, 03 (w-m)	Ring-deformation ( $A''$ )
426, 03 (w)	out-of-plane-ring-deformation

**Tabelle 4.14:** IR-spektroskopische Daten von  $[\text{ReN}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2\}_2)]$

Fragment	berechnete Masse	FD
M	1097,23	1096,6 (100%; bei 4,776 V)
M-2H	1095,23	1094,7 (97,8%)
B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	511,99	511,9 (100%)
L	449,52	449,2 (76%)

**Tabelle 4.15:** Ergebnisse der Massenspektrometrie von [ReN(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>{N(SPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>})<sub>2</sub>]. Die in Klammern gesetzten, prozentualen Angaben, geben die relativen Intensitäten wieder.

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
theoretische Werte	49,26	2,51	2,61	7,97
gemessene Werte	49,46	2,25	2,61	7,86

**Tabelle 4.16:** Ergebnisse der Elementaranalyse von [ReN(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>{N(SPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>})<sub>2</sub>]

Tabelle 4.15 enthält die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen. Eine vergleichende Gegenüberstellung der Daten der Elementaranalyse mit den berechneten Werten wird in Tabelle 4.16 dargestellt.

#### 4.1.5 Gefahrenpotential der zur Synthese verwendeten Chemikalien

In Tabelle 4.17 sind die bei den Synthesen verwendeten Chemikalien aufgeführt, deren Gefahrenpotential erfaßt und kategorisiert ist. Als ungefährlich eingestufte Substanzen (SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> etc.) und nicht kategorisierte Verbindungen (Komplexe etc.) wurden zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht in die Tabelle aufgenommen.

verwendete Chemikalien	Gefahrensymbole; R-; S-Sätze
Chlordiphenylphosphan ClPPh <sub>2</sub>	C; R: 22-34; S: 7-26-36
CS <sub>2</sub>	T <sup>+</sup> ; F <sup>+</sup> ; R: 47-12-E26; S: 53-27-29-33-43.3-45
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan HN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	X <sub>i</sub> ; F; R: 11-18-36/37/38; S: 7/8-36/39
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	X <sub>n</sub> ; R: 20-40; S: 24
GaCl <sub>3</sub>	RTECS : LW 91 000 00 <sup>1</sup>
1-molare BBr <sub>3</sub> -Lösung: BBr <sub>3</sub>	T <sup>+</sup> ; R: 14-26/28-35; S: 9-26-28, 1-36-45
n-Hexan	X <sub>n</sub> ; F; R: 11-20/21-40; S: 9-16-23, 2

**Tabelle 4.17:** Verwendete Chemikalien und ihr Gefahrenpotential [46]

<sup>1</sup>RTECS: Registry of Toxic Effects of Chemical Substances

## 5 Zusammenfassung

Eine gute Möglichkeit zur Synthese von Nitridobrücken ist die Verwendung der basischen Eigenschaften des Nitrido-Stickstoffatoms des betreffenden Komplexes, um die Verknüpfung mit einer lewisaciden Spezies durchzuführen.

Als Basiskomplex wurde in dieser Arbeit  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  verwendet. Die Reaktion mit der starken Lewissäure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  führte daraufhin zur entsprechenden Nitridobrücke zwischen N und B. Mit einer Einfachbindung (158,6 pm) zwischen N und B und einer Dreifachbindung (168,1 pm) zwischen Re und N, sowie dem Re-N-B-Bindungswinkel von  $166,8^\circ$  handelt es sich hierbei um eine lineare, asymmetrische Nitridobrücke. Das Produkt  $[\text{Re}(\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  ist gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit relativ stabil und läßt sich spektroskopisch eindeutig charakterisieren.

Bei der Umsetzung von  $\text{GaCl}_3$  mit  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  reagierte die Lewissäure  $\text{GaCl}_3$  nicht unter Bildung einer Nitridobrücke zwischen N und Ga, sondern – wie schon mehrfach anderweitig beobachtet – mit dem Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Bildung des protonierten, ionischen Komplexes  $[\text{Re}(\text{NH})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ . Die Analyse der Kristallstrukturdaten zeigte eine Bindungsaufweitung der Re-N-Bindung (167 pm) gegenüber  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  (164,7 pm), die bei  $[\text{Re}(\text{NH})(\text{OCOCCl}_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  [28] einen vergleichbaren Wert (166,4 pm) besitzt. Die zusätzliche ESR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß das zentrale Rheniumatom während der Reaktion nicht zu  $\text{Re}^{+6}$  oxidiert worden war. Dadurch konnte das Modell des protonierten Komplexes bestätigt werden.

$\text{BCl}_3$  reagiert mit  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  unter Bildung der entsprechenden Nitridobrücke zu  $[\text{Re}(\text{NBCl}_3)\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}_2]$  [7]. Die analoge Umsetzung mit  $\text{BBr}_3$  anstelle von  $\text{BCl}_3$  führte zu einem neuartigen, heterocyclischen Sechsring-System.  $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  (in hoher Ausbeute durch die direkte Umsetzung von  $\text{HN}(\text{SPh}_2)_2$  mit  $\text{BBr}_3$  hergestellt) zeigt in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) ein interessantes Verhalten. Verfolgt man im  $^{31}\text{P}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR den Verlauf der Signale mit abnehmender Temperatur, kommt man zu dem Schluß, daß sich die Festkörperstruktur mit einer offenen Struktur in einem dynamischen Gleichgewicht befinden muß. Theoretische, semi-empirische Berechnungen zeigten, daß es sich dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine Ringöffnung an einem der beiden Schwefelatome des Heterocyclus handelt. Der nach dem AM1-Verfahren theoretisch berechnete Energieunterschied zwischen beiden Formen beträgt 65,3 kcal/mol, ein Wert, der die Hypothese des dynamischen Gleichgewichts stützt. Bei tieferen Temperaturen besitzt das System eine innere Dynamik, deren Untersuchung den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte. Die Struktur im Festkörper konnte durch die  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Untersuchung bestätigt werden.  $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  läßt sich relativ leicht durch die direkte Umsetzung von  $\text{HN}(\text{SPh}_2)_2$  mit  $\text{BBr}_3$  mit hoher Ausbeute herstellen.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die sauerstoffanalogue Verbindung  $\text{HN}(\text{OPh}_2)_2$  mit  $\text{BBr}_3$  umgesetzt. Die entstandene Verbindung  $[\text{HN}(\text{OPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  zeigte andere Eigen-

---

schaften. Sie ist deutlich empfindlicher gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit und zeigt in Lösung eher statisches Verhalten, d. h. sie behält ihre cyclische (Festkörper-)Struktur bei, was die NMR-Spektren bestätigen.

Die Funktionalisierung der heterocyclischen Systeme ( $[\text{HN}(\text{SPh}_2)_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$ ,  $[\text{HN-PPh}_2\text{O})_2\text{BBr}_2]^+ [\text{BBr}_4]^-$  durch die endständigen Halogenatome (Br) eröffnet vielfältige Möglichkeiten zur Bildung größerer evtl. makrocyclischer Systeme [68]. So wäre z. B. die Bildung terminaler Borylenkomplexe durch die Reaktion mit Carbonylarten des Typs  $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) [60] denkbar.

# 6 Anhang

## 6.1 [HN(SPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>BBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [BBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

### 6.1.1 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter

$U_{eq}$  [pm<sup>2</sup>\*10<sup>7</sup>]

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
Br1	0,3436(1)	0,2477(1)	0,1737(1)	0,041(1)
Br2	0,3567(1)	-0,0839(1)	0,2024(1)	0,040(1)
B1	0,3216(8)	0,0622(14)	0,1321(7)	0,033(4)
S1	0,3793(2)	0,0653(3)	0,0510(2)	0,028(1)
P1	0,3574(2)	-0,1210(3)	0,0082(2)	0,023(1)
C1	0,3700(6)	-0,1075(10)	-0,0845(5)	0,023(3)
C2	0,4285(7)	-0,1798(11)	-0,1115(6)	0,028(3)
C3	0,4356(7)	-0,1616(12)	-0,1831(6)	0,035(3)
C4	0,3857(8)	-0,0765(13)	-0,2253(6)	0,040(3)
C5	0,3279(8)	-0,0064(13)	-0,1982(7)	0,043(3)
C6	0,3192(7)	-0,0207(12)	-0,1277(6)	0,035(3)
C11	0,4228(6)	-0,2465(11)	0,0522(6)	0,024(3)
C12	0,3997(7)	-0,3816(12)	0,0457(6)	0,034(3)
C13	0,4508(8)	-0,4813(12)	0,0760(6)	0,040(3)
C14	0,5239(8)	-0,4442(14)	0,1139(6)	0,045(4)
C15	0,5471(8)	-0,3101(14)	0,1199(6)	0,045(4)
C16	0,4956(7)	-0,2109(13)	0,0900(6)	0,038(3)
N1	0,2632(5)	-0,1638(9)	0,0059(4)	0,024(2)
P2	0,1898(2)	-0,1190(3)	0,0507(2)	0,025(1)
C21	0,1727(7)	-0,2527(12)	0,1099(6)	0,031(3)
C22	0,1810(7)	-0,3864(12)	0,0878(6)	0,036(3)
C23	0,1622(8)	-0,4908(15)	0,1320(8)	0,055(4)
C24	0,1357(8)	-0,4640(14)	0,1950(7)	0,045(4)
C25	0,1283(8)	-0,3325(16)	0,2167(7)	0,051(4)
C26	0,1484(7)	-0,2237(13)	0,1750(6)	0,035(3)
C31	0,1063(6)	-0,0998(12)	-0,0179(6)	0,026(3)
C32	0,0506(7)	-0,2009(13)	-0,0334(7)	0,043(3)
C33	-0,0063(7)	-0,1900(15)	-0,0947(7)	0,053(4)
C34	-0,0081(7)	-0,0795(15)	-0,1382(7)	0,050(4)
C35	-0,0454(7)	0,0232(14)	-0,1242(7)	0,045(4)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
C36	0,1033(7)	0,0112(13)	-0,0633(6)	0,039(3)
S2	0,2098(2)	0,0628(3)	0,1000(2)	0,030(1)
Br3	0,1828(1)	-0,6842(2)	-0,2036(1)	0,061(1)
Br4	0,2206(1)	-0,3858(1)	-0,1317(1)	0,050(1)
B2	0,1761(8)	-0,5741(14)	-0,1145(6)	0,034(4)
Br5	0,2524(1)	-0,6595(1)	-0,0327(1)	0,050(1)
Br6	0,0703(1)	-0,5656(2)	-0,0909(1)	0,076(1)

## 6.2 $[HN(OPPh_2)_2BBr_2]^+ [BBr_4]^-$

### 6.2.1 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter $U_{eq}$ [ $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ]

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
Br3	0,3288(1)	0,2440(1)	0,9106(1)	0,040(1)
Br4	0,3686(1)	0,1000(1)	0,7299(1)	0,075(1)
Br5	0,5360(1)	-0,0260(1)	0,8668(1)	0,069(1)
Br6	0,1886(1)	-0,0388(1)	0,9161(1)	0,049(1)
B2	0,3545(7)	0,0676(7)	0,8574(5)	0,037(2)
Br1	1,1499(1)	-0,5494(1)	0,6078(1)	0,043(1)
Br2	1,1137(1)	-0,7865(1)	0,4901(1)	0,044(1)
B1	1,0279(6)	-0,6938(6)	0,6003(4)	0,026(1)
P2	0,7340(1)	-0,6826(1)	0,6379(1)	0,023(1)
P1	0,8886(1)	-0,8381(1)	0,7461(1)	0,023(1)
C1	0,9198(5)	-1,0093(5)	0,7651(3)	0,025(1)
C2	0,9803(7)	-1,0845(6)	0,6932(4)	0,040(1)
C3	1,0051(8)	-1,2183(6)	0,7044(5)	0,051(2)
C4	0,9721(7)	-1,2784(6)	0,7876(4)	0,043(2)
C5	0,9121(7)	-1,2043(6)	0,8583(4)	0,043(2)
C6	0,8869(6)	-1,0703(6)	0,8479(4)	0,032(1)
C11	0,8545(6)	-0,7462(5)	0,8397(4)	0,028(1)
C12	0,7157(7)	-0,7140(7)	0,8884(5)	0,047(2)
C13	0,6888(8)	-0,6406(8)	0,9608(5)	0,053(2)
C14	0,8049(8)	-0,5983(7)	0,9826(5)	0,052(2)
C15	0,9419(8)	-0,6305(7)	0,9337(5)	0,052(2)
C16	0,9692(7)	-0,7047(7)	0,8619(4)	0,042(1)
C21	0,6670(5)	-0,7419(5)	0,5590(3)	0,026(1)
C22	0,7175(6)	-0,8656(6)	0,5276(4)	0,036(1)
C23	0,6681(7)	-0,9109(6)	0,4639(4)	0,043(2)
C24	0,5679(7)	-0,8350(6)	0,4338(4)	0,041(1)
C25	0,5168(7)	-0,7138(6)	0,4648(4)	0,042(2)
C26	0,5672(6)	-0,6654(5)	0,5271(4)	0,033(1)
C31	0,6239(6)	-0,5475(5)	0,6909(3)	0,028(1)
C32	0,4748(6)	-0,5497(6)	0,7192(4)	0,036(1)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
C33	0,3938(7)	-0,4441(7)	0,7623(5)	0,047(2)
C34	0,4591(8)	-0,3368(7)	0,7756(5)	0,051(2)
C35	0,6052(8)	-0,3355(7)	0,7486(5)	0,056(2)
C36	0,6901(7)	-0,4390(6)	0,7041(5)	0,042(1)
O1	1,0202(4)	-0,7889(4)	0,6740(2)	0,031(1)
O2	0,8859(4)	-0,6333(4)	0,6031(2)	0,030(1)
N1	0,7511(5)	-0,8126(4)	0,7048(3)	0,025(1)

### 6.3 [Re(NH){N(SPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[GaCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

#### 6.3.1 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter $U_{eq}$ [pm<sup>2</sup>\*10<sup>7</sup>]

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
S1	0,2621(2)	0,3932(2)	0,2225(1)	0,032(1)
S2	0,1097(2)	0,0806(2)	0,1559(1)	0,033(1)
S3	0,3951(2)	0,3098(2)	0,3293(1)	0,040(1)
S4	0,3247(2)	0,0517(2)	0,2158(1)	0,032(1)
N10	0,3987(5)	0,2924(4)	0,1463(3)	0,025(1)
P1	0,1442(2)	0,3784(2)	0,1268(1)	0,028(1)
P2	-0,0119(2)	0,1467(2)	0,1548(1)	0,028(1)
P3	0,4812(2)	0,2200(2)	0,3821(1)	0,031(1)
P4	0,5059(2)	0,1084(2)	0,2587(1)	0,028(1)
N1	0,0162(5)	0,2578(5)	0,1106(3)	0,033(1)
N2	0,5615(5)	0,1944(5)	0,3356(3)	0,033(1)
C1	0,1244(6)	0,5084(6)	0,1357(4)	0,032(1)
C61	0,5190(7)	-0,0245(6)	0,2697(4)	0,033(1)
C41	0,5812(7)	0,3246(6)	0,4618(4)	0,036(2)
C71	0,5991(6)	0,1863(6)	0,1959(3)	0,028(1)
C11	0,2153(7)	0,3904(7)	0,0501(4)	0,037(2)
C22	-0,2375(7)	-0,0515(7)	0,1472(4)	0,040(2)
C21	-0,1577(6)	0,0251(6)	0,1083(4)	0,033(1)
C31	-0,0204(6)	0,1759(6)	0,2480(3)	0,032(1)
C51	0,3714(7)	0,0876(7)	0,4114(4)	0,038(2)
C32	-0,0664(7)	0,2528(7)	0,2610(4)	0,043(2)
C2	0,1125(7)	0,5474(7)	0,2027(4)	0,039(2)
C33	-0,0755(8)	0,2797(7)	0,3316(5)	0,051(2)
C36	0,0096(7)	0,1220(7)	0,3058(4)	0,039(2)
C42	0,5346(10)	0,3480(9)	0,5176(5)	0,059(2)
C12	0,1574(8)	0,2972(8)	-0,0083(4)	0,046(2)
C72	0,6711(7)	0,3089(7)	0,2099(4)	0,043(2)
C16	0,3215(8)	0,4921(8)	0,0458(5)	0,049(2)
C76	0,5949(8)	0,1240(8)	0,1311(4)	0,043(2)
C34	-0,0411(8)	0,2283(8)	0,3879(4)	0,054(2)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
C 52	0,3951(9)	-0,0069(7)	0,4192(4)	0,050(2)
C 56	0,2614(8)	0,0749(9)	0,4251(5)	0,055(2)
C 62	0,6298(8)	-0,0087(8)	0,3114(5)	0,051(2)
C 35	-0,0019(8)	0,1483(8)	0,3755(4)	0,053(2)
C 13	0,2072(10)	0,3068(11)	-0,0692(5)	0,063(3)
C 73	0,7455(8)	0,3695(9)	0,1610(5)	0,056(2)
C 15	0,3694(10)	0,5007(9)	-0,0159(6)	0,064(3)
C 26	-0,1909(8)	0,0120(7)	0,0320(4)	0,045(2)
C 53	0,3122(12)	-0,1130(9)	0,4402(6)	0,077(3)
C 25	-0,3046(8)	-0,0759(8)	-0,0046(4)	0,053(2)
C 74	0,7417(10)	0,3075(11)	0,0997(6)	0,067(3)
C 63	0,6460(9)	-0,1058(9)	0,3250(6)	0,060(2)
C 24	-0,3847(8)	-0,1521(8)	0,0352(5)	0,057(2)
C 3	0,0919(8)	0,6451(7)	0,2096(5)	0,052(2)
C 23	-0,3521(8)	-0,1412(7)	0,1097(5)	0,050(2)
C 14	0,3101(11)	0,4079(11)	-0,0745(5)	0,069(3)
C 75	0,6672(10)	0,1848(11)	0,0841(5)	0,063(3)
C 46	0,7025(9)	0,3844(8)	0,4664(4)	0,056(2)
C 64	0,5531(10)	-0,2186(9)	0,2998(7)	0,072(3)
C 43	0,6095(11)	0,4316(9)	0,5780(5)	0,067(3)
C 65	0,4435(10)	-0,2363(8)	0,2562(7)	0,073(3)
C 66	0,4293(9)	-0,1378(8)	0,2422(6)	0,063(3)
C 45	0,7803(10)	0,4685(9)	0,5271(5)	0,075(3)
C 55	0,1820(10)	-0,0299(11)	0,4461(6)	0,080(3)
C 54	0,2047(13)	-0,1237(11)	0,4526(6)	0,085(4)
C 44	0,7320(11)	0,4899(8)	0,5812(5)	0,067(3)
C 6	0,1214(8)	0,5711(7)	0,0759(4)	0,043(2)
C 4	0,0875(8)	0,7058(7)	0,1494(5)	0,048(2)
C 5	0,1017(8)	0,6693(8)	0,0863(5)	0,051(2)
Ga 1	0,1606(1)	0,3179(1)	-0,3388(1)	0,054(1)
Cl 1	0,0633(3)	0,1885(2)	-0,2691(1)	0,073(1)
Cl 2	0,0659(3)	0,4196(2)	-0,3704(2)	0,075(1)
Cl 3	0,1670(3)	0,2251(3)	-0,4358(1)	0,076(1)
Cl 4	0,3446(3)	0,4379(3)	-0,2776(2)	0,086(1)
Re 1	0,3097(1)	0,2334(1)	0,2063(1)	0,026(1)

## 6.4 [ReN(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>){N(SPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]

### 6.4.1 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter

$U_{eq}$  [ $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ]

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
Re1	0,86794(2)	0,519981(19)	0,726193(13)	0,02612(9)
N10	0,7363(4)	0,5663(4)	0,7503(3)	0,0336(11)
B1	0,6073(6)	0,6221(5)	0,7531(4)	0,0336(15)
C81	0,5918(5)	0,7046(5)	0,7936(3)	0,0343(13)
C82	0,4865(5)	0,7686(5)	0,7946(4)	0,0408(15)
F82	0,4004(3)	0,7670(3)	0,7573(2)	0,0486(9)
C83	0,4626(6)	0,8366(6)	0,8310(4)	0,0503(17)
F83	0,3588(4)	0,8988(4)	0,8275(3)	0,0806(16)
C84	0,5461(6)	0,8395(6)	0,8713(4)	0,0538(19)
F84	0,5245(4)	0,9053(4)	0,9074(3)	0,0833(16)
C85	0,6507(6)	0,7766(6)	0,8744(4)	0,0445(16)
F85	0,7326(3)	0,7768(4)	0,9154(2)	0,0570(11)
C86	0,6718(5)	0,7106(5)	0,8365(4)	0,0390(14)
F86	0,7772(3)	0,6495(3)	0,8448(2)	0,0499(10)
C91	0,5721(4)	0,6692(4)	0,6648(3)	0,0313(12)
C92	0,5448(5)	0,7710(5)	0,6182(3)	0,0365(14)
F92	0,5408(3)	0,8450(3)	0,6443(2)	0,0454(9)
C93	0,5178(5)	0,8042(5)	0,5434(4)	0,0409(15)
F93	0,4904(4)	0,9048(3)	0,5024(2)	0,0560(10)
C94	0,5174(5)	0,7356(6)	0,5114(3)	0,0438(16)
F94	0,4887(4)	0,7674(4)	0,4391(2)	0,0593(11)
C95	0,5460(5)	0,6345(5)	0,5538(4)	0,0405(15)
F95	0,5464(4)	0,5673(3)	0,5225(2)	0,0558(10)
C96	0,5729(5)	0,6045(5)	0,6272(4)	0,0383(14)
F96	0,6011(3)	0,5033(3)	0,6655(2)	0,0474(9)
C111	0,5402(5)	0,5385(5)	0,8055(4)	0,0371(14)
C112	0,5747(6)	0,4829(6)	0,8792(4)	0,0466(16)
F112	0,6680(3)	0,4906(3)	0,9041(2)	0,0557(11)
C113	0,5174(6)	0,4211(6)	0,9296(4)	0,057(2)
F113	0,5537(5)	0,3702(5)	1,0011(3)	0,0885(18)
C114	0,4195(7)	0,4098(7)	0,9083(5)	0,062(2)
F114	0,3626(5)	0,3490(4)	0,9564(3)	0,0905(18)
C115	0,3813(6)	0,4645(6)	0,8370(4)	0,0523(18)
F115	0,2872(4)	0,4533(4)	0,8141(3)	0,0717(14)
C116	0,4402(5)	0,5256(5)	0,7882(4)	0,0423(15)
F116	0,3937(3)	0,5770(3)	0,7193(2)	0,0528(10)
P2	0,92305(12)	0,77566(11)	0,64757(8)	0,0289(3)
N1	0,8603(4)	0,7852(4)	0,5761(3)	0,0324(11)
N2	0,8619(5)	0,2682(4)	0,8831(3)	0,0398(12)

Atom	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>
P1	0,89588(12)	0,70258(12)	0,53772(8)	0,0310(3)
S1	0,86052(13)	0,56524(12)	0,59511(8)	0,0363(3)
P4	0,84626(14)	0,25578(12)	0,80662(8)	0,0347(3)
P3	0,95806(13)	0,30404(12)	0,90602(8)	0,0325(3)
S2	0,97318(12)	0,63406(11)	0,72695(8)	0,0339(3)
S3	0,98935(14)	0,43606(12)	0,83291(9)	0,0431(4)
S4	0,87089(14)	0,36597(11)	0,70910(8)	0,0371(3)
C1	0,8162(5)	0,7557(5)	0,4521(3)	0,0377(14)
C2	0,7353(5)	0,8476(5)	0,4344(4)	0,0435(16)
C3	0,6730(7)	0,8880(7)	0,3687(4)	0,062(2)
C4	0,6899(8)	0,8348(9)	0,3226(5)	0,079(3)
C5	0,7687(10)	0,7438(9)	0,3390(4)	0,081(3)
C6	0,8354(7)	0,7031(6)	0,4031(4)	0,057(2)
C11	1,0423(5)	0,6790(5)	0,5125(3)	0,0360(13)
C12	1,1196(6)	0,5869(6)	0,5444(5)	0,0549(18)
C13	1,2316(7)	0,5754(7)	0,5251(5)	0,069(2)
C14	1,2656(6)	0,6543(8)	0,4739(5)	0,064(2)
C15	1,1910(6)	0,7476(7)	0,4436(4)	0,057(2)
C16	1,0780(6)	0,7598(6)	0,4620(4)	0,0492(17)
C21	0,8318(5)	0,8627(5)	0,6861(3)	0,0359(14)
C22	0,7333(5)	0,9295(6)	0,6495(4)	0,0473(17)
C23	0,6695(6)	1,0011(6)	0,6784(5)	0,060(2)
C24	0,7042(8)	1,0072(7)	0,7413(5)	0,064(2)
C25	0,8042(7)	0,9418(6)	0,7775(4)	0,058(2)
C26	0,8672(6)	0,8701(6)	0,7499(4)	0,0473(16)
C31	1,0490(5)	0,8201(5)	0,6259(3)	0,0343(13)
C32	1,1557(5)	0,7536(5)	0,6389(4)	0,0404(15)
C33	1,2488(6)	0,7923(6)	0,6169(4)	0,0521(18)
C34	1,2353(6)	0,8952(6)	0,5822(4)	0,0547(19)
C35	1,1297(6)	0,9614(6)	0,5682(5)	0,057(2)
C36	1,0363(6)	0,9233(6)	0,5902(4)	0,0510(18)
C41	1,0915(5)	0,2097(5)	0,9239(3)	0,0381(14)
C42	1,1516(6)	0,1885(6)	0,8658(4)	0,0575(19)
C43	1,2482(7)	0,1066(7)	0,8800(5)	0,068(2)
C44	1,2860(7)	0,0501(7)	0,9507(5)	0,063(2)
C45	1,2309(8)	0,0723(7)	1,0076(5)	0,070(2)
C46	1,1338(7)	0,1508(6)	0,9958(4)	0,0577(19)
C51	0,9178(5)	0,3241(5)	0,9916(3)	0,0378(14)
C52	0,8211(6)	0,3045(5)	1,0264(4)	0,0445(15)
C53	0,7914(6)	0,3203(7)	1,0927(4)	0,059(2)
C54	0,8593(7)	0,3549(7)	1,1234(4)	0,061(2)
C55	0,9555(7)	0,3760(7)	1,0888(4)	0,061(2)
C56	0,9857(6)	0,3615(6)	1,0226(4)	0,0513(18)
C61	0,9374(6)	0,1386(5)	0,8033(4)	0,0424(15)
C62	0,9871(6)	0,1284(6)	0,7391(4)	0,0540(18)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
C 63	1,0618(7)	0,0383(7)	0,7397(6)	0,068(2)
C 64	1,0891(7)	-0,0410(7)	0,8034(6)	0,071(2)
C 65	1,0477(8)	-0,0334(7)	0,8696(6)	0,080(3)
C 66	0,9704(7)	0,0570(6)	0,8697(5)	0,062(2)
C 71	0,7047(5)	0,2469(5)	0,8062(3)	0,0368(14)
C 72	0,6456(6)	0,2774(5)	0,7403(4)	0,0472(16)
C 73	0,5360(7)	0,2682(6)	0,7416(5)	0,062(2)
C 74	0,4874(7)	0,2283(7)	0,8079(6)	0,069(2)
C 75	0,5461(7)	0,1959(8)	0,8734(5)	0,072(2)
C 76	0,6533(7)	0,2059(6)	0,8733(4)	0,0568(19)

## 6.5 Begriffe und Definitionen

- Bindungslänge(n):

$$d = \frac{\sqrt{(\Delta x * a)^2 + (\Delta y * b)^2 + (\Delta z * c)^2 \dots}}{\dots 2\Delta x \Delta y ab \cos \gamma + 2\Delta x \Delta z ac \cos \beta + 2\Delta y \Delta z bc \cos \alpha}$$

mit  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  als Abstandsvektoren

- Bindungswinkel:

$$\cos \phi_{At1, At2, At3} = \frac{d_{12}^2 + d_{13}^2 - d_{23}^2}{2d_{12}d_{13}}$$

mit  $At1$ ,  $At2$ ,  $At3$  als winkelaufspannende Atome

- R-Werte (Gütefaktoren): Zuverlässigkeitsfaktoren („residuals“) zur Beurteilung der Übereinstimmung des Strukturmodells mit der tatsächlichen Struktur.
- $R_1$ -Wert: Bei Multiplikation mit 100 wird die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden angegeben.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o(hkl)| - |F_c(hkl)||}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|}$$

- $wR$ -Wert: gewogener R-Wert: In diesen Wert gehen die bei der Verfeinerung minimierten Fehlerquadratsummen direkt ein. Die Veränderung dieses Wertes zeigt an, ob eine Änderung im Strukturmodell Sinn macht.
- $wR_2$ -Wert: Der Index "2" gibt an, daß mit  $F_o^2$ -Werten gerechnet wurde.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} W_{hkl} (F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2}{\sum_{hkl} W_{hkl} (F_o^2(hkl))^2}}$$

- $R_{(int)}$ : gemittelter R-Wert.

$$R_{(int)} = \frac{\sum_{hkl} |F_o^2(hkl) - F_{gemittelt}^2(hkl)|}{\sum_{hkl} F_o^2(hkl)}$$

- $(F_o(hkl))^2$  = gemessene (observed) Reflexintensitäten
- $(F_c(hkl))^2$  = berechnete (calculated) Reflexintensitäten
- $F_o$ : gemessene(r) Strukturfaktor(en)
- $F_c$ : berechnete(r) Strukturfaktor(en)

- Goodness-of-fit  $S$ : Neben den R-Werten ein anderes Qualitätsmerkmal einer Struktur-  
lösung.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} W_{hkl} (F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2}{n - p}}$$

mit  $n$  = Zahl der Reflexe,  $p$  = Zahl der Parameter

Die Differenz  $n-p$  bezeichnet den Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter.

Bei richtiger Struktur und korrekter Gewichtung sollte  $S$  Werte um 1 annehmen.

- $U_{eq}$ : Äquivalente isotrope Temperaturfaktoren, die nachträglich aus den anisotropen  
Parametern zurückgerechnet werden.

$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \equiv$  ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors

- $U_{ij}$ -Werte: Parameter, die die Form und Lage des sogenannten Schwingungsellipsoids  
(anisotrope Schwingung) mit den drei Hauptachsen  $U_1$ ,  $U_2$  und  $U_3$  angeben.

In der älteren Literatur und manchen Computerprogrammen wird häufig statt  $U_{ij}$   $\beta_{ij}$   
angegeben.

- NDDO-Näherung: Neglect of Diatomic Differential Overlap

Näherung bei der Berechnung von Zweizentren-Elektronenwechselwirkungsintegralen  
Bestandteil des semi-empirischen AM1- und MNDO-Verfahrens

- Kernabstoßungsfunktion CRF: Core Repulsion Function

$$CRF(AB) = Z_a Z_b Z_{ss} [1 + F(A) + F(B)]$$

$F(A)$ ,  $F(B)$  = Fock-Matrix-Elemente

- Geometrieoptimierung: Für das Verfahren der Geometrieoptimierung wurde das Pro-  
gramm HyperChem (siehe Kapitel 6.6) verwendet. Als Rechenverfahren wurde das semi-  
empirische Verfahren AM1 (Austin Model 1) und der Algorithmus nach Polak-Ribière  
verwendet. Der Algorithmus nach Polak-Ribière ist einer der genauesten und dadurch  
rechenzeitintensivsten Algorithmen. Das AM1-Verfahren stellt eine Verbesserung des  
MNDO-Verfahrens (Modified Neglect of Diatomic Overlap) dar. Aus diesem Grund soll  
im Folgenden auch kurz auf das MNDO-Verfahren eingegangen werden.

Das Ziel des MNDO-Verfahrens war eine quantitative Behandlung (Berechnung) mo-  
lekularer Verhältnisse, die genau genug, verlässlich genug und billig (Rechenzeit) sein  
sollte, um für die Chemie von praktischem Nutzen zu sein; vor allem dort, wo expe-  
rimentelle Daten fehlen. Um diesen Ansprüchen zu genügen, wurden zur Minimierung  
der Rechenzeit vereinfachte Gleichungen (Roothaan-Hall (RH), Pople et al.) und Nähe-  
rungen (Reduktion der Anzahl der Elektronenabstoßungsintegrale usw.) verwendet.

Eine der wesentlichen Näherungen ist die sogenannte Kern-Näherung: In Molekülen mit  
besetzten Valenzorbitalen bewegen sich die Valenzelektronen dabei im Feld eines festen  
Kerns, der sich aus dem Atomkern und den „inneren“ Elektronen zusammensetzt.

Für ausführlichere Erläuterungen der MNDO-Methode sei auf die entsprechende Lite-  
ratur hingewiesen. [22] [23] [24]

Das AM1-Verfahren besitzt einen erweiterten Datensatz für Heteroatome. Gegenüber dem Vorgänger (MNDO) wurden einige Parameter und Algorithmen optimiert, so daß es gelungen ist bessere, d. h. niedriger liegende Minima auf der Energiehyperfläche zu finden. Eine befriedigende Übereinstimmung mit experimentellen Daten bei der Geometrieoptimierung bestätigt die Qualität des Verfahrens. Für Detailfragen sei auch hier auf die entsprechende Literatur verwiesen. [18] [19] [20] [24]

## 6.6 Verwendete Computerprogramme

- **Helena:** A.L. Spek; Fortranprogramm zur Meßdatenverarbeitung, Universität Utrecht (1996)
- **Platon:** A.L. Spek; Fortranprogramm zur Strukturdarstellung, Universität Utrecht (1996)
- **SHELXS-86/97:** G.M. Sheldrick; Fortranprogramm für Kristallstrukturlösungen, Universität Göttingen (1986/1997)
- **SHELXL-93/97:** G.M. Sheldrick; Fortranprogramm für Kristallstrukturverfeinerungen, Universität Göttingen (1993/1997)
- **Ortep:** Louis J. Farrugia Ortep-3 for Windows (Ortep-III Version 1.0.2; C.K. Johnson, M.N. Burnett) Windows 32-bit Version 1.0062, University of Glasgow (5.7.2000); Programm zur graphischen Bearbeitung von Kristallstrukturdaten [59]
- **Isis/Draw:** Isis<sup>TM</sup>/Draw 2.2.1; MDL Information Systems, Inc. (1999)
- **ChemSketch:** ACD/ChemSketch Version 4.55 (6. May 2000); Advanced Chemistry Development Inc.
- **HyperChem:** HyperChem<sup>TM</sup> Release 3 for Windows; Molecular Modeling System; Hypercube, Inc. (1993)
- **Diamond:** Diamond Version 2.1.c; Klaus Brandenburg, ©Crystal Impact GbR (2.8.1999); Programm zur graphischen Bearbeitung von Kristallstrukturdaten
- **WebLab ViewerLite:** WebLab ViewerLite 3.5; Molecular Simulations Inc. (1999); Programm zur graphischen Bearbeitung von Kristallstrukturdaten
- **CHECK:** M. Kretschmar; Universität Tübingen (1994); Hilfsprogramm zur Raumgruppenbestimmung
- **RasMol:** RasWin Molecular Graphics, Windows Version 2.7.1; ©R. Sayle 1992-1999, ©H. Bernstein 1998-1999
- **ChemWeb:** ChemWeb Version 3.1.4; Andràs Fürst; SoftShell International
- **Structure Editor:** Structure Editor Version 1.0 for Mass Spectrometry; Robert Mistrik; ©1998 HighChem. Ltd.
- **Molecular Modeling Pro:** Molecular Modeling Pro - Demo (TM); Revision 3.01 demo; Published by ChemSW Software (TM) INC.; ©1992-1998 by NorGwyn Montgomery Software (TM) Inc.

## 6.7 Physikalisch-chemische Untersuchungen (Analytik)

- ESR-Spektroskopie

Zur Aufnahme des ESR-Spektrums wurde die **Konsole Bruker ESP 300e**, das **Magnetsystem Varian V 3424** und die **Mikrowellenbrücke Varian E 101** verwendet.

- IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme aller IR-Spektren diente das **Spektrometer Spektrum 1000** von Perkin-Elmer mit der Software **Spectrum for Windows**.

- Massenspektrometrie

- ESI-MS

Für die Aufnahme der ESI-Massenspektren wurde das **Spektrometer API III TAGA 6000E** der Firma Perkin-Elmer/Sciex benutzt. Die Ausstattung umfaßte eine APCI-Ionisationsquelle und eine geschlossene Kollisionsgaszelle. Der erfaßbare Massenbereich betrug bis zu 2400 amu. Als Software wurde **Tune Version 2.5; MacSpec 3.3** verwendet.

- FAB-MS

Die FAB-Massenspektren wurden mit dem **TSQ 70** der Firma Finnigan/MAT durchgeführt. Als Matrix diente NBA.

- FD/FAB<sup>-</sup>-MS

Die FD/FAB<sup>-</sup>-Massenspektren wurden mit dem Modell **711A** von Finnigan/MAT (modifiziert von AMD Intectra) aufgenommen. Als Matrix wurde NBA verwendet.

- NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten **Avance DRX 250** (Software: **V-NMR**) und **ASX 300** (Software: **Win-NMR**) der Firma Bruker aufgenommen.

- Mikro-Elementaranalyse

Mit dem Modell **Vario EL** von Elementar Analytische Systeme wurde die Mikro-Elementaranalyse durchgeführt.

- Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer

**CAD4** von Enraf-Nonius ( $\kappa$ -Achsen-Diffraktometer) mit Graphitmonochromator wurde zur Einkristall-Röntgendiffraktometrie verwendet.

## 6.8 Gefahrensymbole und -bezeichnungen mit zugehöriger Einstufung/Definition



LD50 oral; Ratte: < 25 mg/kg  
LD50 dermal: < 50 mg/kg  
LC50 inhalativ: < 0,5 mg/l/4h



LD50 oral; Ratte: < 25 – 200 mg/kg  
LD50 dermal: < 50 – 400 mg/kg  
LC50 inhalativ: < 0,5 – 2 mg/l/4h



LD50 oral; Ratte: < 200 – 2000 mg/kg  
LD50 dermal: < 400 – 2000 mg/kg  
LC50 inhalativ: < 2 – 20 mg/l/4h



Nach einer Einwirkungszeit von 4 Stunden:  
Entzündung, die noch mind. 24 Stunden anhält.



Flammpunkt: unter 0 °C  
Siedepunkt: 20 – 35 °C



Flammpunkt:  $< 21\text{ °C}$   
VbF: A1 oder B



Ätzend: Hautzerstörung nach 4 Stunden  
Stark ätzend: Hautzerstörung nach 3 Minuten

Die Einstufungen bzw. Definitionen entsprechen dem Anhang 1 der Gefahrstoffverordnung.

LD50 oral; Ratte: mittlere tödliche Dosis im Tierversuch bei oraler Applikation (Ratte)

LD50: dermal: mittlere tödliche Dosis nach Aufbringen auf die Haut  
(Ratte oder Kaninchen)

LC50 inhalativ: mittlere tödliche Konzentration beim Einatmen

VbF: Verordnung über brennbare Flüssigkeiten:

Gefahrklasse A: in Wasser ( $T=15\text{ °C}$ ) unlösliche Flüssigkeit

A1: mit Flammpunkt  $< 21\text{ °C}$

Gefahrklasse B: Flüssigkeiten, die sich bei  $15\text{ °C}$  in Wasser lösen

Flüssigkeiten mit Flammpunkt  $< 21\text{ °C}$

Definition des Flammpunktes nach DIN 51755, 51758, 51376:

Niedrigste Temperatur bezogen auf einen Druck von 1013 hPa, bei der sich unter den in der jeweiligen Norm festgelegten Bedingungen aus der zu prüfenden Flüssigkeit Dämpfe in solcher Menge entwickeln, daß ein durch Fremdzündung entflammbares Dampf/Luft-Gemisch gebildet wird. [72]

## 6.9 R-Sätze

R-Satz Hinweise auf besondere Gefahren

- R 1 In trockenem Zustand explosionsgefährlich
- R 2 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich
- R 3 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich
- R 4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen
- R 5 Beim Erwärmen explosionsfähig
- R 6 Mit und ohne Luft explosionsfähig
- R 7 Kann Brand verursachen
- R 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
- R 9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen
- R 10 Entzündlich
- R 11 Leichtentzündlich
- R 12 Hochentzündlich
- R 14 Reagiert heftig mit Wasser
- R 15 Reagiert mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase
- R 16 Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen
- R 17 Selbstentzündlich an der Luft
- R 18 Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/leichtentzündlicher Dampf-Luftgemische möglich
- R 19 Kann explosionsfähige Peroxide bilden
- R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen
- R 21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
- R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
- R 23 Giftig beim Einatmen
- R 24 Giftig bei Berührung mit der Haut
- R 25 Giftig beim Verschlucken
- R 26 Sehr giftig beim Einatmen
- R 27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut
- R 28 Sehr giftig beim Verschlucken
- R 29 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase
- R 30 Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden
- R 31 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
- R 32 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase
- R 33 Gefahr kumulativer Wirkung
- R 34 Verursacht Verätzungen
- R 35 Verursacht schwere Verätzungen
- R 36 Reizt die Augen
- R 37 Reizt die Atmungsorgane
- R 38 Reizt die Haut
- R 39 Ernste Gefahr irreversiblen Schadens
- R 40 Irreversibler Schaden möglich
- R 41 Gefahr ernster Augenschäden
- R 42 Sensibilisierung durch Einatmen möglich

- R 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
- R 44 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß
- R 45 Kann Krebs erzeugen
- R 46 Kann vererbare Schäden verursachen
- R 48 Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition
- R 49 Kann Krebs erzeugen beim Einatmen
- R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen
- R 51 Giftig für Wasserorganismen
- R 52 Schädlich für Wasserorganismen
- R 53 Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- R 54 Giftig für Pflanzen
- R 55 Giftig für Tiere
- R 56 Giftig für Bodenorganismen
- R 57 Giftig für Bienen
- R 58 Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben
- R 59 Gefährlich für die Ozonschicht
- R 60 Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
- R 61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen
- R 62 Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
- R 63 Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen
- R 64 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen
- R 65 Gesundheitsschädlich: kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- R 66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen
- R 67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen

## 6.10 S-Sätze

S-Satz: Sicherheitsratschläge

- S 1 Unter Verschuß aufbewahren
- S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
- S 3 Kühl aufbewahren
- S 4 Von Wohnplätzen fernhalten
- S 5 Unter ..... aufbewahren; geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben:
  - unter Wasser aufbewahren
  - unter Petroleum aufbewahren
  - unter Paraffinöl aufbewahren
- S 6 Unter ..... aufbewahren; inertes Gas vom Hersteller anzugeben:
  - unter Stickstoff aufbewahren
  - unter Argon aufbewahren
  - unter Kohlenstoffdioxid aufbewahren
- S 7 Behälter dicht geschlossen halten
- S 8 Behälter trocken halten
- S 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S 12 Behälter nicht gasdicht verschließen
- S 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
- S 14 Von ..... fernhalten; inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben:
  - von Reduktionsmitteln
  - Schwermetallverbindungen
  - Säuren und Alkalien,
  - oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen
  - Eisen
  - Säuren
  - Laugen
  - Metallen
  - oxidierenden und sauren Stoffen
  - brennbaren organischen Substanzen
  - Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien
  - brennbaren Stoffen fernhalten
- S 15 Vor Hitze schützen
- S 16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen
- S 17 Von brennbaren Stoffen fernhalten
- S 18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben
- S 20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken
- S 21 Bei der Arbeit nicht rauchen
- S 22 Staub nicht einatmen
- S 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen; geeignete Bezeichnung(en) vom Hersteller anzugeben.
- S 24 Berührung mit der Haut vermeiden
- S 25 Berührung mit den Augen vermeiden

- 
- S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
- S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
- S 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel.....; vom Hersteller anzugeben:  
Wasser  
Wasser und Seife  
Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400  
Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife  
Polyethylenglycol 400  
Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser,  
Wasser und saure Seife
- S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
- S 30 Niemals Wasser hinzugießen
- S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen
- S 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden:  
Abfälle und Behälter müssen durch Behandeln  
mit 2-prozentiger Natronlauge beseitigt werden.
- S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
- S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen
- S 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen
- S 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
- S 40 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ..... reinigen;  
Material vom Hersteller anzugeben:  
Wasser
- S 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen
- S 42 Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen  
und (geeignete Bezeichnung(en) vom Hersteller anzugeben
- S 43 Zum Löschen .....; (vom Hersteller anzugeben) verwenden  
(wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: „Kein Wasser verwenden“):  
Wasser  
Wasser oder Pulverlöschmittel  
Pulverlöschmittel, kein Wasser  
Kohlenstoffdioxid, kein Wasser  
Sand, kein Wasser  
Metallbrandpulver, kein Wasser  
Sand, Kohlenstoffdioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen; wenn möglich das Etikett vorzeigen
- S 46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen
- S 47 Nicht bei Temperaturen über ..... °C aufbewahren; vom Hersteller anzugeben
- S 48 Feucht halten mit .....; geeignetes Mittel vom Hersteller anzugeben:  
Wasser
- S 49 Nur im Originalbehälter aufbewahren
- S 50 Nicht mischen mit .....; vom Hersteller anzugeben:  
Säuren  
Laugen  
Starken Säuren, starken Basen, Buntmetallen und deren Salzen

- S 51 Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden
- S 52 Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden
- S 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
- S 56 Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen
- S 57 Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden
- S 59 Information zur Wiederverwendung/Wiederverwertung  
beim Hersteller/Lieferanten erfragen
- S 60 Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
- S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.  
Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
- S 62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen.  
Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder das Etikett vorzeigen.
- S 63 Bei Unfall durch Einatmen:  
Verletzten an die frische Luft bringen und ruhig stellen.
- S 64 Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen  
(nur wenn Verunfallter bei Bewußtsein ist)

# Literaturverzeichnis

- [1] K. Dehnicke, J. Strähle; *Angew. Chem.* 93, 1981, 451-464
- [2] K. Dehnicke, J. Strähle; *Angew. Chem.* 104, 1992, 978-1000
- [3] S. Ritter, U. Abram; *Z. anorg. allg. Chem.* 622, 1996, 965-973
- [4] E. Gauch; Dissertation, 1999, Universität Tübingen
- [5] A. Hagenbach, J. Strähle; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625, 1999, 1181-1186
- [6] A. Hagenbach; Dissertation, 2000, Universität Tübingen
- [7] U. Abram, E. Schulz Lang, S. Abram, J. Wegmann, J. Dilworth, R. Kirmse, J. D. Woolins; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 623-630
- [8] A. Schmidpeter, H. Groeger; *Z. anorg. allg. Chem.* 345, 1966, 106-118
- [9] R. D. Bereman, F.T. Wang, J. Najdzionek, D. M. Braitsch; *J. Am. Chem. Soc.* 98:23, 1976, 7266-7268
- [10] F. Ehrenberger; *Quantitative organische Elementaranalyse*, VCH Weinheim-New York-Basel-Cambridge, 1991
- [11] J. G. Penland; *Environ Health Perspect.* 102 (suppl. 7), 1994, 65-72
- [12] D. M. Grant, R. K. Harris (Editors-in-Chief); *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Volume 2, John Wiley&Sons, 1996
- [13] H. A. Staab; *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 4. Aufl., 1964, Verlag Chemie GmbH Weinheim Bergstr.
- [14] H. Günther; *NMR-Spektroskopie*, 3. neubearbeitete und erweiterte Aufl., 1992, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York
- [15] H. Friebolin; *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., 1999, Wiley-VCH
- [16] S. Döttinger; *Tischvorlage zum Physikalisch-Chemischen Seminar*, 1992, Universität Tübingen
- [17] E. Schröder; *Massenspektrometrische Begriffe und Definitionen*, Heidelberger Taschenbücher Bd. 260, 1991, Springer Verlag

- [18] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart; *J. Am. Chem. Soc.* 107, 1985, 3902-3909
- [19] M. J. S. Dewar, W. Thiel; *J. Am. Chem. Soc.* 98:15, 1977, 4899-4907
- [20] J. J. P. Stewart; *J. Comp. Chem.*, Vol. 11, No 4, 1990, 543-544
- [21] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo; *J. Am. Chem. Soc.*, 97:6, 1975
- [22] W. F. von Gunstere, H. J. C. Berendsen; *Angew. Chem.* 102, 1990, 1020-1055
- [23] H. Frühbeis, R. Klein, H. Wallmeier; *Angew. Chem.* 99, 1987, 413-428
- [24] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.); *Römpf-Chemie-Lexikon*, 9. erweiterte und neubearb. Aufl., 1989-1992, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York
- [25] U. Abram, F. J. Kohl, K. Öfele, W. A. Herrmann, A. Voigt, R. Kirmse; *Z. anorg. allg. Chem.* 624, 1998, 934-936
- [26] U. Abram; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625, 1999, 839-841
- [27] A. Haug, J. Strähle; *Z. anorg. allg. Chem.*, 624, 1998, 1746-1750
- [28] W.-H. Leung, J. L. C. Chim, J. D. Williams, W.-T. Wong; *Inorg. Chem.* 38, 1999, 3000-3005
- [29] H. Nöth, H. Pommerening; *Chem. Ber.* 119, 1986, 2261-2271
- [30] N. Wiberg; *Holleman - Wiberg Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. verbesserte Aufl., 1985, Walter de Gruyter Berlin-New York
- [31] H. Nöth, D. Sedlak; *Chem Ber.* 116, 1983, 1479-1486
- [32] G. Knörzer, H. Seyffer, W. Siebert; *Z. Naturforsch.* 45b, 1990, 1136-1138
- [33] W. Maringgele; *J. Organomet. Chem.* 222, 1981, 17-32
- [34] H. Binder; *Z. Naturforsch.* 26b, 1971, 616-617
- [35] L. Pauling; *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. verb. Auflage, 1968, Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr.
- [36] F. A. Cotton, G. Wilkinson; *Anorganische Chemie*, 2. verbesserte Aufl., 1968 Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr./Interscience Publishers
- [37] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; 5. überarbeitete Aufl., 1995, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York
- [38] R. A. Nyquist, R. O. Kagel; *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, Volume 4: Infrared Spectra of Inorganic Compounds, 1997, Academic Press Inc.

- [39] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke; Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente, 1981, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York
- [40] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke; Schwingungsspektroskopie - Eine Einführung, 2. überarbeitete Aufl., 1992, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York
- [41] G. Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley&Sons Chichester-New York-Brisbane-Toronto
- [42] E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl, W. Simon; Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, 3. Aufl. 10. korr. Nachdruck, 1990, Springer Verlag Berlin- Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo-HongKong-Barcelona
- [43] H. Weitkamp, R. Barth; Infrarot-Strukturanalyse Ein dualistisches Interpretationsschema, 1972, Georg Thieme Verlag Stuttgart
- [44] U. Kunze, I.-P. Lorenz; Gruppentheorie und Molekülsymmetrie; Skriptum zur Vorlesung „Methoden der anorganischen Strukturchemie von Festkörpern und Molekülen“, 4. Aufl., 1984, Universität Tübingen
- [45] G. Davidson, K. P. Ewer; Spectrochim. Acta Vol. 42A, No 8, 1986, 913-918
- [46] Merck; Reagenzien-Diagnostica-Chemikalien, Katalog 1990/91
- [47] E. Breitmaier, G. Bauer; <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, 1977, Georg Thieme Verlag Stuttgart
- [48] Persönliche Mitteilung von PD Dr. habil. H. Mayer
- [49] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski; NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen Bd. 3, <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York
- [50] G. Wolf, Universität-Potsdam; [www.chem.uni-potsdam.de/englisch/solvents/cd2cl2.htm](http://www.chem.uni-potsdam.de/englisch/solvents/cd2cl2.htm), (8. 9. 1998)
- [51] D. M. Grant, R. K. Harris (Editors-in-Chief); Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Volume 7, 1996, John Wiley&Sons
- [52] N. M. D. Brown, P. Bladon; J. Chem. Soc. A, 1969, 526-532
- [53] H. C. Brown, T. E. Cole, M. Srebnik; Organometallics Vol. 4 No. 10, 1985, 1788-1792
- [54] W. Kliegel, G. Lubkowitz, S. J. Rettig, J. Trotter; Can. J. Chem. 69, 1991, 234
- [55] J. Bielawski, K. Niedenzu, A. Weber, W. Weber; Z. Naturforsch. 86b, 1981, 470-473
- [56] W. Brügel, Handbook of NMR Spectral Parameters Vol. 3, 1979, Verlag Heyden London-Philadelphia- Rheine
- [57] Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. U. Abram
- [58] S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev; Top. Curr. Chem. 131, 1986, 99-186

- [59] L. J. Farrugia; *J. Appl. Cryst.* 30, 1997, 565
- [60] H. Braunschweig, C. Kollmann, U. Englert; *Angew. Chem.* 110, 1998, 3355
- [61] H. Meyer, G. Nagorsen; *Angew. Chem.* 91, 1979, 587-589
- [62] J. D. Dunitz; *Angew. Chem.* 92, 1980, 1070-1071
- [63] G. Nagorsen, H. Meyer; *Angew. Chem.* 92, 1980, 1071
- [64] D. Schomburg; *Angew. Chem.* 95, 1983, 52
- [65] J. W. Bibber, C. L. Barnes, D. van der Helm, J. J. Zuckerman; *Angew. Chem.* 95, 1983, 498
- [66] J. H. Small, D. J. McCord, J. Greaves, K. J. Shea; *J. Am. Chem. Soc.* 117, 1995, 11588-11589
- [67] D. J. McCord, J. H. Small, J. Greaves, Q. N. Van, A. J. Shaka, E. B. Fleischer, K. J. Shea; *J. Am. Chem. Soc.* 120, 1998, 9763-9770
- [68] I.-P. Lorenz; *Organometallchemie von Übergangsmetallen, Werkhefte der Universität Tübingen: Reihe A Naturwissenschaften*; 11, 1990, Attempto Verlag Tübingen GmbH
- [69] A. Voigt, U. Abram, R. Kirmse; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625, 1999, 1658-1663
- [70] M. W. Bishop, J. Chatt, J. R. Dilworth; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1
- [71] P. F. Kelly, J. D. Woollins; *Polyhedron* Vol. 5, No. 3, 1986, 607-632
- [72] J. Steinbach; *Chemische Sicherheitstechnik*, 1. Aufl., 1995, VCH Weinheim-NewYork-Basel-Cambridge-Tokyo
- [73] Verordnung über gefährliche Stoffe (Gefahrstoff-Verordnung-Gef.StoffV) in der Fassung vom 2.10.1993, BGBl. I, S. 1781

**Meine akademischen Lehrer waren:**

U. Abram, K. Albert, E. Bayer, G. Becker, K.W. Bock, U. Breyer-Pfaff, H. Eckstein, H. Frank  
G. Gauglitz, K. Geckeler, J. Gelinek, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, H.-D. Hausen,  
V. Hoffmann, G. Jung, W. Kaim, H. Kalbacher, S. Kemmler-Sack, D. Krug, E. Lindner, I.-  
P. Lorenz, H. Mayer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann,  
G. Pausewang, E. Pfaff, M. Pilkuhn, H. Pommer, B. Rieger, W. Rundel, J.P. Ruppertsberg,  
D. Schrenk, V. Schurig, M. Schwarz, F.F. Seelig, H.-U. Siehl, H. Stegmann, J. Strähle, W. Uhl,  
W. Voelter, J. Weidlein, J. Werringloer, K.-P. Zeller



# Curriculum Vitae

Peter Dreischer

Geburtsdatum: 30.3.1968  
Geburtsort: Nürtingen  
Eltern: Dr. med. Artur Dreischer  
Edda Dreischer; geb. Landgraf  
Familienstand: ledig

## Schulbildung:

1974-1978 Mörikeschule  
Reutlingen-Sondelfingen  
1978-1987 Bildungszentrum-Nord (BZN)  
Gymnasium  
Reutlingen-Rommelsbach

## Studium:

WS 87/88 Beginn des Chemiestudiums  
an der Universität Stuttgart  
SS 88 Wechsel an die Eberhard-Karls-  
Universität Tübingen  
6/90 Vordiplomprüfung  
8/94 Diplomprüfung  
2/95 – 11/95 Diplomarbeit bei Prof. Dr. Voelter  
(Betreuer: Dr. Kalbacher)  
Darstellung, fluoreszenzspektroskopische  
Untersuchungen und Verwendung  
von neuen Cumarinderivaten  
als Fluoreszenzmarker für Peptide  
am Medizinisch-Naturwiss.-Forschungszentrum  
der Universität Tübingen (MNF)

3/96 – 2/2001

Doktorarbeit bei Prof. Dr. Abram

Synthese, Charakterisierung und Struktur  
neuer nitridoverbrückter Rheniumkomplexe  
und neuartiger anorganischer, kationischer  
Heterocyclen

am Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Tübingen

SS96/97 WS96/97

Physiologie für Fortgeschrittene  
Vorlesung und Praktikum

9 – 10/98

Pharmakologisch-toxikologischer Kurs  
für Studierende der Biochemie

9/87 – 9/95

Verpflichtung nach §8 Abs.2 des KatSG  
im Katastrophenschutz  
beim DRK Ortsverein Reutlingen

seit 3/96

Assistent in den anorganischen Praktika

