

**Synthese, Charakterisierung und Struktur  
von Komplexen mit Nitridobrücken  $\text{Re} \equiv \text{N} - \text{M}$   
( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Nb}, \text{Re}$ )**

DISSERTATION

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

**2000**

vorgelegt von

**Adelheid Hagenbach**

Tag der mündlichen Prüfung: 31. März 2000

Dekan: Prof. Dr. U. Nagel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Strähle

2. Berichterstatter: Prof. Dr. U. Abram

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 1997 bis Februar 2000 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer

**Herrn Professor Dr. Joachim Strähle**

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

Mein Dank gilt

Elke Niquet und Dr. Kirstin Ortner für die gute und reibungslose Zusammenarbeit.

Elke Niquet für die vielfältige Hilfe, durch die sie zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Dr. Cäcilia Maichle-Mößmer und Dr. Martin Kretschmar für ihre große Hilfe bei allen Computer-, kristallographischen- und sonstigen Problemen und für die gute Zusammenarbeit.

Prof. Dr. U. Abram für viele interessante Diskussionen und für die Übernahme des Korreferates.

Frau Rita Raus für ihre freundliche Unterstützung und viele nette Unterhaltungen.

allen Kolleginnen und Kollegen die zum angenehmen Arbeitsklima und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn H. Bartholomä und Dr. R. Müller für die Anfertigung zahlreicher Massenspektren.

Herrn Bock für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Götzl für das Messen der magnetischen Eigenschaften.

allen die zur Minimierung der Fehler dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Firma H. C. Starck für das kostenlose Bereitstellen des Rheniummetalls.

nicht zuletzt meiner Familie.

*Meinen Eltern*

# Inhaltsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| 1 Einleitung .....  | 1  |
| 2 Ergebnisse und Diskussion .....   | 5  |
| 2.1 Nitridobrücken zwischen Rhenium und Zink .....  | 5  |
| 2.1.1 Umsetzungen von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit Zinkhalogeniden ( $\text{ZnX}_2$ mit $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in nicht koordinierenden Lösungsmitteln .....  | 5  |
| 2.1.1.1 Spektroskopische Untersuchungen an $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2]_2$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) .....   | 7  |
| 2.1.1.2 Diskussion der Struktur von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2]_2$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) .....  | 8  |
| 2.1.2 Umsetzungen von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit Zinkhalogeniden ( $\text{ZnX}_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bei Anwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittels bzw. bei Anwesenheit von Phosphanoxid. ....   | 11 |
| 2.1.2.1 Spektroskopische Untersuchungen an $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2(\text{THF})$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2\text{OPMe}_2\text{Ph}$ (mit $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) ..... | 12 |
| 2.1.2.2 Diskussion der Strukturen von $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2(\text{THF})$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2\text{OPMe}_2\text{Ph}$ (mit $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) .....                | 13 |
| 2.1.3 Überblick über die Rhenium-Zink-Stickstoffverbindungen .....  | 17 |
| 2.2 Umsetzungen von $\text{ReNCl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3$ mit $\text{NbCl}_5$ .....   | 18 |
| 2.2.1 Analytik von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$ .....  | 20 |
| 2.2.2 Diskussion der Struktur von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$ .....   | 24 |
| 2.2.3 Diskussion der Struktur von $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}[\text{NbCl}_6]$ . ....  | 26 |
| 2.2.4 Analytik von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$ .....  | 28 |
| 2.2.5 Diskussion der Struktur von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$ .....   | 32 |
| 2.3 Umsetzungen von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit $\text{SbCl}_5$ .....   | 34 |
| 2.3.1 Diskussion der Struktur von $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3 \cdot 4 \text{Toluol}$ .....  | 35 |
| 2.3.2 Analytik von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$ .....   | 39 |
| 2.3.3 Diskussion der Struktur von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$ .....  | 40 |
| 2.4. Umsetzung von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit Hexachlorethan .....   | 42 |
| 2.4.1 Analytik von $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$ .....  | 44 |
| 2.4.2 Diskussion der Struktur von $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$ .....   | 44 |
| 2.4.3 IR-Spektrum von $[(\text{PhMe}_2\text{P})(\text{PhMe}_2\text{PO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O}$ .....   | 46 |

|  |    |
|--|----|
| 2.4.4 Diskussion der Struktur von $[(\text{PhMe}_2\text{P})(\text{PhMe}_2\text{PO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O}$ .....  | 46 |
| 2.5 Überblick über bisher bekannte Dreikernkomplexe der Art $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{MX}_n$ .....  | 48 |
| 3 Experimenteller Teil .....   | 50 |
| 3.1 Ausgangsverbindungen .....   | 50 |
| 3.1.1 $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ .....  | 50 |
| 3.1.2 $\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ .....   | 51 |
| 3.1.3 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ .....   | 51 |
| 3.1.4 $\text{ReNBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ .....  | 52 |
| 3.2 Reaktionen mit Zinkhalogeniden.....  | 53 |
| 3.2.1 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2]_2$ .....   | 53 |
| 3.2.2 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2]_2$ .....   | 56 |
| 3.2.3 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{ClReNZnI}_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})$ .....   | 61 |
| 3.2.4 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2(\text{THF})$ .....   | 64 |
| 3.2.5 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2(\text{THF})$ .....   | 67 |
| 3.2.6 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{ClReNZnI}_2(\text{THF})$ .....   | 73 |
| 3.3 Reaktionen mit Niobhalogeniden .....   | 76 |
| 3.3.1. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$ und $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}[\text{NbCl}_6]$ ..... | 76 |
| 3.4 Reaktionen mit Antimonhalogeniden.....   | 85 |
| 3.4.1. $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3$ .....   | 85 |
| 3.4.2. $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$ .....  | 88 |
| 3.5. Reaktionen mit Hexachlorethan .....   | 91 |
| 3.5.1. $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$ .....   | 91 |
| 3.5.2 $[(\text{PhMe}_2\text{P})(\text{PhMe}_2\text{PO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O}$ .....  | 94 |
| 3.6 Darstellung von $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$ aus $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ und $\text{ReCl}_4(\text{NCCH}_2\text{CH}_3)_2$ .....            | 97 |
| 3.7 Analytik .....   | 98 |
| 3.7.1 Elementaranalysen .....  | 98 |
| 3.7.2 Schwingungsspektren.....   | 98 |
| 3.7.3 Massenspektren .....   | 98 |
| 3.7.4 Magnetische Messungen .....  | 98 |
| 3.7.5 Röntgenographische Untersuchung an Einkristallen .....   | 99 |
| 3.7.6 Definition von R-Werten, GooF und $U_{\text{eq}}$ .....  | 99 |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 3.8 Verwendete Programme..... | 102 |
| 3.9 Hinterlegungsdaten .....  | 103 |
| 3.10 Publikationsliste.....   | 104 |
| 4 Zusammenfassung.....        | 105 |
| 5 Literatur.....              | 110 |

## Abkürzungsverzeichnis

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Abkürzungen verwendet:

|                          |   |
|--------------------------|---|
| Abb.                     | Abbildung                                   |
| B.M.                     | Bohrsche Magnetonen                         |
| $\mu_{\text{mol}}$       | Molsuszeptibilität                          |
| emu                      | electromagnetic unit                        |
| FAB                      | Fast Atom Bombardment                       |
| FD                       | Felddesorption                              |
| FT                       | Fourier-Transform                           |
| h                        | Stunde                                      |
| $\chi_{\text{exp}}$      | experimentelles magnetische Moment          |
| $\chi_{\text{eff,s.o.}}$ | spin-only-Wert des magnetischen Moments     |
| IR                       | Infrarot                                    |
| m                        | mittel                                      |
| Me                       | Methyl                                      |
| MO                       | Molekülorbital                              |
| MS                       | Massenspektrum                              |
| v                        | Valenzschwingung                            |
| NBA                      | Nitrobenzylalkohol                          |
| Ph                       | Phenyl                                      |
| s                        | schwach                                     |
| st                       | stark                                       |
| sst                      | sehr stark                                  |
| SQUID                    | Superconducting Quantum Interference Device |
| Tab                      | Tabelle                                     |
| THF                      | Tetrahydrofuran                             |

# 1 Einleitung

Die Chemie der Übergangsmetallkomplexe mit Nitridoliganden hat in den vergangenen Jahrzehnten eine rasante Entwicklung erfahren. Man kennt heute solche Verbindungen von der Mehrzahl der Metalle der vierten bis achten Nebengruppe [1].

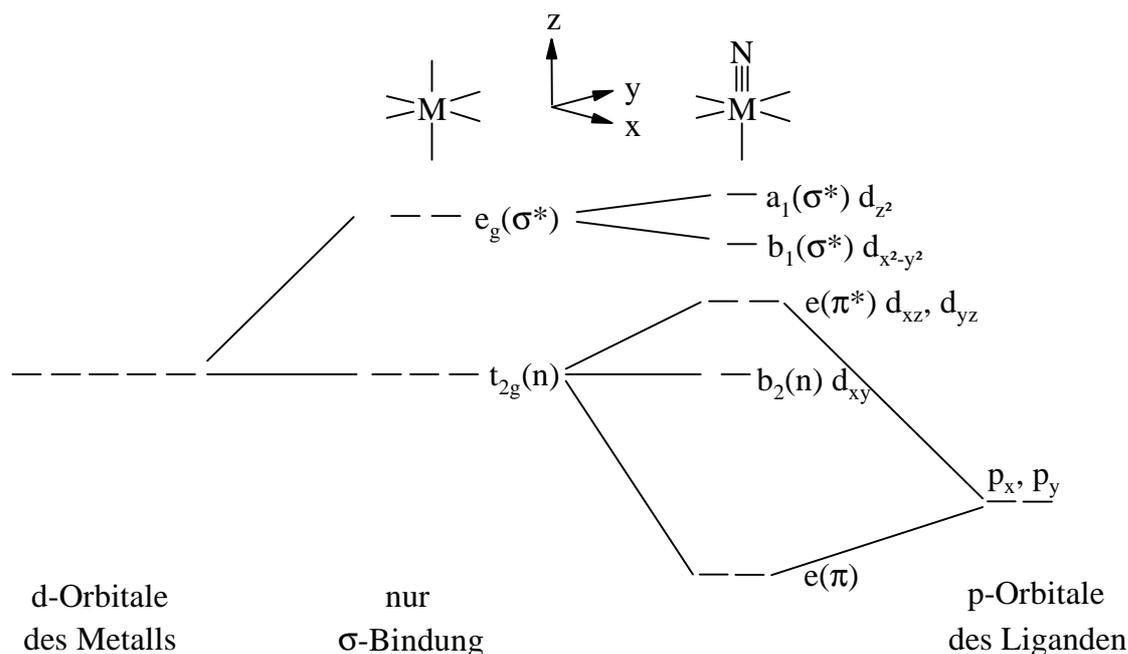


Abb. 1: Ausschnitt aus dem MO-Schema eines oktaedrischen Nitridokomplexes [1]

Alle bisher bekannten Nitridokomplexe weisen in der d-Schale des Metallzentrums die Elektronenkonfiguration  $d^0$  bis  $d^2$  auf. An einem Ausschnitt aus dem MO-Schema (Abb. 1) eines oktaedrisch koordinierten Metallatoms läßt sich leicht ersehen, weshalb diese Elektronenkonfigurationen bei Nitridokomplexen begünstigt sind. In einem Komplex mit  $O_h$ -Symmetrie, der ausschließlich  $\sigma$ -Donorliganden besitzt, spalten die fünf Metall-d-Orbitale durch Wechselwirkung mit den Atomorbitalen der Liganden auf. Es resultieren zwei entartete  $e_g$ -Orbitale ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) mit  $\sigma^*$ -Charakter und drei entartete  $t_{2g}$ -Orbitale ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), die nichtbindenden Charakter besitzen. Ersetzt man nun einen der Liganden durch den Nitridoliganden, der eine  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungen ausbildet, dann erniedrigt sich die Symmetrie nach  $C_{4v}$ . Durch die  $\pi$ -Orbitale ( $p_x$ ,  $p_y$ ) des Nitridoliganden kommt es zu

zusätzlichen Wechselwirkungen, was eine Aufspaltung der d-Orbitale am Rhenium bewirkt. Die Aufspaltung der entarteten  $e_g$ -Orbitale in zwei antibindende Orbitale mit  $\sigma^*$ -Charakter ist nur gering. Dagegen resultieren aus den  $t_{2g}$ -Orbitalen je zwei bindende bzw. antibindende Orbitale mit  $\pi$ -Charakter sowie ein nichtbindendes Orbital mit  $\pi$ -Symmetrie. Die bindenden  $\pi$ -Orbitale sind mit Elektronen des Stickstoffatoms besetzt. Die Elektronen von Metallen mit  $d^1$ - oder  $d^2$ -Konfiguration besetzen das nichtbindende Orbital. Dies erklärt, weshalb bislang nur Nitrido-Komplexe gefunden wurden, welche die Elektronenkonfiguration  $d^0$  bis  $d^2$  besitzen.

Stickstoff hat in der Reihe N, O, F eine vergleichsweise geringe Elektronegativität was dazu führt, daß die Atomorbitale des Stickstoffs gut mit denen des Metallatoms überlappen können. Dies bewirkt, daß der Nitridoligand neben dem Carbin-Liganden der stärkste bekannte  $\pi$ -Donor ist. Die starken  $\pi$ -Donorwechselwirkungen äußern sich darin, daß die Bindungen zu den *trans*-ständigen Liganden verlängert sind (*trans*-Einfluß). Durch die starken  $\pi$ -Donorwechselwirkungen sind die *trans*-ständigen Liganden leichter austauschbar (*trans*-Effekt), was diese Komplexe für die Katalyse interessant macht. In der Technik finden Nitridokomplexe des Molybdäns bei der Olefinmetathese Verwendung.

Strukturell zeigen Übergangsmetallkomplexe mit Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen eine große Vielfalt. Neben der terminalen Funktion des Nitridoliganden  $M\equiv N|$  tritt dieser als linearer  $\mu_2$ -Brückenligand auf. Dabei sind sowohl symmetrische als auch asymmetrische Koordinationen bekannt. Außerdem sind Beispiele mit nahezu rechteckiger Brückenfunktion und solche bei denen das Stickstoffatom als  $\mu_3$ -Brückenligand fungiert, beschrieben. [2,3].

Asymmetrische Nitridobrücken zu Nichtmetallen können nach J. Strähle und K. Dehnicke [3] formal in Nitren- ( $M\equiv N-X$ ) und Imidokomplexe ( $M=\overline{N}-X$ ) unterschieden werden. Die lineare Anordnung  $M\equiv N-X$  (Nitrengruppierung) wird vor allem bei Komplexen beobachtet, bei denen das Übergangsmetall aufgrund seiner hohen Oxidationsstufe das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in die Metall-Stickstoff-Bindung mit einbezieht. Das Stickstoffatom ist bei solchen Komplexen  $sp$ -hybridisiert. Die gewinkelte Anordnung  $M=\overline{N}-X$  (Imidogruppierung) findet man dagegen dann, wenn das Übergangsmetall bereits

durch die anderen Liganden eine stabile Elektronenkonfiguration erreicht. In diesen Fällen kann von einer  $sp^2$ -Hybridisierung des Stickstoffatoms ausgegangen werden.

Komplexe mit Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen sind interessant in Hinblick auf Modellvorstellungen zur natürlichen  $N_2$ -Assimilation. Man vermutet hier Nitridokomplexe des Molybdäns als Zwischenstufen [1].

Rheniumnitridokomplexe sind vor allem in Hinblick auf eine potentielle medizinische Anwendung von Interesse. Komplexe des leichteren Homologen Technetium finden in großem Umfang als Markierungssubstanzen in der nuklearmedizinischen Diagnostik Einsatz. Aufgrund der Ähnlichkeit zwischen Rhenium und Technetium werden Rheniumverbindungen als Modellsubstanzen für die analogen Technetium-Verbindungen benutzt. In der Zukunft könnte sich der Stellenwert für die Nuklearmedizin noch erhöhen, da die beiden Rhenium-Isotope  $^{186}\text{Re}$  und  $^{188}\text{Re}$  gute Voraussetzungen für den Einsatz in der Radioimmunotherapie besitzen. Sie weisen  $\beta^-$ -Emission der gewünschten Energie auf, haben aber nur einen geringen Anteil störender  $\gamma$ -Strahlung [4]. Da es für diese Zwecke wichtig ist, möglichst genaue Kenntnis über Eigenschaften und Koordinationsverhalten von Rheniumkomplexen zu haben, wurde in den letzten Jahren eine Reihe neuer Rheniumkomplexe synthetisiert.

Zur Darstellung von Nitridokomplexen sind zahlreiche Synthesen bekannt. Komplexe der Art, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, sind in guten Ausbeuten durch Umsetzung eines  $\text{Re(V)}$ -Oxokomplexes mit Hydrazinhydrochlorid oder Phenylhydrazinhydrochlorid zugänglich [5,6,7,8].

Durch Ligandenaustauschreaktionen ist eine vielfältige Variation der Komplexe möglich. Dabei ist sowohl der Austausch von Phosphanliganden als auch der Austausch der Halogenliganden gegen andere Liganden möglich.

Verbrückte Nitridoverbindungen werden bei vielen Synthesen erhalten. So führen zum Beispiel Umsetzungen von Metallhalogeniden mit Tris(trimethylsilyl)amin bzw. Tris(trimethylstannyl)amin zu hetero- und homonuklearen stickstoffverbrückten Komplexen. Bei der Umsetzung von Metallhalogeniden mit Ammoniak oder der Thermolyse bzw. Photolyse von Azido-Komplexen entstehen nitridoverbrückte Verbindungen. Diese Art Reaktionen führen vor allem zu homonuklearen stickstoffverbrückten Komplexen [2,3].

Eine der einfachsten Möglichkeiten zur Synthese von heteronuklearen Nitridobrücken besteht in der Ausnutzung der Nukleophilie des Nitridoliganden. Durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom besitzt der terminale Nitridoligand Lewis-basische Eigenschaften. Die Stärke dieser Lewis-Basizität hängt stark von den elektronischen Verhältnissen im Nitridokomplex

ab. Diese werden von der Oxidationsstufe des Metallatoms und von der Art der Liganden beeinflusst.

Eine Abnahme der Oxidationsstufe am Metallatom bewirkt eine Zunahme der Basizität des Nitridstickstoffatoms. Das Metallatom zieht dann weniger Elektronendichte vom Nitridoliganden ab. Die Nukleophilie des Stickstoffatoms steigt ebenfalls mit dem Donorvermögen der Liganden. Durch Umsetzung mit geeigneten Lewis-Säuren lassen sich somit heteronukleare stickstoffverbrückte Verbindungen darstellen. Durch Veränderung der Ligandensphäre kann die Basizität des Stickstoffatoms jedoch auch soweit herabgesetzt werden, daß eine Addition an Lewisäuren nicht mehr stattfindet.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuer nitridoverbrückter Verbindungen. Die Synthese erfolgt durch Addition von Lewis-Säuren an geeignete Nitridokomplexe. Als besonders geeignet haben sich hierbei die Rheniumkomplexe  $\text{ReNX}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  erwiesen [9,10,11,12,13,14]. Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Synthese neuer nitridoverbrückter Verbindungen durch Umsetzung der Nitridokomplexe mit Lewis-Säuren der zweiten und fünften Haupt- und Nebengruppen. Zur Strukturaufklärung dient neben spektroskopischen und magnetischen Untersuchungsmethoden besonders die Kristallstrukturanalyse.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Nitridobrücken zwischen Rhenium und Zink

#### 2.1.1 Umsetzungen von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit Zinkhalogeniden ( $\text{ZnX}_2$ mit $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in nicht koordinierenden Lösungsmitteln

Die Umsetzung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Zinkhalogeniden führt in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel und Halogenid zur Bildung verschiedener Komplexe.

Bei der Umsetzung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit äquimolaren Mengen an  $\text{ZnX}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) in nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergeben sich Vierkernkomplexe der Art  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2]_2$ .



Die Umsetzung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{ZnBr}_2$  führt zu einem Ligandenaustausch der am Rheniumatom gebundenen Halogenatome. Der Austausch der Halogenatome ist abhängig von der Reaktionsdauer und der zugesetzten Menge an Zinkhalogenid. Der Reaktionsverlauf kann massenspektrometrisch verfolgt werden. Im Massenspektrum sind verschiedene Spezies beobachtbar, die auf einen nicht vollständigen Ligandenaustausch hindeuten. Auch eine Strukturuntersuchung an Kristallen, die aus dieser Umsetzung erhalten wurden, deutet auf einen nicht vollständigen Halogenaustausch hin. Dies zeigt ein Vergleich der Re–Br–Abstände mit den Abständen im Komplex  $\text{ReNBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  (Kapitel 3.1.1.2).

$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{Re}\equiv\text{NZnBr}_2]_2$  wurde aus diesem Grund aus den Verbindungen  $\text{ReNBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  und  $\text{ZnBr}_2$  synthetisiert. Die bei der Diskussion der Kristallstruktur verwendeten Daten beruhen auf der Messung dieses Produktes.

Bei der Umsetzung mit Zinkiodid konnte kein analoger Vierkernkomplex isoliert werden. Es entsteht der Zweikernkomplex  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{ClIRe}\equiv\text{NZnI}_2\text{OPMe}_2\text{Ph}$ . Vermutlich bildet sich der Komplex durch Zersetzung des Vierkernkomplexes mit Luftsauerstoff. Die Koordination des Phosphanoxidliganden ist auf teilweise hinzugetretenen Luftsauerstoff während der

Kristallisation zurückzuführen. Hierfür spricht auch die Struktur der bei der Umsetzung von  $\text{ReNBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{ZnBr}_2$  in THF erhaltenen Verbindung  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{Re}\equiv\text{NZnBr}_2\text{OPMe}_2\text{Ph}$ . Bereits Spuren von Sauerstoff führen zur Bildung von wenigen Kristallen des Phosphanoxidkomplexes. Bei der Kristallisation bilden sich zunächst wenige Kristalle des Phosphanoxidkomplexes  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{Re}\equiv\text{NZnBr}_2\text{OPMe}_2\text{Ph}$ , erst dann kristallisiert auch der THF-Komplex  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{Re}\equiv\text{NZnBr}_2(\text{THF})$ .

Auch bei der Umsetzung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{ZnI}_2$  kann ein Ligandenaustausch beobachtet werden. Interessanterweise wird aber bei dieser Verbindung von den beiden ursprünglich am Rheniumatom gebundenen Chloratomen nur das zum Nitridoliganden *cis*-ständige durch einen Iod-Liganden substituiert. Wegen des *trans*-Effekts ist aber zu erwarten, daß der Ligand in *trans*-Stellung schneller ausgetauscht wird. Der Austausch in *cis*-Position kann darauf zurückgeführt werden, daß zunächst das  $\text{ZnI}_2$  an den Nitridoliganden koordiniert, was eine Abschwächung des *trans*-Effekts bewirkt. Das *cis*-ständige Halogenatom liegt dann durch die räumliche Nähe der Halogenatome für den Ligandenaustausch räumlich günstiger und kann deshalb bevorzugt ausgetauscht werden.

Eine weitere Erklärung ist, daß es während der Ligandenaustauschreaktionen zu einer vollständigen Neuordnung der Liganden kommt und der thermodynamisch stabilste Komplex gebildet wird. Die Koordination am Rheniumatom paßt sich der veränderten elektronischen Situation, die aus der Koordination des Zinkatoms an den Nitridostickstoff resultiert, an.

Die Synthese des Komplexes  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{I}_2\text{Re}\equiv\text{NZnI}_2]_2$  in Analogie zur Synthese des Bromokomplexes aus  $\text{ReNI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  und Zinkiodid, scheitert an der fehlenden Verfügbarkeit des Rheniumkomplexes  $\text{ReNI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ . Dieser Komplex kann aus dem Chlorokomplex weder durch Ligandenaustausch mit HI noch durch Umsetzung mit Tris(trimethylsilyl)-iodid dargestellt werden. Der Nitridoligand wird durch diese Reagenzien abgespalten. Bei der Umsetzung von  $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$  entsteht  $\text{ReNI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  in Form gelbgrüner Kristalle. Der Komplex ist jedoch nicht in präparativen Mengen zugänglich [15].

Bei den Umsetzungen von  $\text{ReNX}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Zinkhalogeniden in THF werden Zweikernkomplexe der Zusammensetzung  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2\text{THF}$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) isoliert. THF verhindert hierbei als koordinierendes Lösungsmittel die Bildung von Vierkernkomplexen. Bei den Umsetzungen in THF ist wie bei den Umsetzungen in Dichlormethan ein Ligandenaustausch der Halogenatome am Rheniumatom zu beobachten

(vgl. auch Kapitel 2.1.1). Derartige Ligandenaustauschreaktionen sind von  $\text{ReNCl}_4^-$  bekannt und können dort ESR-spektroskopisch verfolgt werden [16].

Die Reaktionen des Komplexes  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Cadmium- und Quecksilberhalogeniden führt nicht zur Bildung von heteronuklearen stickstoffverbrückten Mehrkernkomplexen. Die weicheren Cadmium- und Quecksilberverbindungen koordinieren bevorzugt die Phosphanliganden des Rheniumkomplexes. Es bilden sich Cadmium- bzw. Quecksilberphosphan Komplexe. Eine Koordination an das Stickstoffatom konnte nicht beobachtet werden. Die Rheniumkomplexe vervollständigen die oktaedrische Koordinationssphäre durch Bildung von homonuklearen Mehrkernkomplexen, welche nicht isoliert werden konnten.

Umsetzungen des Rheniumnitridokomplexes mit Metallhalogeniden der zweiten Hauptgruppe führen nicht zu heteronuklearen stickstoffverbrückten Mehrkernkomplexen. Die Metallhalogenide sind in organischen Lösungsmitteln nur schlecht löslich und zeigen keine Reaktion. Auch bei Verwendung von koordinierenden Lösungsmitteln kann keine Reaktion beobachtet werden.

### 2.1.1.1 Spektroskopische Untersuchungen an $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2]_2$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

In den IR-Spektren von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) findet man die  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen bei  $1099\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{X} = \text{Cl}$  und  $1093\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{X} = \text{Br}$ . Ein Vergleich mit der  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  [ $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ :  $1060\text{ cm}^{-1}$ ] zeigt, daß die Banden deutlich zu höheren Frequenzen verschoben sind. Dies ist zunächst unerwartet, sollte man doch durch eine Koordination an die  $\text{XZn}(\mu\text{-X})_2\text{ZnX}$ -Einheit eine Bindungsschwächung erwarten. Tatsächlich sind die  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindungen gegenüber denen in den Edukten leicht verlängert (Kapitel 2.1.1.2). Die Verschiebung der  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung nach höheren Frequenzen ist bereits seit längerem bekannt und ist auf eine Schwingungskopplung der  $\text{Re}\equiv\text{N}$ - mit der  $\text{Zn-N}$ -Valenzschwingung zurückzuführen, welche ihrerseits in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben wird [17]. Eine weitere Erklärung für eine derartige Verschiebung ist, daß in solchen Komplexen das freie Elektronenpaar am Stickstoff in einem schwach antibindenden Molekülorbital sitzt, das durch die Koordination an ein Lewis-acides Zentrum bindenden Charakter erhält [18].

In den FD- bzw. FAB-Massenspektren der Verbindungen  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2]_2$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) sind keine Molekülionenpeaks zu finden. Offensichtlich ist die Nitridobrücke leicht spaltbar. Die Peaks können Fragmenten der Rheniumkomplexe zugeordnet werden.

Beim Massenspektrum des Produkts aus der Umsetzung  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{ZnBr}_2$  kann ein unvollständiger Halogenaustausch anhand verschiedener Peaks beobachtet werden. Die Peaks hoher Intensität mit  $m/z$  650 und 512 sind  $[\text{ReNCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$  bzw.  $[\text{ReNCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$  zuzuordnen. Ein weiterer Peak hoher Intensität tritt bei  $m/z$  694 auf und ist  $[\text{ReNBr}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$  zuzuordnen. Das Massenspektrum ist so zu deuten, daß nur bei einem Teil der Substanz ein vollständiger Halogenaustausch stattgefunden hat. Die Peaks bei  $m/z$  637  $[\text{ReNBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$  und 547  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$  weisen nur sehr geringe Intensität auf. Es ist davon auszugehen, daß ein Großteil des Produkts die Zusammensetzung  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{ClBrRe}\equiv\text{NZnBr}_2]_2$  besitzt.

Die magnetische Messung von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{NZnCl}_2]_2$  im Temperaturbereich von 60 K bis 300 K ergibt ein diamagnetisches Verhalten mit einer Suszeptibilität von  $\chi_{\text{mol}} = -7,58 \cdot 10^{-5}$  emu/mol. Die beiden freien Valenzelektronen des fünfwertigen Rheniumatoms liegen somit wie im Eduktkomplex  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  gepaart vor.

### 2.1.1.2 Diskussion der Struktur von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2]_2$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

Die Komplexe  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2]_2$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  (**1**) und  $\text{X} = \text{Br}$  (**2**) kristallisieren triklin. **1** bildet solvatreie Kristalle, bei denen sich eine Formeleinheit in der Elementarzelle befindet (Tab. 15). **2** kristallisiert mit zwei Molekülen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Formeleinheit. Es befindet sich eine Formeleinheit in der Elementarzelle (Tab. 17 bzw. Tab. 19). Die Komplexe sind ansonsten analog aufgebaut und besitzen die Kristallsymmetrie  $C_1$ .

In den Vierkernkomplexen koordinieren zwei  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ -Einheiten über das terminale Stickstoffatom an die Zinkatome einer zentralen  $\text{XZn}(\mu\text{-X})_2\text{ZnX}$ -Einheit (Abb. 2). Durch die Koordination an die Zinkatome wird die Anordnung der Liganden am Rheniumkomplex nicht verändert. Das Rheniumatom ist verzerrt oktaedrisch umgeben, die Phosphanliganden sind meridional angeordnet, die Halogenatome nehmen *cis*-Stellung zueinander ein. Für die

Zinkatome ergibt sich durch die drei Halogenatome und den Nitridoliganden eine verzerrt tetraedrische Koordination.

Die Nitridobrücken sind mit einem Winkel von  $178,4(6)^\circ$  (**1**) und  $178,0(4)^\circ$  (**2**) linear aufgebaut und mit  $\text{Re-N} = 170(1)$  pm und  $\text{Zn-N} = 199(1)$  pm (**1**) bzw.  $\text{Re-N} = 167,2(7)$  pm und  $\text{Zn-N} = 201,1(7)$  pm (**2**) stark asymmetrisch. Die Re-N-Abstände sind gegenüber den entsprechenden Werten in den jeweiligen Eduktkomplexen  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  ( $166,0(8)$  pm [8]) und  $\text{ReNBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  ( $166,7(6)$  pm [19]) nur geringfügig verlängert. Sie liegen noch im Erwartungsbereich für Dreifachbindungen [2,3]. Die Abstände Zn-N stimmen gut mit der Summe der Kovalenzradien von 195 pm überein. Vergleichbare Bindungslängen findet man in den Komplexen  $\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2$  ( $\text{Zn-N} = 202,4(2)$  pm [20]) und  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$  ( $\text{Zn-N} = 199,7(7)$ - $203,0(6)$  pm [21]). Auffällig ist, daß der starke *trans*-Einfluß des Nitridoliganden, der bei den Edukten eine Abstandsdifferenz von 19 pm ( $\text{X} = \text{Cl}$  [8]) und 21 pm ( $\text{X} = \text{Br}$  [19]) bewirkt, durch die Koordination an das Zinkhalogenid stark abgeschwächt wird (vgl. Tab. 1).

Die beiden Halogenbrücken zwischen den Zinkatomen sind schwach asymmetrisch. Die Zn-X-Abstände betragen 231,8 pm und 236,6 pm bei **1** bzw. 245,0 pm und 248,1 pm bei **2**. In den Zinkhalogeniden  $\text{ZnCl}_2$  [22] und  $\text{ZnBr}_2$  [23], in denen eckenverknüpfte  $\text{ZnX}_4$ -Tetraeder vorliegen, werden ähnliche Abstände von  $\text{Zn-Cl} = 227$ - $234$  pm und  $\text{Zn-Br} = 243$  pm gefunden. Die Zn-X-Abstände zu den terminalen Halogenatomen in **1** und **2** sind mit  $\text{Zn-Cl}(3) = 218,6$  pm und  $\text{Zn-Br}(3) = 232,4$  pm (vgl. Tab. 2) erwartungsgemäß kürzer und sprechen für starke Bindungen, wie auch ein Vergleich mit den Abständen in  $[\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  ( $\text{Zn-Cl} = 227,3(1)$  pm) [20] und in Bis-(4,5-diisopropyl-methyl-2-imidazolyl)keton]-dibromozink ( $\text{Zn-Br} = 235,3(2)$  und  $237,1(2)$  pm) [24] zeigt.

Ein Vergleich der Bindungslängen der Verbindung **2**, die auf unterschiedlichen Wegen synthetisiert wurde, zeigt, daß bei der Umsetzung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{ZnBr}_2$  kein vollständiger Halogenaustausch vorliegt. Die Temperaturfaktoren lassen hingegen auf einen nahezu vollständigen Halogenaustausch schließen und weisen eindeutig auf Bromoliganden hin. Ein Vergleich der Bindungsabstände mit denen von  $\text{ReNBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  zeigt jedoch, daß die Bindungsabstände der Rhenium-Halogen-Bindungen mit  $\text{Br}_{\text{trans}} = 259,6(2)$  und  $\text{Br}_{\text{cis}} = 254,4(1)$  bei der Verbindung **2b** im Vergleich mit  $\text{ReNBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$   $\text{Br}_{\text{trans}} = 279,45(9)$  und  $\text{Br}_{\text{cis}} = 258,7(1)$  [19] kürzer sind. Dies ist auf einen unvollständigen Halogenaustausch zurückzuführen. Der Halogenaustausch läßt sich durch Vergleich der

Bindungslängen auf ca. 55 % Austausch in *trans*-Position und ca. 78 % Austausch in *cis*-Position zum Nitridoliganden abschätzen. Aus diesem Grund wurde die Verbindung ebenfalls aus  $\text{ReNBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  und  $\text{ZnBr}_2$  synthetisiert und erneut eine Röntgenstrukturanalyse des Produkts angefertigt. Die hieraus erhaltenen Daten sind in Tab. 1 unter **2a** zusammengefasst. Hier sind die Bindungslängen mit  $X_{\text{trans}} = 266,7(1)$  und  $X_{\text{cis}} = 257,7(1)$  im Bereich des Erwarteten. Der Diskussion der Struktur liegen die Daten von **2a** zugrunde.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2]_2$  (**1**)  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2]_2$  (**2a**), und in  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_{2-x}\text{Cl}_x\text{ReNZnBr}_2]_2$  (**2b**), Standardabweichungen in Klammern.

| Bindungslängen in pm |          |           |           |
|----------------------|----------|-----------|-----------|
|                      | <b>1</b> | <b>2a</b> | <b>2b</b> |
| Re(1) – N(1)         | 170(1)   | 167,2(7)  | 168,5(8)  |
| Re(1) – X(1)         | 250,8(3) | 266,7(1)  | 259,6(2)  |
| Re(1) – X(2)         | 242,6(3) | 257,7(1)  | 254,4(1)  |
| Re(1) – P(1)         | 247,4(3) | 247,6(2)  | 247,4(3)  |
| Re(1) – P(2)         | 243,4(4) | 243,9(2)  | 243,7(2)  |
| Re(1) – P(3)         | 247,9(3) | 248,8(2)  | 248,7(2)  |
| Zn(1) – N(1)         | 199(1)   | 201,1(7)  | 199,9(8)  |
| Zn(1) – X(3)         | 218,6(4) | 232,4(1)  | 231,5(2)  |
| Zn(1) – X(4)         | 231,8(3) | 248,1(1)  | 244,6(2)  |
| Zn(1) – X(4')        | 236,6(4) | 245,0(1)  | 241,9(2)  |

| Bindungswinkel in Grad |          |          |          |
|------------------------|----------|----------|----------|
| Re(1) – N(1) – Zn(1)   | 178,4(6) | 178,0(4) | 177,8(5) |
| Zn(1) – X(4) – Zn(1')  | 86,7(1)  | 85,24(5) | 85,29(6) |
| N(1) – Re(1) – X(2)    | 104,1(4) | 102,9(2) | 103,6(3) |
| N(1) – Re(1) – P(1)    | 93,0(3)  | 90,9(2)  | 90,8(3)  |
| N(1) – Re(1) – P(2)    | 104,1(4) | 93,0(2)  | 92,7(3)  |
| N(1) – Re(1) – P(3)    | 91,0(3)  | 93,2(2)  | 93,2(3)  |

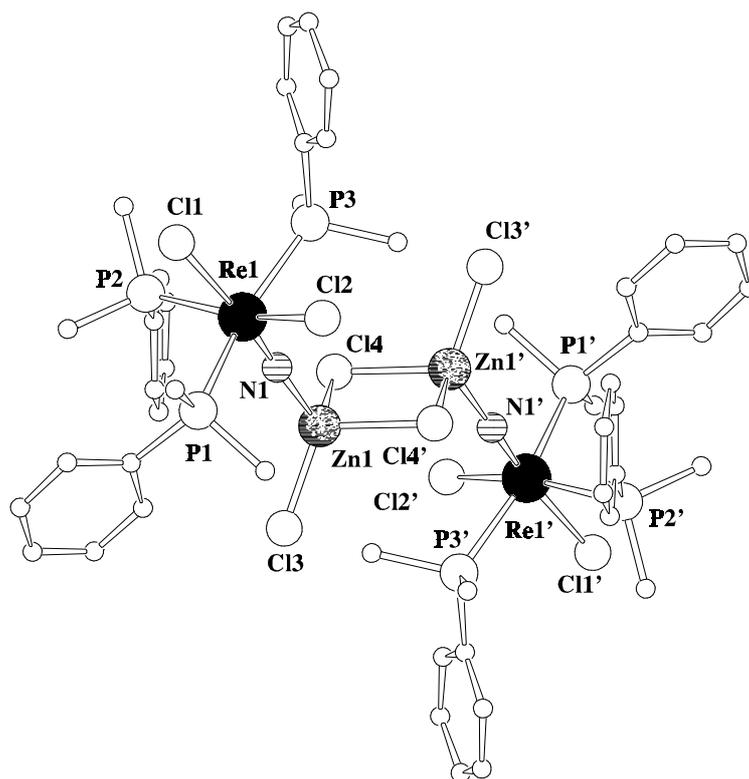
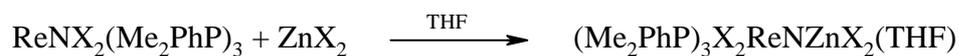


Abb. 2: Struktur des Vierkernkomplexes  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{NZnCl}_2]_2$

### 2.1.2 Umsetzungen von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit Zinkhalogeniden ( $\text{ZnX}_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bei Anwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittels bzw. bei Anwesenheit von Phosphanoxid.

Die Umsetzung von  $\text{ReNX}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit Zinkhalogeniden in THF führt zu Zweikernkomplexen der Art  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2(\text{THF})$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . Wie bei den Umsetzungen in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln kann auch hier ein Halogenaustausch beobachtet werden. In Abhängigkeit von der Art des Halogenids, von der Menge an zugesetztem Zinkhalogenid und von der Reaktionsdauer ist der Grad des Ligandenaustauschs unterschiedlich aber in keinem Fall vollständig. Dies kann durch massenspektrometrische Untersuchungen sowie durch Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden. Auch in diesen Beispielen ist der Ligandenaustausch am *cis*-ständigen Chloratom bevorzugt.

Die Koordination von Sauerstoff an Zink ist gegenüber der Koordination von Chlor bevorzugt. Aus diesem Grund bilden sich bei Anwesenheit von sauerstoffhaltigen Liganden wie THF bzw. Phosphanoxid keine  $\mu_2$ -Cl-verbrückten Vierkernkomplexe. Die freie Koordinationsstelle wird in diesen Fällen von den Sauerstoffatomen der Liganden besetzt. Es entstehen heteronukleare Zweikernkomplexe.



(mit X = Cl, Br, I)

### 2.1.2.1 Spektroskopische Untersuchungen an $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2(\text{THF})$ (mit X = Cl, Br, I) und $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2\text{OPMe}_2\text{Ph}$ (mit X = Br, I)

Bei den IR-Spektren der Zweikernkomplexe  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2\text{OPMe}_2\text{Ph}$  mit X = Br (**3**) und X = I (**4**) und  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2(\text{THF})$  mit X = Cl (**5**), X = Br (**6**) und X = I (**7**) liegen  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen zwischen  $1082\text{ cm}^{-1}$  und  $1097\text{ cm}^{-1}$  vor. Wie bei den Vierkernkomplexen zeigt auch hier ein Vergleich mit der Schwingungsfrequenz des terminalen Nitridoliganden ( $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ :  $1060\text{ cm}^{-1}$ ) eine Verschiebung zu höheren Frequenzen. Dies ist auf eine Schwingungskopplung der  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Schwingung mit der  $\text{Zn}-\text{N}$ -Schwingung zurückzuführen [17].

Die Massenspektren zeigen keine Molekülionenpeaks, was auf die leichte Spaltbarkeit der Nitridobrücke hinweist.

Das FD-Spektrum von  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{I}_{2-x}\text{Cl}_x\text{Re}\equiv\text{NZnI}_2(\text{THF})$  belegt den unvollständigen Halogenaustausch. Der intensivste Peak ( $m/z$  731) ist  $[\text{ReNI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$  zuzuordnen, was dafür spricht, daß bei einem großen Überschuß an Halogen ein Halogenaustausch der beiden Chloroliganden möglich ist. Ein Massepeak bei  $m/z$  639 ist  $[\text{ReNClI}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$  zuzuordnen, seine Intensität beträgt 61 %. Der Massepeak bei  $m/z$  549 ist nur von geringer Intensität. Er entspricht dem Fragment  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ .

Die Elementaranalyse des Komplexes spricht für ein Verhältnis Iod zu Chlor von ca. 1:1.

### 2.1.2.2 Diskussion der Strukturen von $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{N}(\text{ZnX}_2)(\text{THF})$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{N}(\text{ZnX}_2)\text{OPMe}_2\text{Ph}$ (mit $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ )

Die Zweikernkomplexe  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{N}(\text{ZnX}_2)\text{OPMe}_2\text{Ph}$  mit  $\text{X} = \text{Br}$  (**3**) (Tab. 27) und  $\text{X} = \text{I}$  (**4**) (Tab. 21) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$ . Sie weisen einen Aufbau auf, wie die in THF dargestellten Komplexe  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{N}(\text{ZnX}_2)(\text{THF})$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  (**5**) (Tab. 23),  $\text{X} = \text{Br}$  (**6**) (Tab. 25) und  $\text{X} = \text{I}$  (**7**) (Tab. 29). Die Komplexe  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{N}(\text{ZnX}_2)(\text{THF})$  kristallisieren mit einem zusätzlichen, nicht koordinierten THF-Molekül pro Formeleinheit in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ .

In den Zweikernkomplexen koordiniert ein Rheniumnitridokomplex über das terminale Stickstoffatom an das Zinkhalogenid. Die freie Koordinationsstelle am Zink wird von einem Phosphanoxid- bzw. einem THF-Molekül besetzt (Abb. 3, Abb. 4). So ergibt sich die von Zink bevorzugte tetraedrische Umgebung. Die Zink-Halogen-Abstände sind etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien nach Pauling [25], was für starke Bindungen spricht. Dies zeigt auch ein Vergleich mit den Abständen  $\text{Zn}-\text{Cl} = 227,3(1)$  pm im  $\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2$  [20],  $\text{Zn}-\text{I} = 256(5)$  und  $258(5)$  im (Pyridin-N-oxid)diiodozink [26]. Die Anordnung der Liganden am Re-Atom entspricht der der Edukte. Allerdings ist auch in den Zweikernkomplexen der *trans*-Einfluß durch die Koordination des Nitridoliganden an das Zinkatom stark abgeschwächt.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in

(Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>Re≡NZnBr<sub>2</sub>OPMe<sub>2</sub>Ph (**3**) und in (Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>ClIRe≡NZnI<sub>2</sub>OPMe<sub>2</sub>Ph (**4**),

Standardabweichungen in Klammern.

| Bindungslängen in pm |          |          |
|----------------------|----------|----------|
|                      | <b>3</b> | <b>4</b> |
| Re(1) – N(1)         | 170(1)   | 167,9(7) |
| Re(1) – X(1)         | 269,5(2) | 257,6(2) |
| Re(1) – X(2)         | 261,2(2) | 278,6(1) |
| Re(1) – P(1)         | 247,1(4) | 247,1(3) |
| Re(1) – P(2)         | 244,0(4) | 243,6(2) |
| Re(1) – P(3)         | 247,2(4) | 247,3(2) |
| Zn(1) – N(1)         | 203(1)   | 204,9(7) |
| Zn(1) – X(3)         | 236,4(3) | 252,2(2) |
| Zn(1) – X(4)         | 236,1(3) | 255,7(1) |
| Zn(1) – O(1)         | 197(1)   | 196,3(7) |

| Bindungswinkel in Grad |          |          |
|------------------------|----------|----------|
| Re(1) – N(1) – Zn(1)   | 171,7(7) | 171,5(4) |
| N(1) – Re(1) – X(1)    | 176,5(4) | 177,3(2) |
| N(1) – Re(1) – X(2)    | 94,3(4)  | 92,6(2)  |
| N(1) – Re(1) – P(1)    | 99,2(4)  | 95,0(2)  |
| N(1) – Re(1) – P(2)    | 88,3(4)  | 89,2(2)  |
| N(1) – Re(1) – P(3)    | 94,5(4)  | 99,0(2)  |

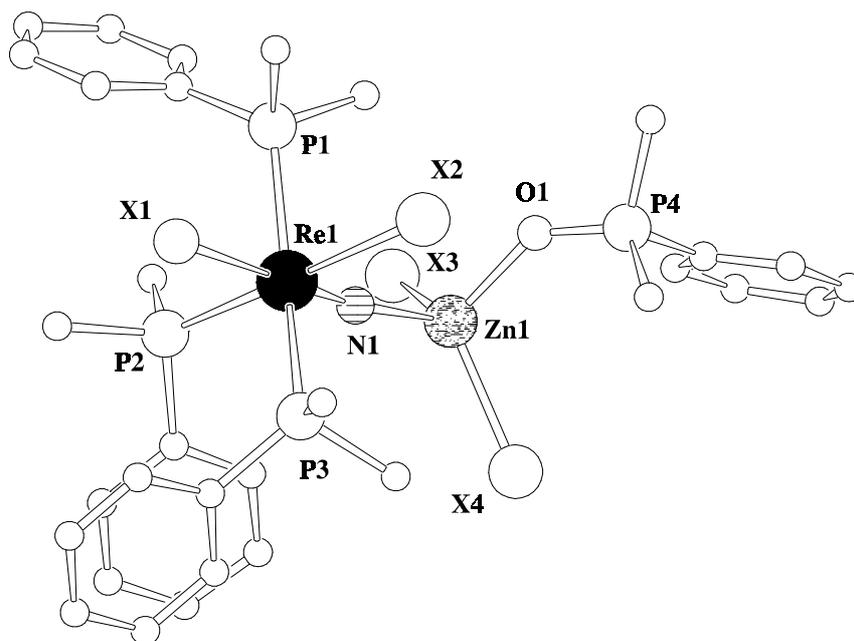


Abb. 3: Struktur der Zweikernkomplexe  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{NZnX}_2\text{OPMe}_2\text{Ph}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ )

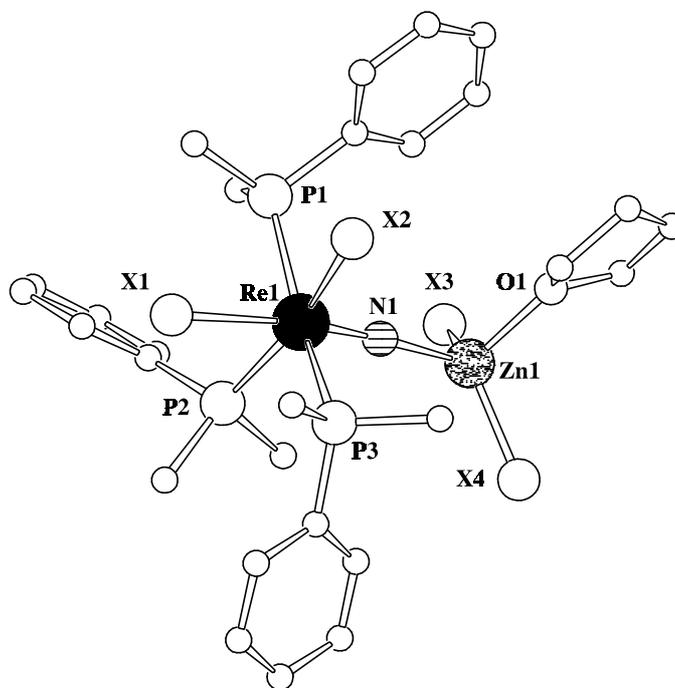
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2(\text{THF})$  (**5**),  
 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2(\text{THF})$  (**6**) und  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{ClIReNZnI}_2(\text{THF})$  (**7**),

Standardabweichungen in Klammern.

|              | Bindungslängen in pm |          |          |
|--------------|----------------------|----------|----------|
|              | <b>5</b>             | <b>6</b> | <b>7</b> |
| Re(1) – N(1) | 167,7(4)             | 168,5(5) | 168,3(8) |
| Re(1) – X(1) | 251,7(1)             | 267,3(1) | 251,7(3) |
| Re(1) – X(2) | 243,6(1)             | 258,4(1) | 278,7(4) |
| Re(1) – P(1) | 247,4(1)             | 247,7(2) | 244,3(3) |
| Re(1) – P(2) | 243,1(1)             | 244,2(2) | 247,7(3) |
| Re(1) – P(3) | 246,7(1)             | 248,7(3) | 248,4(3) |
| Zn(1) – N(1) | 202,1(4)             | 201,6(7) | 201,2(8) |
| Zn(1) – X(3) | 220,8(2)             | 234,7(2) | 243,8(2) |
| Zn(1) – X(4) | 219,9(2)             | 233,2(2) | 249,1(2) |
| Zn(1) – O(1) | 203,0(4)             | 201,9(6) | 204,0(8) |

## Bindungswinkel in Grad

|                      |          |          |          |
|----------------------|----------|----------|----------|
| Re(1) – N(1) – Zn(1) | 175,2(2) | 175,3(4) | 174,7(4) |
| N(1) – Re(1) – X(1)  | 170,5(1) | 171,4(2) | 170,8(2) |
| N(1) – Re(1) – X(2)  | 102,5(1) | 101,7(2) | 99,6(3)  |
| N(1) – Re(1) – P(1)  | 94,9(1)  | 94,8(2)  | 90,5(2)  |
| N(1) – Re(1) – P(2)  | 90,2(1)  | 90,0(2)  | 95,5(3)  |
| N(1) – Re(1) – P(3)  | 94,0(1)  | 93,8(2)  | 93,6(3)  |

Abb. 4: Struktur der Zweikernkomplexe  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{ReNZnX}_2(\text{THF})$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

### 2.1.3 Überblick über die Rhenium-Zink-Stickstoffverbindungen

Tabelle 4: Vergleich von Bindungsabständen und IR-Schwingungsfrequenzen der Rhenium-Zink-Verbindungen.

|   | Re≡N<br>[pm] | Re-X <sub>trans</sub><br>[pm] | Re-X <sub>cis</sub><br>[pm] | Zn-N<br>[pm] | Re-N-Zn<br>[°] | IR $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$<br>[cm <sup>-1</sup> ] |
|---|--------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------|----------------|--|
| ReNCl <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> | 166,0(8)     | 266,3(2)                      | 244,2(2)                    |              |                | 1060   |
| <b>1</b>  | 170(1)       | 250,8(3)                      | 242,6(3)                    | 199(1)       | 178,4(6)       | 1098   |
| <b>2b</b>   | 168,5(8)     | 259,6(2)                      | 254,4(1)                    | 199,9(8)     | 177,8(5)       | 1093   |
| <b>3</b>  | 170(1)       | 269,5(2)                      | 261,2(2)                    | 203(1)       | 171,7(7)       | 1084   |
| <b>4</b>  | 167,9(7)     | 257,6(1)                      | 278,6(1)                    | 204,9(7)     | 171,5(4)       | 1082   |
| <b>5</b>  | 167,7(4)     | 251,7(1)                      | 243,6(1)                    | 202,1(4)     | 175,2(2)       | 1097   |
| <b>6</b>  | 168,5(5)     | 267,3(1)                      | 258,4(1)                    | 201,6(7)     | 175,3(4)       | 1091   |
| <b>7</b>  | 168,3(8)     | 251,7(3)                      | 278,7(4)                    | 201,2(8)     | 174,7(4)       | 1092   |

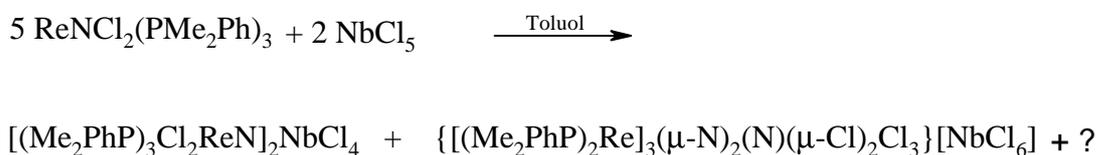
Tabelle 4 zeigt einen Überblick über die in dieser Arbeit beschriebenen stickstoffverbrückten Rhenium-Zink-Verbindungen. Allen Komplexen gemeinsam ist, daß der ausgeprägte *trans*-Einfluß des Nitridoliganden durch die Koordination an ein Lewis-acides Zentrum stark abgeschwächt wird. Der in den Eduktkomplexen stark ausgeprägte *trans*-Einfluß, der bei gleichen Liganden gut an der Bindungslängendifferenz zwischen *cis*- und *trans*-ständigem Liganden abgeschätzt werden kann, beträgt in den unkoordinierten Komplexen 19 pm (X = Cl [8]) bzw. 21 pm (X = Br [19]). Bei Koordination an die Lewis-Säure wird diese Differenz stark verkleinert und beträgt nur noch wenige pm. Bei allen Re–N–Zn-verbrückten Komplexen ist die Re–N–Zn-Brücke nahezu linear. Die Schwingungsfrequenzen der Nitridoschwingung sind aufgrund der Schwingungskopplung nach höheren Wellenzahlen verschoben [17].

Die Re–N–Zn-Winkel hängen offensichtlich nur von der Art der Liganden am Zinkatom ab und verändern sich durch den Halogenaustausch nur wenig. Ähnliches ist bei den Zn–N-Abständen zu beobachten. Auch sie werden von der Art des zusätzlichen Liganden am Zinkatom beeinflusst.

Der Re–N–Zn-Winkel wirkt sich auch auf die Frequenz der Re≡N-Valenzschwingung im IR-Spektrum aus. Je stärker der Winkel von der Linearität abweicht, desto schwächer ist die Verschiebung zu höheren Frequenzen. Der Re–N–Zn-Winkel sowie die Zn–N-Bindungslänge nehmen mit abnehmendem Akzeptorcharakter der Liganden ab.

## 2.2 Umsetzungen von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit $\text{NbCl}_5$

Bei der Umsetzung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{NbCl}_5$  in Toluol entsteht nicht wie bei der Umsetzung mit Tantalpentachlorid ein Komplex der Art  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNTaCl}_5$  [12]. Isoliert werden die Dreikernkomplexe  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$  und  $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}[\text{NbCl}_6]$ .



Zur Bildung des Komplexes  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$  wurde das eingesetzte Niobpentachlorid reduziert, es bildet sich ein linearer Dreikernkomplex. Solche Komplexe sind thermodynamisch begünstigt, sie treten bei vielen Reaktionen von Nitridokomplexen mit Lewis-Säuren auf [9,12,13,14,27]. Die Reduktion von Niobpentachlorid ist vermutlich an eine Oxidation des Phosphanliganden gekoppelt. Dies erklärt das gemeinsame Auftreten der beiden Dreikernkomplexe. Eine gezielte Synthese von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$  aus  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{NbCl}_4$  scheiterte an der schlechten Löslichkeit von  $\text{NbCl}_4$  in organischen Lösungsmitteln. Es konnte bei diesen Umsetzungen keine Reaktion beobachtet werden. Die Zugabe von Dimethylphenylphosphan zur Reaktionsmischung, um die Reduktion des Niobpentachlorids zu fördern, führt nicht zur Bildung von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$ .

Als zweites Produkt konnte der kationische Rheniumdreikernkomplex  $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}^+$  isoliert werden. Die Rheniumatome besetzen die Ecken eines Dreiecks. Der Komplex kristallisiert mit  $\text{NbCl}_6^-$  als Gegenion. Von jedem Rheniumnitridokomplex wird dabei ein Phosphanligand abgespalten. Die frei gewordenen Koordinationsstellen werden durch Nitridobrücken bzw. Chlorobrücken vervollständigt.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde aus Dichlormethan umkristallisiert, um die Kristallisation sauberer Verbindungen zu ermöglichen. Dabei ergab sich ein Dreikernkomplex der Zusammensetzung  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$ , der in geringer Ausbeute isoliert werden konnte.

Eine Trennung des Substanzgemisches ist nicht möglich, da die Löslichkeit der beiden Hauptprodukte in Toluol oder einem anderen unpolaren Lösungsmittel zu gering ist. Beide Komplexe entstehen nebeneinander und kristallisieren zeitgleich aus der Mutterlauge aus. Somit ist eine fraktionierte Kristallisation nicht möglich. Durch Umkristallisieren aus polareren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird nicht der gewünschte Trenneffekt erzielt. Die Verbindungen zersetzen sich dabei, isoliert werden die Zersetzungsprodukte.

Die Reduktion von  $\text{NbCl}_5$  ist vermutlich mit einer Oxidation der Phosphanliganden zu Dichlorphosphan gekoppelt. Deshalb wurde der Versuch unternommen, durch gezielte Oxidation von Phosphanliganden zu homometallischen Mehrkernkomplexen zu gelangen. Dazu wurde  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Hexachlorethan umgesetzt. Hexachlorethan setzt beim Erhitzen  $\text{Cl}_2$  frei, welches das Phosphan zu Dichlorphosphan oxidiert. Tatsächlich werden bei der Reaktion von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Hexachlorethan verbrückte Rheniumkomplexe gebildet. Es entsteht der Komplex  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$  (Kapitel 2.4). Dieser Komplex wird auch bei der Reaktion von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{GeCl}_4$  in der Siedehitze gebildet [11].

Um eine bessere Charakterisierung des entstandenen Dreikernkomplexes  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$  zu ermöglichen, wurde  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{ReCl}_4(\text{NCCH}_2\text{CH}_3)_2$  umgesetzt. Derartige Umsetzungen sind mit Molybdänhalogeniden [9] bekannt. Der Rheniumdreikernkomplex  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$  ist auf diesem Weg in guten Ausbeuten zugänglich.

### 2.2.1 Analytik von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$

Da die Substanzen nicht rein erhalten werden konnten, wurden für analytische Untersuchungen an  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$  einzelne Kristalle ausgelesen. So konnte ein Massenspektrum, ein IR-Spektrum und eine magnetische Messung dieser Substanz angefertigt werden.

Die  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung ist gegenüber der im Eduktkomplex  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  ( $\nu(\text{Re}\equiv\text{N}): 1060 \text{ cm}^{-1}$ ) nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Dies ist auf eine Schwächung der Bindung durch die Koordination des Nitridostickstoffatoms an das  $\text{NbCl}_4$ -Fragment zurückzuführen.

Die im Massenspektrum auftretenden Peaks können Fragmenten des Komplexteils  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  zugeordnet werden und belegen die leichte Spaltbarkeit des Komplexes  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$ .

Um festzustellen, ob es sich bei dem aus der Reaktion erhaltenen Pulver um die selben Verbindungen wie bei den Einkristallen handelt, wurde ein Pulverdiffraktogramm angefertigt. Aus den Daten der Einkristallaufnahmen wurden Pulverdiffraktogramme simuliert. Der Vergleich der gemessenen mit den simulierten Pulverdiffraktogrammen zeigt, daß es sich bei dem Pulver entweder um eine oder mehrere bislang nicht charakterisierte Verbindungen handelt, oder die Verbindungen bei RT in einer anderen Kristallmodifikation vorliegen. Die Reflexe der bereits charakterisierten Verbindungen sind nur sehr schwach.

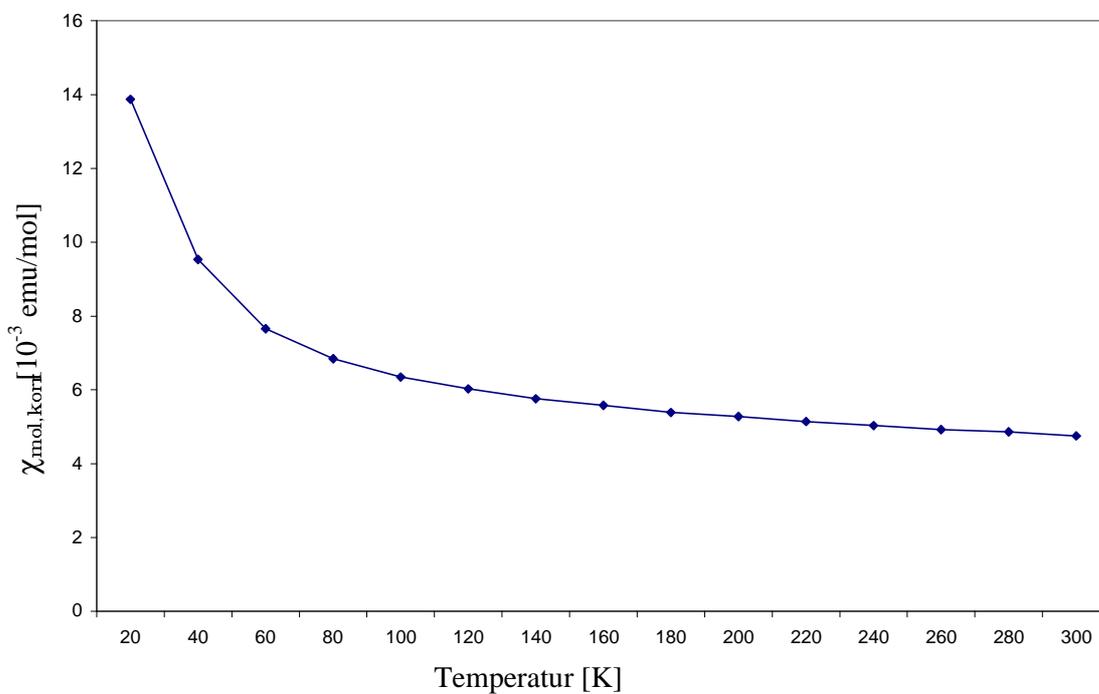
#### Magnetische Eigenschaften von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$

Die magnetische Messung von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$  wurde im Temperaturbereich von 20 - 300 K durchgeführt. Als Probenhalter diente eine Gelatine kapsel, deren diamagnetischer Anteil bei der Auswertung berücksichtigt wurde. Bei der Berechnung des magnetischen Moments wurde für den Komplexteil  $\text{NbCl}_4$  eine diamagnetische Korrektur nach Klemm [28] von  $-104 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$  berücksichtigt. Die Suszeptibilität von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  wurde experimentell bestimmt, sie beträgt  $-259 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$ . Es ergibt sich somit eine Gesamtkorrektur von  $-602 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$ . Die korrigierten Werte sind in Tabelle 5 angegeben.

Die Verbindung zeigt paramagnetisches Verhalten mit einem magnetischen Moment von  $\mu_{\text{exp}} = 3,380$  B.M. bei 300 K. Im Komplextteil  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  liegen die zwei Elektronen gepaart vor. Das Niobfragment  $\text{NbCl}_4$  besitzt die Oxidationsstufe (+IV), so daß ein paramagnetisches Verhalten entsprechend einem ungepaarten Elektron zu erwarten ist. Tatsächlich übersteigt  $\mu_{\text{exp}}$  den spin-only-Wert  $\mu_{\text{exp,s.o.}} = 1,732$  B.M. für ein ungepaartes Elektron. Der Wert von  $\mu_{\text{exp}} = 3,380$  B.M. deutet auf 2 ungepaarte Elektronen hin. Bei 20 K findet man den Wert von 1,489 B.M., dies stimmt gut mit dem Erwartungswert für ein ungepaartes Elektron überein. Man muß also davon ausgehen, daß bei höheren Temperaturen eine Wechselwirkung des Rheniumkomplextteils mit dem  $\text{NbCl}_4$ -Komplextteil über die Nitridobrücke auftritt. Dies erklärt auch das vom Curie-Weiss-Gesetz abweichende Verhalten der reziproken Molsuszeptibilität. Die Werte von  $1/\chi_{\text{mol,korr}}$  weichen unterhalb von 140 K (Abb. 7) von der zu erwartenden Geraden zu kleineren Werten hin ab. Verbindungen, die Rheniumnitridobrücken enthalten, zeigen häufig ein ungewöhnliches magnetisches Verhalten [11, 27].

Tabelle 5: Magnetische Messung von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$ 

| Temperatur [K] | $\chi_{\text{mol,korr}}$ [ $10^{-3}$ emu/mol] | $\mu_{\text{exp}}$ [B.M.] |
|----------------|---|---------------------------|
| 20             | 13,87   | 1,489                     |
| 40             | 9,535   | 1,747                     |
| 60             | 7,656   | 1,916                     |
| 80             | 6,847   | 2,093                     |
| 100            | 6,349   | 2,254                     |
| 120            | 6,026   | 2,405                     |
| 140            | 5,757   | 2,540                     |
| 160            | 5,579   | 2,673                     |
| 180            | 5,389   | 2,786                     |
| 200            | 5,279   | 2,906                     |
| 220            | 5,140   | 3,008                     |
| 240            | 5,030   | 3,108                     |
| 260            | 4,919   | 3,198                     |
| 280            | 4,865   | 3,301                     |
| 300            | 4,751   | 3,380                     |

Abb. 5: Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol,korr}}$  von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$  als Funktion der Temperatur.

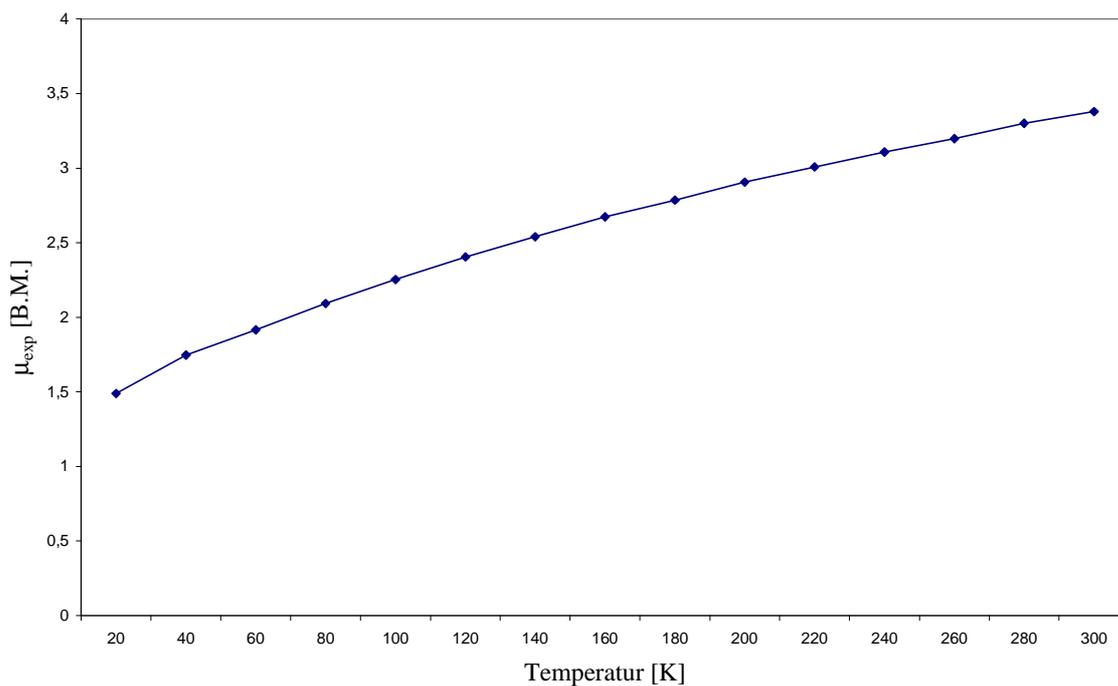


Abb. 6: Magnetisches Moment  $\mu_{\text{exp}}$  von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$  als Funktion der Temperatur.

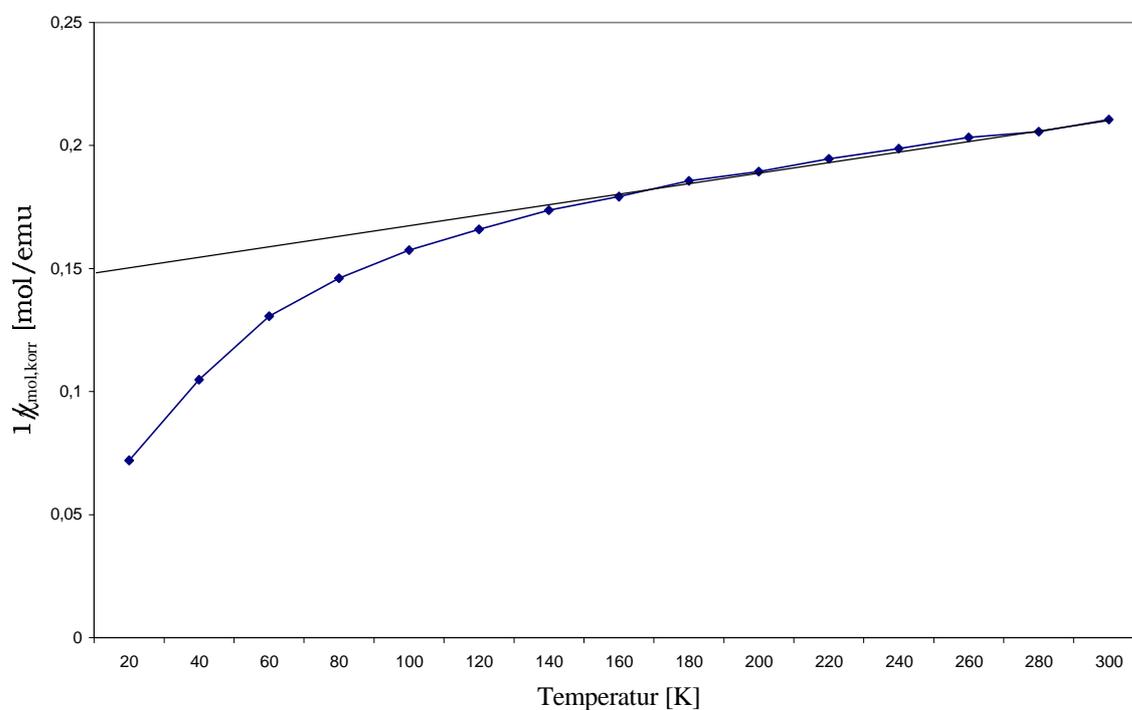


Abb. 7: Reziproke Molsuszeptibilität von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$  als Funktion der Temperatur.

### 2.2.2 Diskussion der Struktur von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$

Der Dreikernkomplex  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\bar{P}1$  mit 2 Molekülen Toluol pro Formeleinheit (Tab. 31). Es befindet sich eine Formeleinheit in der Elementarzelle.

In der Verbindung koordinieren zwei Rheniumnitridokomplexe über den terminalen Stickstoffliganden an eine zentrale  $\text{NbCl}_4$ -Einheit (Abb. 8). Die Anordnung der Liganden am Rheniumatom wird dadurch nicht verändert. Das Rheniumatom ist verzerrt oktaedrisch umgeben, die Phosphanliganden sind meridional angeordnet, die Halogenatome nehmen *cis*-Stellung zueinander ein. Die äquatorialen Liganden im Rheniumkomplextteil nehmen die energetisch günstigere gestaffelte Anordnung zu den Chloro-Liganden im  $\text{NbCl}_4$ -Fragment ein.

Die Nitridobrücken sind mit einem Winkel von  $175,2(2)^\circ$  nahezu linear aufgebaut. Sie sind mit  $\text{Re}-\text{N} = 172,2(4)$  pm und  $\text{Nb}-\text{N} = 216,0(4)$  pm stark asymmetrisch. Der  $\text{Re}-\text{N}$ -Abstand ist im Vergleich zum Abstand im Ausgangskomplex (166 pm) nur geringfügig verlängert. Er liegt im Erwartungsbereich für eine Dreifachbindung. Der Abstand  $\text{Nb}-\text{N}$  ist mit  $216,0(4)$  pm etwas länger als die Summe der Kovalenzradien von 209 pm [25], kann aber noch als kovalente Bindung angesehen werden. Ein Vergleich mit den Bindungslängen in  $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$  bei dem der  $\text{Nb}-\text{N}$  mit Bindungsabstand  $230,6(3)$  wesentlich länger ist, zeigt, daß es sich bei der vorliegenden  $\text{Nb}-\text{N}$ -Bindung um eine starke Bindung handelt [29]. Die Bindungslänge entspricht ungefähr der von Tetrakis(diphenylamido)niob(IV) mit  $202,9(3)$  pm [30]. Die Bindungslängen  $\text{Nb}-\text{Cl}$  sind mit  $236,1(2)$  pm und  $239,7(2)$  pm ebenfalls etwas länger als die Summe der Kovalenzradien, die bei 233 pm liegt. Auch der Vergleich mit den  $\text{Nb}-\text{Cl}$ -Bindungen in  $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$  zeigt, daß die Werte im Erwartungsbereich für eine  $\text{Nb}-\text{Cl}$ -Bindung liegen. Sie betragen  $230,6(1)$  pm bis  $231,5(1)$  pm [29].

Auffällig ist auch hier, daß der starke *trans*-Einfluß des Nitridoliganden durch die Koordination an das Niobatom stark abgeschwächt wird.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$ , Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen in pm

|               |          |               |          |
|---------------|----------|---------------|----------|
| Re(1) – N(1)  | 172,2(4) | Re(1) – P(3)  | 248,5(1) |
| Re(1) – Cl(1) | 248,8(1) | Nb(2) – N(1)  | 216,0(4) |
| Re(1) – Cl(2) | 243,5(1) | Nb(2) – Cl(3) | 239,7(2) |
| Re(1) – P(1)  | 249,8(1) | Nb(2) – Cl(4) | 236,1(2) |
| Re(1) – P(2)  | 244,7(1) |               |          |

Bindungswinkel in Grad

|                      |          |                      |         |
|----------------------|----------|----------------------|---------|
| Re(1) – N(1) – Nb(2) | 175,2(2) | N(1) – Re(1) – P(2)  | 93,8(1) |
| N(1) – Re(1) – Cl(1) | 171,9(1) | N(1) – Re(1) – P(3)  | 90,9(2) |
| N(1) – Re(1) – Cl(2) | 101,2(1) | N(1) – Nb(2) – Cl(3) | 87,7(1) |
| N(1) – Re(1) – P(1)  | 99,1(2)  | N(1) – Nb(2) – Cl(4) | 91,8(1) |

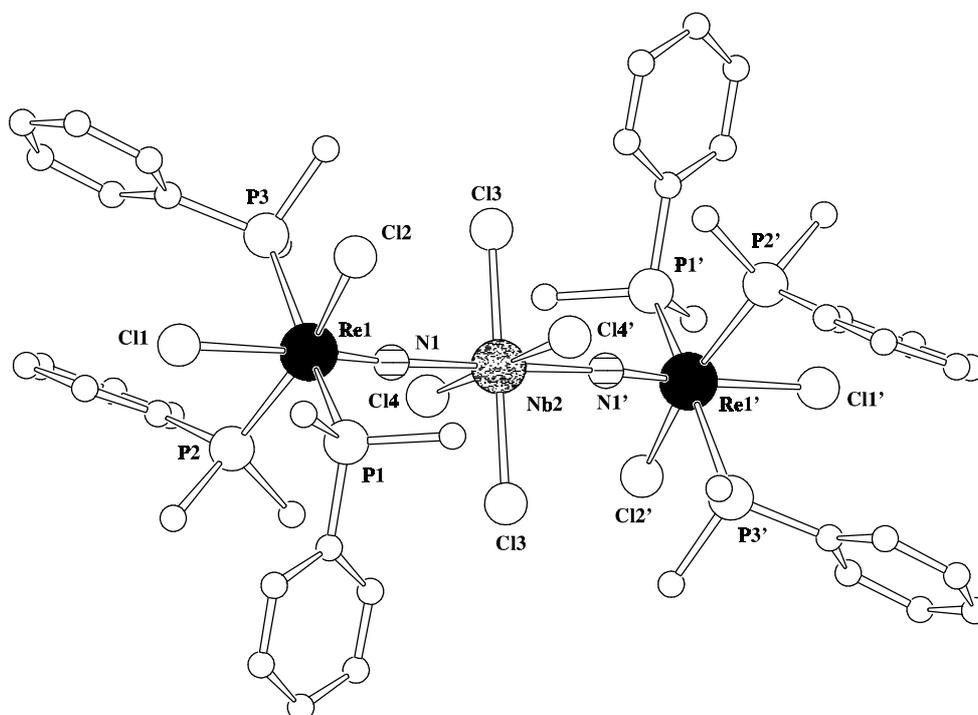


Abb. 8: Struktur des Dreikernkomplexes  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$

### 2.2.3 Diskussion der Struktur von $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}[\text{NbCl}_6]$ .

Das Komplexkation  $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}^+$  kristallisiert mit  $[\text{NbCl}_6]^-$  als Gegenion in der nichtzentrosymmetrischen, orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Tab. 33). Die Bestimmung der absoluten Struktur ist nicht möglich, da die Verbindung als racemischer Zwilling kristallisiert. Bei dem vermessenen Kristall konnte ein Zwillingsverhältnis von 0,5 verfeinert werden. Die Verbindung kristallisiert solvatrei mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Im Dreikernkomplex bilden die Rheniumatome die Ecken eines Dreiecks (Abb. 9). Sie werden über zwei Nitridobrücken und zwei  $\mu_2$ -Cl-Brücken verknüpft. Re(1) ist verzerrt oktaedrisch umgeben. Die durch die Abspaltung eines Phosphanliganden gebildete freie Koordinationsstelle besetzt eine Nitridobrücke zum terminalen Stickstoffatom von Re(2). Die zur Nitridobrücke *cis*-ständig angeordneten Atome Cl(1) und Cl(2) wirken  $\mu_2$ -verbrückend zu Re(3). Re(2) ist ebenfalls verzerrt oktaedrisch umgeben. Auch hier fehlt im Vergleich zum Eduktkomplex ein Phosphanligand. Die freie Koordinationsstelle wird durch eine Nitridobrücke zum terminalen Stickstoffatom von Re(3) vervollständigt. Re(3) ist ebenfalls verzerrt oktaedrisch umgeben. Die durch den fehlenden Phosphanliganden freigewordene Koordinationsstelle besetzt ein  $\mu_2$ -verbrückendes Chloratom. Re(3) besitzt nicht wie die anderen beiden Rheniumatome 2 Nitridoliganden. Die verzerrt oktaedrische Koordination ergibt sich aus 3 *facial* angeordneten Cl-Liganden, einem Nitridoliganden und zwei Phosphanliganden, die *cis*-ständig zum Nitridoliganden angeordnet sind.

Die Nitridobrücken sind mit  $157,3(5)^\circ$  und  $152,2(4)^\circ$  deutlich gewinkelt. Die beiden Nitridobrücken sind mit  $171,0(8)$  pm bzw.  $169,4(8)$  pm und  $207,2(8)$  pm bzw.  $206,9(9)$  pm stark asymmetrisch. Die kurzen Abstände sind gegenüber dem terminalen Nitridoliganden im Edukt nur unwesentlich verlängert, und liegen noch im Erwartungsbereich für eine Dreifachbindung. Der Abstand des terminalen Stickstoffliganden an Re(1) entspricht mit  $166,1(9)$  pm dem im Edukt. Die Chlorbrücken, die Cl(2) bildet, sind mit  $249,8(3)$  pm und  $257,1(3)$  pm leicht asymmetrisch. Die von Cl(1) gebildete Brücke ist mit  $272,1(2)$  pm und  $249,5(3)$  pm stark asymmetrisch, dies ist auf den starken *trans*-Einfluß des terminalen Nitridoliganden an Re(1) zurückzuführen. Die Stärke des *trans*-Einflusses läßt sich aus der Differenz zwischen *trans*- und *cis*-ständigem Chloratom abschätzen. Sie beträgt bei den Halogenliganden von Re(1) ca. 22 pm. Der *trans*-Einfluß der verbrückenden Nitridoliganden

ist stark abgeschwächt, die Differenz der Halogenatome die an Re(2) gebunden sind beträgt nur noch ca. 5 pm. Bei Re(3) kann diese Aussage nicht mehr gemacht werden, da die *cis*-ständigen Chloratome  $\mu_2$ -verbrückend wirken und somit keine vergleichbaren Bindungslängen haben.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in

$\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}[\text{NbCl}_6]$ , Standardabweichungen in Klammern.

| Bindungslängen in pm |          |                |          |
|----------------------|----------|----------------|----------|
| Re(1) – N(1)         | 166,1(9) | Re(3) – N(2)   | 169,4(8) |
| Re(1) – N(3)         | 207,2(8) | Re(3) – Cl(1)  | 249,5(3) |
| Re(1) – P(1)         | 241,7(3) | Re(3) – Cl(2)  | 257,1(3) |
| Re(1) – P(2)         | 244,9(3) | Re(3) – Cl(5)  | 243,9(3) |
| Re(1) – Cl(1)        | 272,1(2) | Re(3) – P(5)   | 240,8(3) |
| Re(1) – Cl(2)        | 249,8(3) | Re(3) – P(6)   | 241,3(3) |
| Re(2) – N(2)         | 206,9(9) | Nb(1) – Cl(6)  | 237,4(3) |
| Re(2) – N(3)         | 171,0(8) | Nb(1) – Cl(7)  | 232,5(3) |
| Re(2) – Cl(3)        | 242,2(3) | Nb(1) – Cl(8)  | 233,6(3) |
| Re(2) – Cl(4)        | 247,0(3) | Nb(1) – Cl(9)  | 236,4(3) |
| Re(2) – P(3)         | 244,0(3) | Nb(1) – Cl(10) | 234,0(3) |
| Re(2) – P(4)         | 248,9(3) | Nb(1) – Cl(11) | 234,2(3) |

| Bindungswinkel in Grad |          |                      |          |
|------------------------|----------|----------------------|----------|
| Re(1) – N(3) – Re(2)   | 157,3(5) | N(3) – Re(2) – Cl(3) | 99,8(3)  |
| Re(2) – N(2) – Re(3)   | 152,2(4) | N(2) – Re(2) – Cl(4) | 84,0(2)  |
| N(1) – Re(1) – N(3)    | 98,6(4)  | N(3) – Re(2) – Cl(4) | 168,4(3) |
| N(1) – Re(1) – Cl(1)   | 176,4(3) | N(2) – Re(2) – P(3)  | 94,5(2)  |
| N(3) – Re(1) – Cl(1)   | 79,0(2)  | N(3) – Re(2) – P(3)  | 92,5(3)  |
| N(1) – Re(1) – Cl(2)   | 106,5(3) | N(2) – Re(2) – P(4)  | 169,3(2) |
| N(3) – Re(1) – Cl(2)   | 87,3(2)  | N(3) – Re(2) – P(4)  | 99,7(3)  |
| N(1) – Re(1) – P(1)    | 96,3(3)  | N(2) – Re(3) – Cl(1) | 91,8(3)  |
| N(3) – Re(1) – P(1)    | 93,3(2)  | N(2) – Re(3) – Cl(2) | 85,8(3)  |
| N(1) – Re(1) – P(2)    | 89,3(3)  | N(2) – Re(3) – Cl(5) | 171,8(3) |
| N(3) – Re(1) – P(2)    | 169,1(2) | N(2) – Re(3) – P(5)  | 92,6(3)  |
| N(2) – Re(2) – N(3)    | 87,0(3)  | N(2) – Re(3) – P(6)  | 98,3(3)  |
| N(2) – Re(2) – Cl(3)   | 86,0(2)  |                      |          |

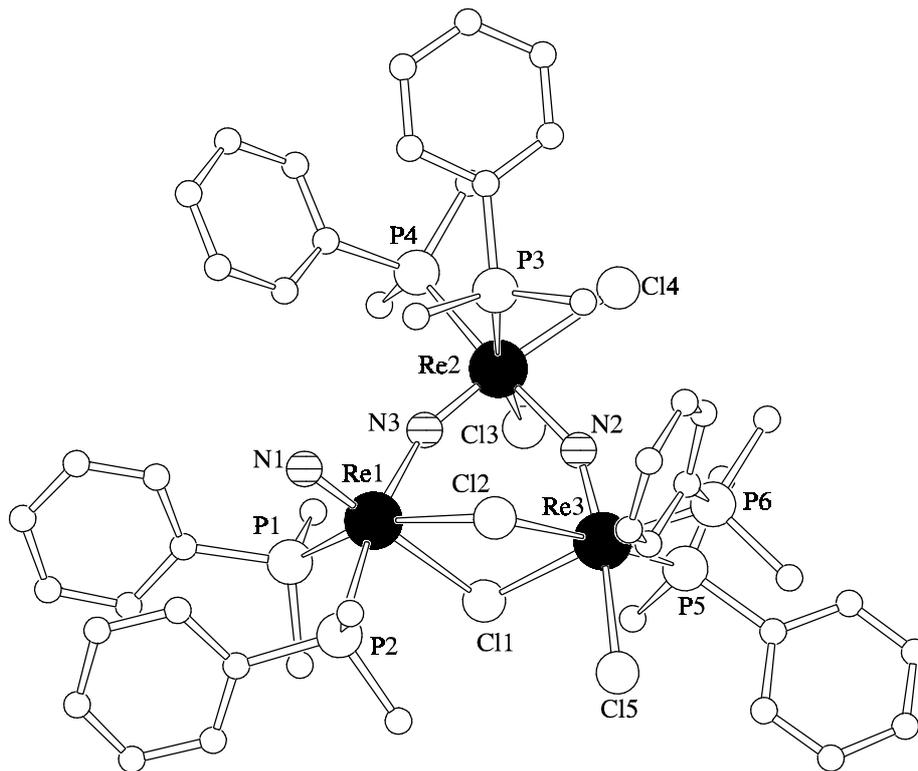


Abb. 9: Struktur des Dreikernkomplex  $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}[\text{NbCl}_6]$

#### 2.2.4 Analytik von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$

Für die Analytik wurde Pulver aus der Umsetzung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{ReCl}_4(\text{NCCH}_2\text{CH}_3)_2$  verwendet.

Im IR-Spektrum findet man die  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Schwingung bei  $1029\text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich zur  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung im Edukt ( $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ :  $1060\text{ cm}^{-1}$ ) ist sie zu niedrigeren Frequenzen verschoben, dies kann auf die Schwächung der  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindung durch die Koordination zurückgeführt werden.

Im Massenspektrum wird kein Moleküllionenpeak gefunden, dies weist auf die leichte Spaltbarkeit der Nitridobrücke hin. Alle nachgewiesenen Peaks sind einer Fragmentierung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  zuzuordnen.

## Magnetische Messung von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$

Es wurde eine magnetische Messung im Temperaturbereich 20 - 300 K durchgeführt. Als Probenhalter diente eine Gelatinekapsel, deren diamagnetischer Anteil bei der Auswertung berücksichtigt wurde. Bei der Berechnung des magnetischen Moments wurde für den Komplextteil  $\text{ReCl}_4$  eine diamagnetische Korrektur nach Klemm [28] von  $-104 \cdot 10^{-6}$  emu/mol berücksichtigt. Die Suszeptibilität von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  wurde experimentell bestimmt, sie beträgt  $-259 \cdot 10^{-6}$  emu/mol. Es ergibt sich somit eine Gesamtkorrektur von  $-602 \cdot 10^{-6}$  emu/mol. Die korrigierten Werte sind in Tabelle 8 angegeben. Die Verbindung zeigt paramagnetisches Verhalten mit einem magnetischen Moment von  $\mu_{\text{exp}} = 1,789$  B.M. bei 300 K. Das Edukt  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  ist diamagnetisch, dies weist auf Spinpaarung an den Rhenium(V)-Komplexzentren hin. Im Fragment  $\text{ReCl}_4$  liegt Rhenium in der Oxidationsstufe (+IV) vor. Da  $\mu_{\text{exp}}$  dem spin-only-Wert für ein ungepaartes Elektron entspricht, muß also davon ausgegangen werden, daß zwei der drei d-Elektronen von  $\text{Re(IV)}$  gepaart vorliegen. Dies läßt sich auf eine Wechselwirkung der unbesetzten d-Orbitale des Rheniumatoms mit den besetzten p-Orbitalen des Stickstoffatoms zurückführen. Den freien Elektronen stehen dann nur noch 2 Orbitale zur Verfügung, dies führt zur Spinpaarung am Rhenium. Ähnliches wird bei dem Komplex  $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$  [11] beobachtet. Die reziproke Molsuszeptibilität zeigt einen Verlauf, der dem Curie-Weiss'schen Gesetz entspricht.

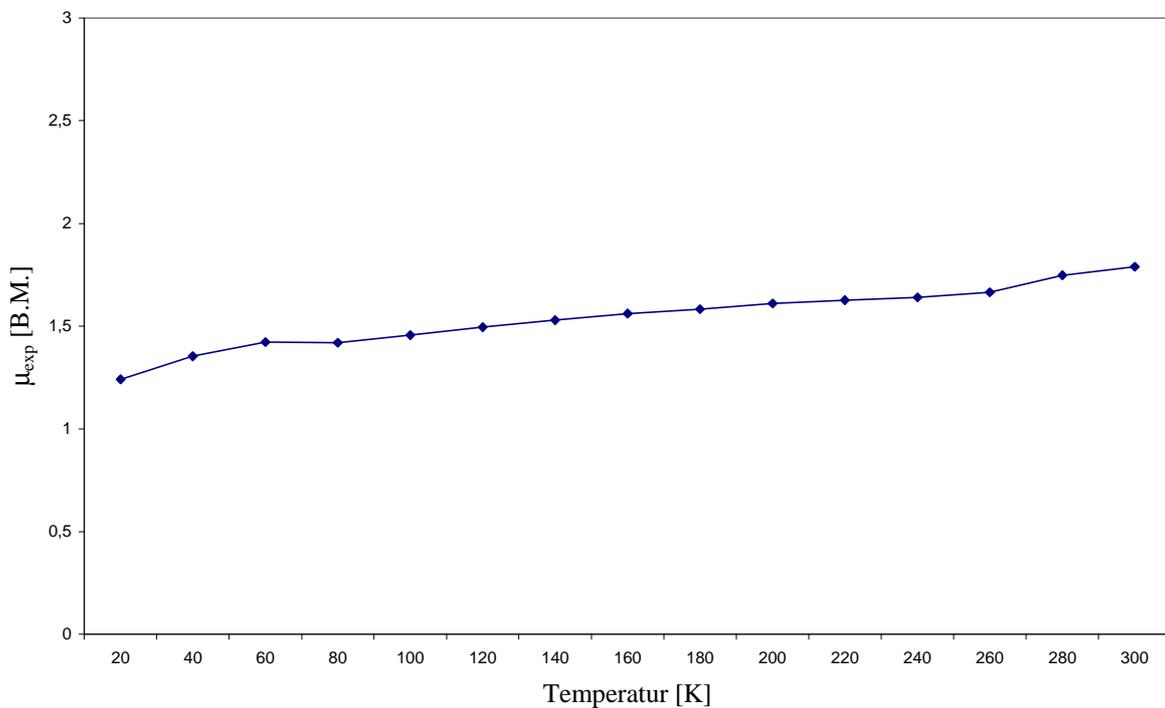
$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C}(T - \theta)$$

mit  $C = 18,83 \frac{\text{mol}}{\text{K} \cdot \text{cm}^3}$  und  $\theta = -1,64$  K.

Der Wert von  $\theta = -1,64$  K spricht für schwache Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Kationen.

Tabelle 8: Magnetische Messung von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$ 

| Temperatur [K] | $\chi_{\text{mol,korr}} [10^{-3} \text{ emu/mol}]$ | $\mu_{\text{exp}} [\text{B.M.}]$ |
|----------------|--|----------------------------------|
| 20             | 9,635  | 1,241                            |
| 40             | 5,727  | 1,354                            |
| 60             | 4,226  | 1,423                            |
| 80             | 3,144  | 1,419                            |
| 100            | 2,650  | 1,456                            |
| 120            | 2,327  | 1,495                            |
| 140            | 2,085  | 1,529                            |
| 160            | 1,903  | 1,561                            |
| 180            | 1,740  | 1,583                            |
| 200            | 1,621  | 1,610                            |
| 220            | 1,504  | 1,627                            |
| 240            | 1,404  | 1,641                            |
| 260            | 1,333  | 1,665                            |
| 280            | 1,365  | 1,748                            |
| 300            | 1,334  | 1,789                            |

Abb. 10: Magnetisches Moment  $\mu_{\text{exp}}$  von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$  als Funktion der Temperatur.

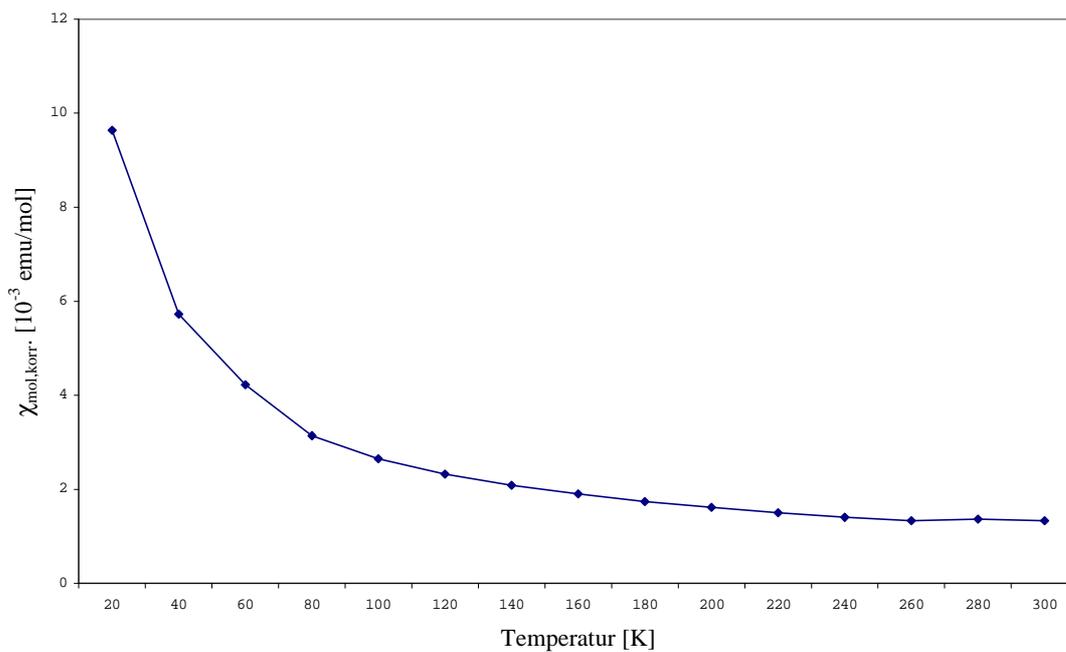


Abb. 11: Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol,korr}}$  von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$  als Funktion der Temperatur.

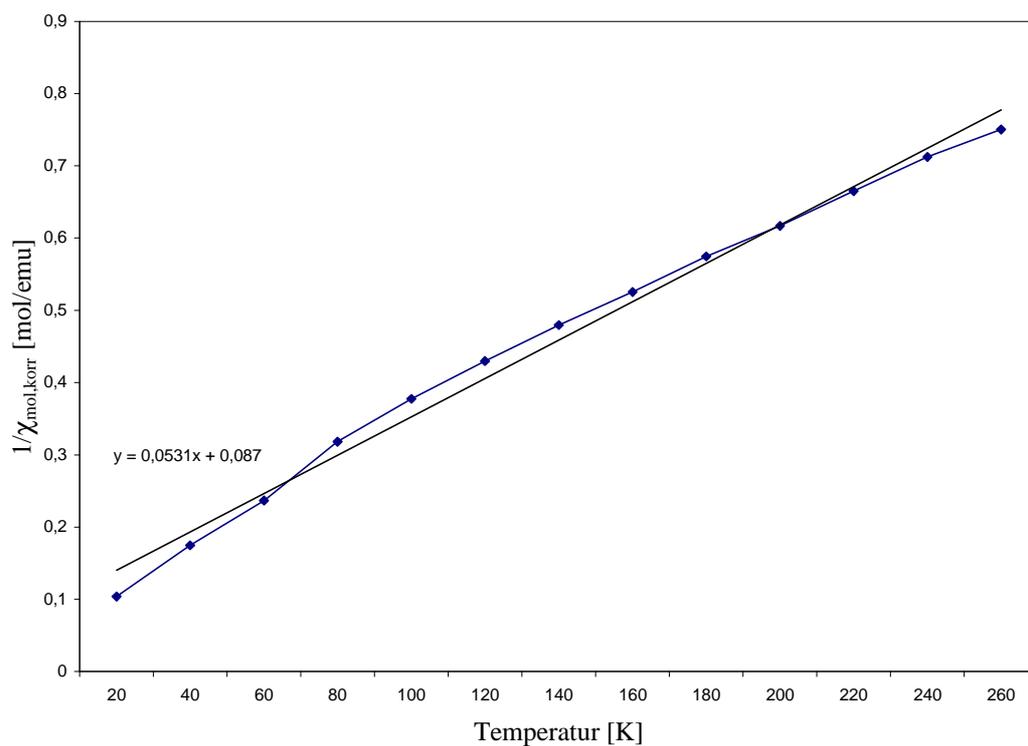


Abb. 12: Reziproke Molsuszeptibilität von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$  als Funktion der Temperatur.

### 2.2.5 Diskussion der Struktur von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$

Der Dreikernkomplex  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$  kristallisiert solvatfrei in der triklinen Raumgruppe  $\bar{P}1$  mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle (Tab. 35).

Die Struktur des Komplexes ist analog zur oben diskutierten Struktur von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$ .

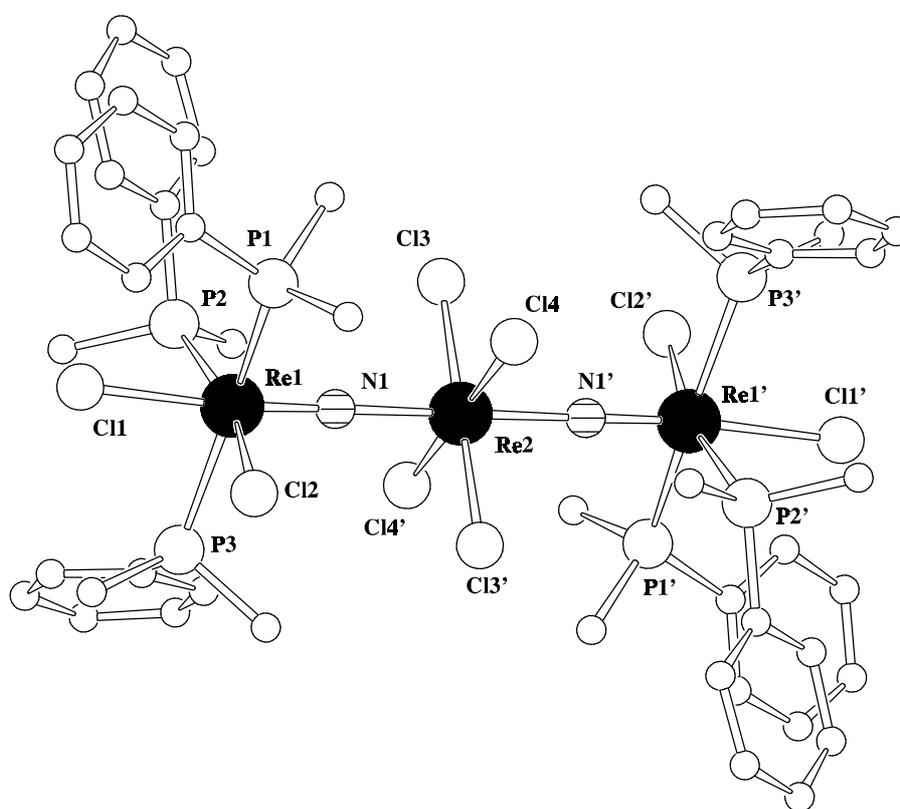
Die Nitridobrücke weicht mit  $178,2(9)^\circ$  nicht so stark von der Linearität ab wie im Niobkomplex mit  $172,2(4)^\circ$ . Die anderen Winkel und Abstände sind vergleichbar. Auch im vorliegenden Komplex ist die Nitridobrücke mit  $172(2)$  pm und  $206(1)$  pm stark asymmetrisch. Der kurze Abstand entspricht noch den Erwartungswerten für eine Dreifachbindung, der lange Abstand kann als Einfachbindung interpretiert werden und entspricht der Summe der Kovalenzradien von Stickstoff und Rhenium die  $206$  pm beträgt [25]. Der *trans*-Einfluß der Nitridoliganden ist stark abgeschwächt, die Differenz zwischen den Bindungen zum *cis*- und *trans*-ständigen Halogenatom beträgt nur  $5$  pm. Daß auch die Phosphanliganden einen merklichen *trans*-Einfluß ausüben, zeigt ein Vergleich der Re–Cl–Abstände. Die Re–Cl–Abstände der  $\text{ReCl}_4$ -Einheit sind mit  $231,8(5)$  pm und  $233,5(5)$  pm um ca.  $10$  pm kürzer, als die im  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ -Fragment ( $\text{Re} - \text{Cl}(2) = 243,3(5)$  pm).

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$ , Standardabweichungen in Klammern.

| Bindungslängen in pm |          |               |          |
|----------------------|----------|---------------|----------|
| Re(1) – N(1)         | 172(1)   | Re(1) – P(3)  | 250,4(4) |
| Re(1) – Cl(1)        | 248,2(4) | Re(2) – N(1)  | 206(1)   |
| Re(1) – Cl(2)        | 243,3(5) | Re(2) – Cl(3) | 233,5(5) |
| Re(1) – P(1)         | 248,6(4) | Re(2) – Cl(4) | 231,8(5) |
| Re(1) – P(2)         | 243,6(5) |               |          |

## Bindungswinkel in Grad

|                      |          |                       |         |
|----------------------|----------|-----------------------|---------|
| Re(1) – N(1) – Re(2) | 178,2(9) | N(1) – Re(1) – P(3)   | 98,3(5) |
| N(1) – Re(1) – Cl(1) | 173,9(5) | N(1) – Re(2) – Cl(3)  | 88,4(4) |
| N(1) – Re(1) – Cl(2) | 99,9(5)  | N(1) – Re(2) – Cl(4)  | 88,8(4) |
| N(1) – Re(1) – P(1)  | 91,1(5)  | Cl(3) – Re(2) – Cl(4) | 89,9(2) |
| N(1) – Re(1) – P(2)  | 93,1(5)  |                       |         |

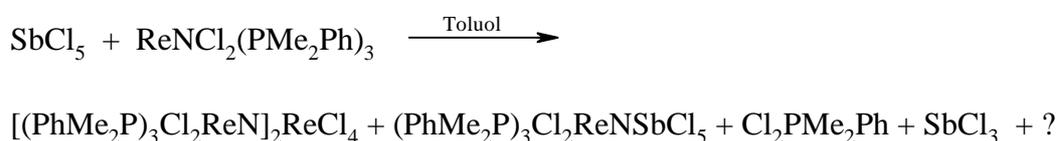
Abb. 13: Struktur von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$

### 2.3 Umsetzungen von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit $\text{SbCl}_5$

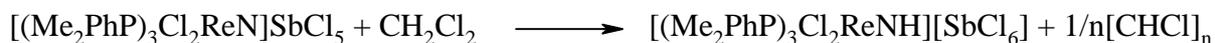
Bei der Umsetzung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{SbCl}_5$  in Toluol lassen sich keine nitridoverbrückten heteronuklearen Mehrkernkomplexe isolieren. Bei der Reaktion entsteht zunächst vermutlich der Zweikernkomplex  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNSbCl}_5$ . Das Problem bei dieser Reaktion liegt darin, daß sich  $\text{SbCl}_5$  nach der Gleichung



zersetzt [31]. Dies führt zu Redoxprozessen, die die Ligandensphäre am Rheniumatom zerstören. Es entsteht ein Produktgemisch, das nur schwer zu charakterisieren ist. Isoliert wird der Dreikernkomplex  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$ , mit zwei Molekülen  $\text{SbCl}_3$  pro Formeleinheit. Es lassen sich Kristalle mit und ohne Lösungsmittel isolieren. Eine Reinigung des Produktgemisches ist nicht möglich, da die Löslichkeit in Toluol bzw. anderen unpolaren Lösungsmitteln zu gering ist.



Versucht man, das Gemisch aus Dichlormethan umzukristallisieren, so erhält man den Imidokomplex  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$ . Da das erhaltene Pulver durch mehrfaches Waschen mit n-Hexan gereinigt und am Hochvakuum getrocknet wurde, kann davon ausgegangen werden, daß kein  $\text{SbCl}_5$  mehr enthalten ist. Also muß im Reaktionsgemisch eine Verbindung vorliegen, die Sb(V) enthält. Dies deutet darauf hin, daß zunächst der Komplex  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNSbCl}_5$  entsteht. Wird diese Verbindung durch Dichlormethan zersetzt entsteht der Imidokomplex  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$ .



Die Darstellung und Isolierung von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$  durch Umsetzung des Rheniumkomplexes mit  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  war bisher nicht möglich, da  $\text{SbCl}_5$  bereits mit dem Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  reagiert und ölige Rückstände bildet.

Eine Umsetzung der Reaktanden in  $\text{CCl}_4$  führt ebenfalls nicht zu charakterisierbaren Produkten. Das entstehende Produkt ist in  $\text{CCl}_4$  unlöslich. Eine gezielte Kristallisation ist somit nicht möglich. Umkristallisieren aus polarerer Lösungsmitteln ist aus den oben genannten Gründen nicht möglich. Auch durch Absenken der Reaktionsgeschwindigkeit, analog zur Reaktion in Toluol konnten bisher keine Einkristalle erhalten werden.

Um ein genaues Studium des Verlaufs solcher Reaktionen zu ermöglichen, wurde die analoge Reaktion mit  $\text{PCl}_5$  durchgeführt. Die Reaktion verläuft langsamer, da  $\text{PCl}_5$  weniger reaktiv ist. Bei der Reaktion färbt sich die Lösung zunächst blaugrün. Nach wenigen Stunden bildet sich eine orangerote Lösung. Die Orangerotfärbung der Lösung deutet darauf hin, daß sich auch hier Mehrkernkomplexe bilden. Der Verlauf der Reaktion läßt vermuten, daß zunächst ein heteronuklearer Zweikernkomplex der Art  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}\text{PCl}_5$  gebildet wird, der sich anschließend unter Bildung von Mehrkernkomplexen zersetzt. Eine Charakterisierung dieses Gemisches ist bislang nicht gelungen.

Auch eine NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Reaktion ist wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung in aprotischen Lösungsmitteln nicht möglich.

### 2.3.1 Diskussion der Struktur von $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3 \cdot 4 \text{Toluol}$

$(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3 \cdot 4 \text{Toluol}$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$ . Es befinden sich 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 37).

Die Struktur der Verbindung ist analog zu der des oben beschriebenen Komplexes  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$ . Allerdings wird bei Anwesenheit von  $\text{SbCl}_3$  dieses ins Kristallgitter eingebaut (Tab. 38). Die Nitridbrücke ist mit einem Winkel von  $175,2(5)^\circ$  ebenfalls nahezu linear. Auch die anderen Bindungen unterscheiden sich nur unwesentlich vom Komplex ohne  $\text{SbCl}_3$ .

Der Einbau von  $\text{SbCl}_3$  in das Kristallgitter kann nicht auf Packungseffekte, sondern auf Wechselwirkung mit den Halogenatomen des Rheniumkomplexes zurückgeführt werden. Die Verbindung kristallisiert in verschiedenen Kristallsystemen mit und ohne Lösungsmittel. In der Kristallstruktur von  $\text{SbCl}_3$  [32] ergibt sich für das Antimonatom eine zweifach überkappte, trigonal prismatische Umgebung. Die Sb–Cl-Abstände liegen zwischen 234 pm und 373 pm und lassen sich anhand der verschiedenen Bindungslängen am besten als  $3 + 2 + 3$  Koordination beschreiben. In  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3$  kann kein analoges Polyeder zugeordnet werden. Die Sb–Cl-Abstände liegen zwischen 233,6(4) pm und 407,4(3) pm. Die drei kurzen Abstände  $\text{Sb}(1) - \text{Cl}(5) = 233,6(4) \text{ pm}$ ,  $\text{Sb}(1) - \text{Cl}(6) = 239,7(4) \text{ pm}$  und  $\text{Sb}(1) - \text{Cl}(7) = 234,5(4) \text{ pm}$  sowie die Winkel entsprechen den kovalenten Bindungen in  $\text{SbCl}_3$  [32]. Durch eine Wechselwirkung mit einem symmetrieverknüpften Antimonatom ist die Bindung  $\text{Sb}(1) - \text{Cl}(6)$  leicht verlängert. Die Anordnung der anderen Chloratome wird durch die Struktur des Rhenium-Dreikernkomplexes bestimmt.

Zwei Chloratome der zentralen  $\text{ReCl}_4$ -Einheit treten mit dem Antimonatom in Wechselwirkung, (vgl. Abb. 15 und Abb. 16), wobei die Abstände sehr unterschiedlich sind ( $\text{Sb}(1) - \text{Cl}(3)\#1 = 342,2(4) \text{ pm}$  (Symmetrieoperation #1  $1-X, -Y, 1-Z$ ) und  $\text{Sb}(1) - \text{Cl}(3) = 407,4(3) \text{ pm}$ ). Ebenfalls findet eine Wechselwirkung zwischen dem Chloratom, das an  $\text{Re}(1)$  *cis*-ständig zum Nitridoliganden steht und dem Antimonatom, statt. Der Abstand zwischen  $\text{Sb}(1)$  und  $\text{Cl}(2)$  beträgt 307,9(3) pm. Die Wechselwirkung des Antimonatoms mit  $\text{Cl}(2)$  bewirkt, daß die Bindung im Vergleich mit  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$  ohne eingebautes  $\text{SbCl}_3$  ca. 3 pm länger wird. Der *trans*-Einfluß, der beim Komplex  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$  eine Differenz der beiden Re–Cl-Bindungslängen von ca. 5 pm bewirkt, hat im Komplex mit  $\text{SbCl}_3$  ungefähr dieselben Auswirkungen, wie die Bindungsschwächung durch die Wechselwirkung mit dem  $\text{SbCl}_3$ . Die Bindungslängen sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Das Koordinationspolyeder, welches durch die 7 Chloratome gebildet wird, kann am ehesten mit einem verzerrten Oktaeder beschrieben werden, der an einer Seite offen ist. Die offene Seite wird von den zwei verbleibenden Cl-Atomen überkappt (siehe Abb. 14).

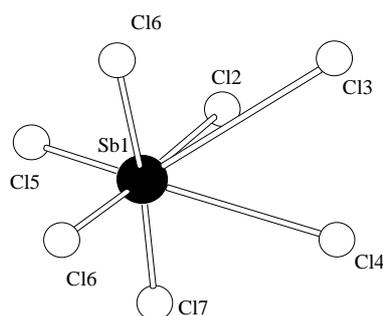


Abb. 14: Umgebung der Antimonatome

Die Verbindung  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3$  kristallisiert ohne Lösungsmittel triklin in der Raumgruppe  $\bar{P}1$  mit den Gitterkonstanten  $a = 977,33(7)$  pm,  $b = 1334,5(2)$  pm,  $c = 1428,6(2)$  pm und den Winkeln  $\alpha = 74,070(9)^\circ$ ,  $\beta = 70,452(9)^\circ$ ,  $\gamma = 83,323(7)^\circ$ . Die Struktur des Komplexes ist analog zu der oben diskutierten Struktur mit eingebautem Lösungsmittel. Die Qualität der Strukturbestimmung ist bei den Daten mit Lösungsmittel besser. Deshalb werden für die Diskussion der Struktur diese Daten verwendet.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3 \cdot 4 \text{Toluol}$ , Standardabweichungen in Klammern.

| Bindungslängen in pm |          |                 |          |
|----------------------|----------|-----------------|----------|
| Re(1) – N(1)         | 170,1(8) | Sb(1) – Cl(5)   | 233,6(4) |
| Re(1) – Cl(1)        | 246,2(2) | Sb(1) – Cl(6)   | 239,7(4) |
| Re(1) – Cl(2)        | 246,6(3) | Sb(1) – Cl(7)   | 234,5(4) |
| Re(1) – P(1)         | 251,2(3) | Sb(1) – Cl(2)   | 307,9(3) |
| Re(1) – P(2)         | 243,7(3) | Sb(1) – Cl(3)   | 407,4(3) |
| Re(1) – P(3)         | 249,1(3) | Sb(1) – Cl(4)#1 | 342,2(4) |
| Re(2) – N(1)         | 205,1(8) | Sb(1) – Cl(6)#2 | 383,4(4) |
| Re(2) – Cl(3)        | 234,0(3) |                 |          |
| Re(2) – Cl(4)        | 232,4(3) |                 |          |

## Bindungswinkel in Grad

|                       |          |                       |          |
|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| Re(1) – N(1) – Re(2)  | 175,2(5) | Cl(5) – Sb(1) – Cl(6) | 93,7(2)  |
| N(1) – Re(1) – Cl(1)  | 177,0(3) | Cl(5) – Sb(1) – Cl(7) | 93,5(2)  |
| N(1) – Re(1) – Cl(2)  | 94,9(3)  | Cl(6) – Sb(1) – Cl(7) | 89,4(2)  |
| N(1) – Re(1) – P(1)   | 97,6(3)  | Cl(5) – Sb(1) – Cl(2) | 77,8(1)  |
| N(1) – Re(1) – P(2)   | 94,2(3)  | Cl(5) – Sb(1) – Cl(3) | 133,5(1) |
| N(1) – Re(1) – P(3)   | 95,7(3)  | Cl(5) – Sb(1) –       | 150,9(1) |
|                       |          | Cl(4)#1               |          |
| N(1) – Re(2) – Cl(3)  | 90,6(3)  | Cl(5) – Sb(1) –       | 104,1(1) |
|                       |          | Cl(6)#2               |          |
| N(1) – Re(2) – Cl(4)  | 89,2(3)  | Cl(3) – Sb(1) –       | 51,0(7)  |
|                       |          | Cl(4)#1               |          |
| Cl(3) – Re(2) – Cl(4) | 90,7(1)  |                       |          |

Symmetrieoperationen: #1 1-X, -Y, 1-Z  
#2 -X, -Y, 1-Z

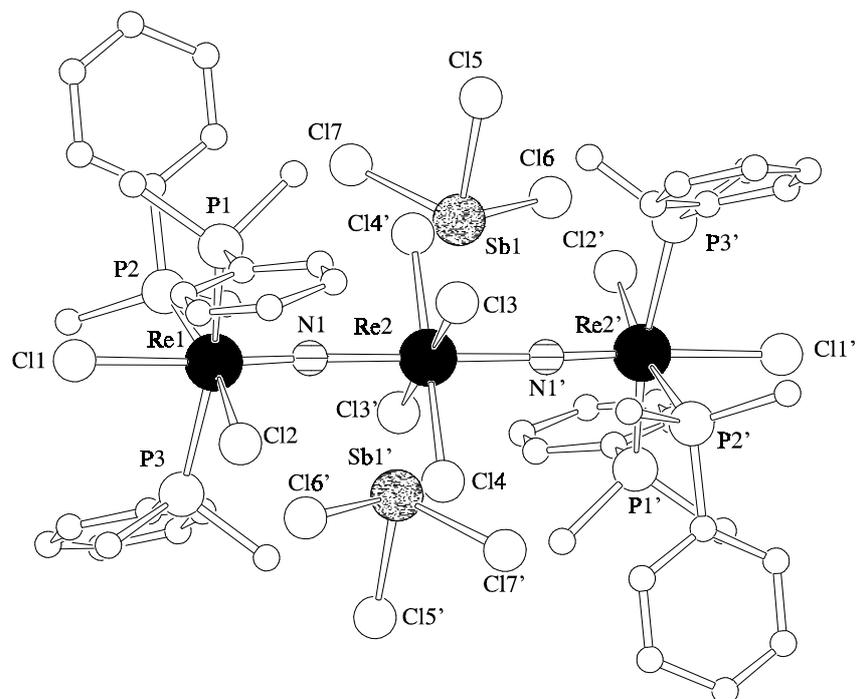


Abb. 15: Struktur von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3 \cdot 4 \text{Toluol}$ . Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Lösungsmittelmoleküle verzichtet.

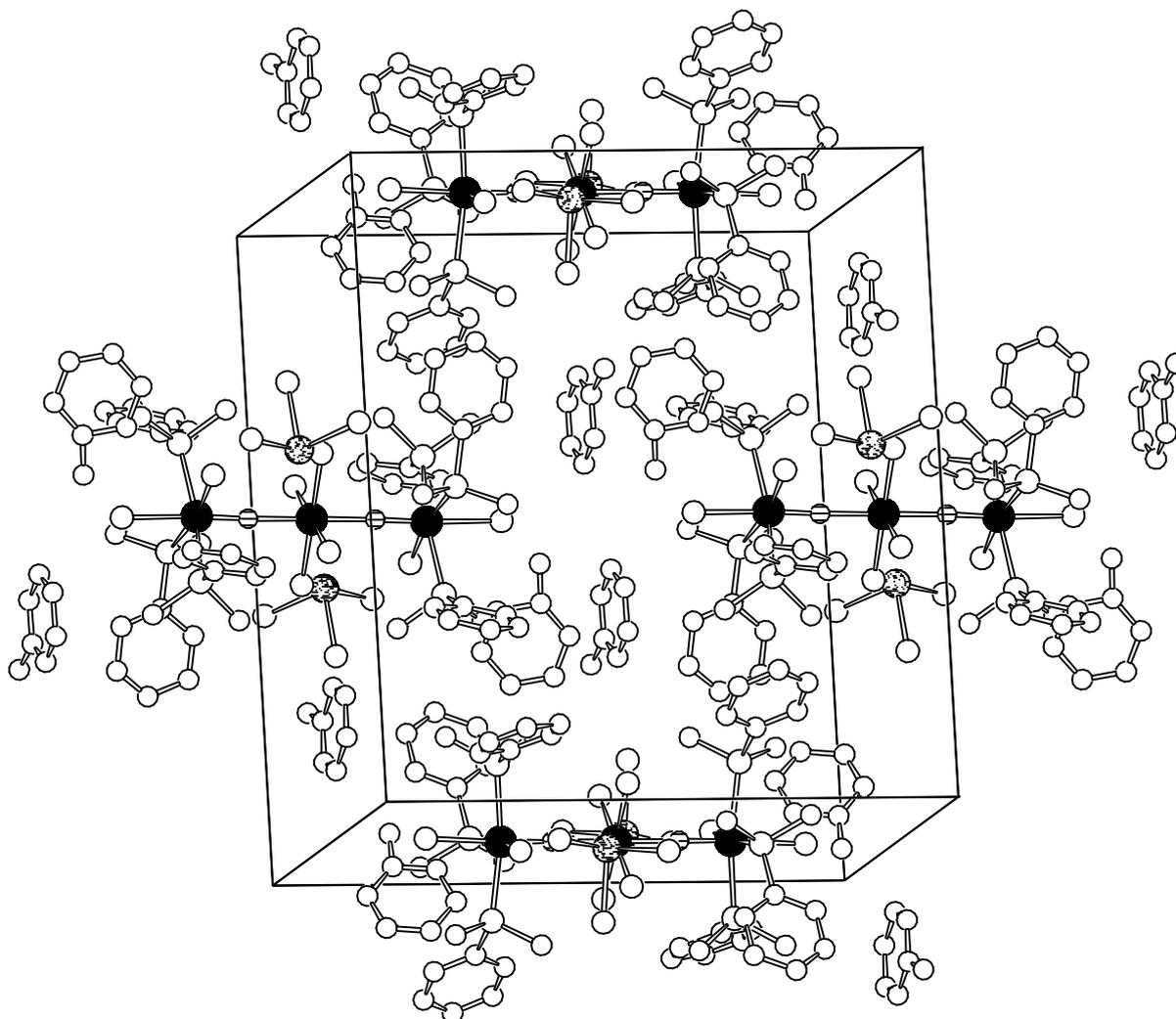


Abb. 16: Elementarzelle von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3 \cdot 4 \text{Toluol}$

### 2.3.2 Analytik von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$

Die Protonierung des Nitridoliganden führt zu einer Schwächung der  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindung. Die  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung ( $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ :  $1006 \text{ cm}^{-1}$ ) ist deshalb gegenüber der im Eduktkomplex  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschoben. Eine Bande bei  $3130 \text{ cm}^{-1}$  kann der N-H-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die Wasserstoffbrückenbindung (Kapitel 2.3.3) führt zu einer Schwächung der Bindung, dies wirkt sich auch auf die N-H-Valenzschwingung aus, die Vergleich zu  $\text{HN}_3$  ( $3336 \text{ cm}^{-1}$ ) deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist [33].

### 2.3.3 Diskussion der Struktur von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$

Der Komplex  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Tab. 39). Er ist isostrukturell mit dem bereits bekannten Komplex  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{TaCl}_6]$  [12].

Die Anordnung der Liganden ist gegenüber dem Edukt nicht verändert (vgl. Abb. 17).

Wie beim Tantalcomplex ist auch hier die Re–N-Bindung durch die Koordination des Wasserstoffatoms gegenüber der Bindung im Eduktcomplex leicht verlängert, sie beträgt 169,1(6) pm, dies entspricht der Re≡N-Bindungslänge im Tantalcomplexes (Re≡N = 170,4(4) pm). Auch die anderen Abstände entsprechen denen des analogen Tantalcomplexes. Der *trans*-Einfluß des verbrückenden Nitridoliganden ist im Vergleich zum terminalen Nitridoligand stark abgeschwächt. Die Re–Cl-Bindungslängen sind nahezu identisch.

Im Gegensatz zu dem bereits bekannten Komplex  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{TaCl}_6]$ , bei dem das Imidowasserstoffatom nicht in der Differenzfouriersynthese lokalisiert werden konnte und deshalb berechnet wurde, konnte das Wasserstoffatom in der vorliegenden Struktur in der Differenzfouriersynthese lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Der Abstand N(1)H(1) ... Cl(7) von 327,5(6) pm ermöglicht eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem N(1) – H(1) – Cl(7) Winkel von 166° (Abb. 18). Die Wechselwirkung mit Cl(7) bewirkt, daß das  $\text{SbCl}_6^-$ -Anion keine  $O_h$ -Symmetrie besitzt. Die Bindungslänge Cl(7) – Sb(1) ist mit 239,0(2) pm um ca. 3 pm länger als die anderen Sb – Cl-Abstände, die zwischen 234,9(2) pm und 236,4(2) pm liegen. Der Winkel Re(1) – N(1) – H(1) ist mit 167(6) ° aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung leicht gewinkelt.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$ , Standardabweichungen in Klammern.

| Bindungslängen in pm |          |               |          |
|----------------------|----------|---------------|----------|
| Re(1) – N(1)         | 169,1(6) | Sb(1) – Cl(3) | 234,9(2) |
| Re(1) – Cl(1)        | 241,0(2) | Sb(1) – Cl(4) | 235,8(2) |
| Re(1) – Cl(2)        | 241,5(2) | Sb(1) – Cl(5) | 235,9(2) |
| Re(1) – P(1)         | 249,3(2) | Sb(1) – Cl(6) | 236,3(2) |
| Re(1) – P(2)         | 243,7(2) | Sb(1) – Cl(7) | 239,0(2) |
| Re(1) – P(3)         | 249,3(2) | Sb(1) – Cl(8) | 236,4(2) |
| N(1)H(1) ... Cl(7)#1 | 327,5(6) |               |          |

| Bindungswinkel in Grad |          |                       |           |
|------------------------|----------|-----------------------|-----------|
| N(1) – Re(1) – Cl(1)   | 167,7(2) | Cl(3) – Sb(1) – Cl(4) | 89,63(9)  |
| N(1) – Re(1) – Cl(2)   | 106,2(2) | Cl(3) – Sb(1) – Cl(5) | 178,99(9) |
| N(1) – Re(1) – P(1)    | 91,8(2)  | Cl(3) – Sb(1) – Cl(6) | 90,6(1)   |
| N(1) – Re(1) – P(2)    | 89,1(2)  | Cl(3) – Sb(1) – Cl(7) | 89,46(8)  |
| N(1) – Re(1) – P(3)    | 93,0(2)  | Cl(3) – Sb(1) – Cl(8) | 90,6(1)   |
| N(1) – H(1) – Cl(7)    | 166(8)   | Re(1) – N(1) – H(1)   | 167(6)    |

Symmetrieoperation: #1  $x+1, y, z$

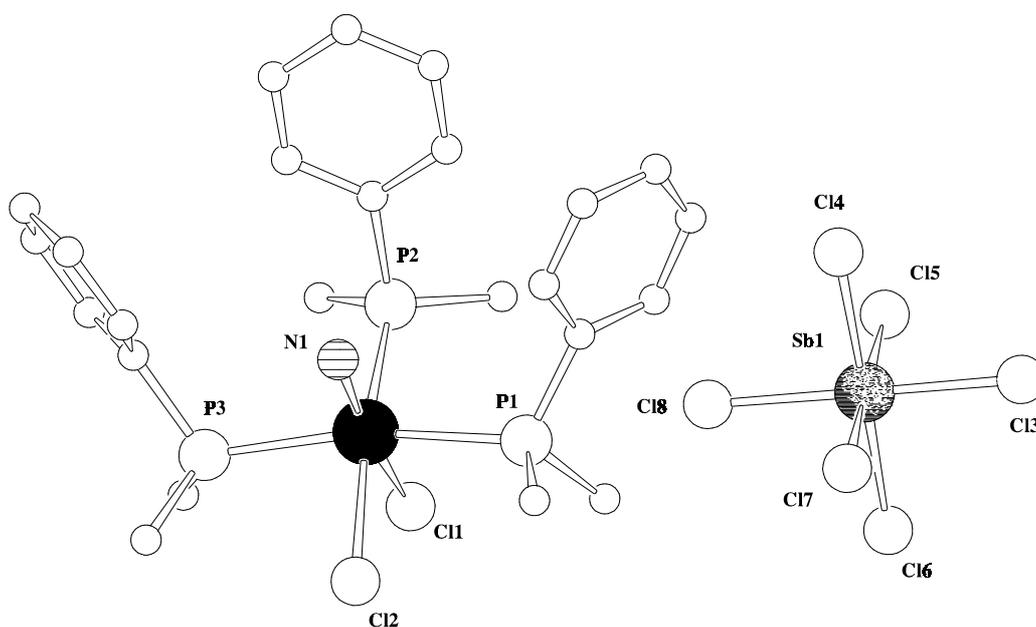


Abb. 17: Struktur von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$

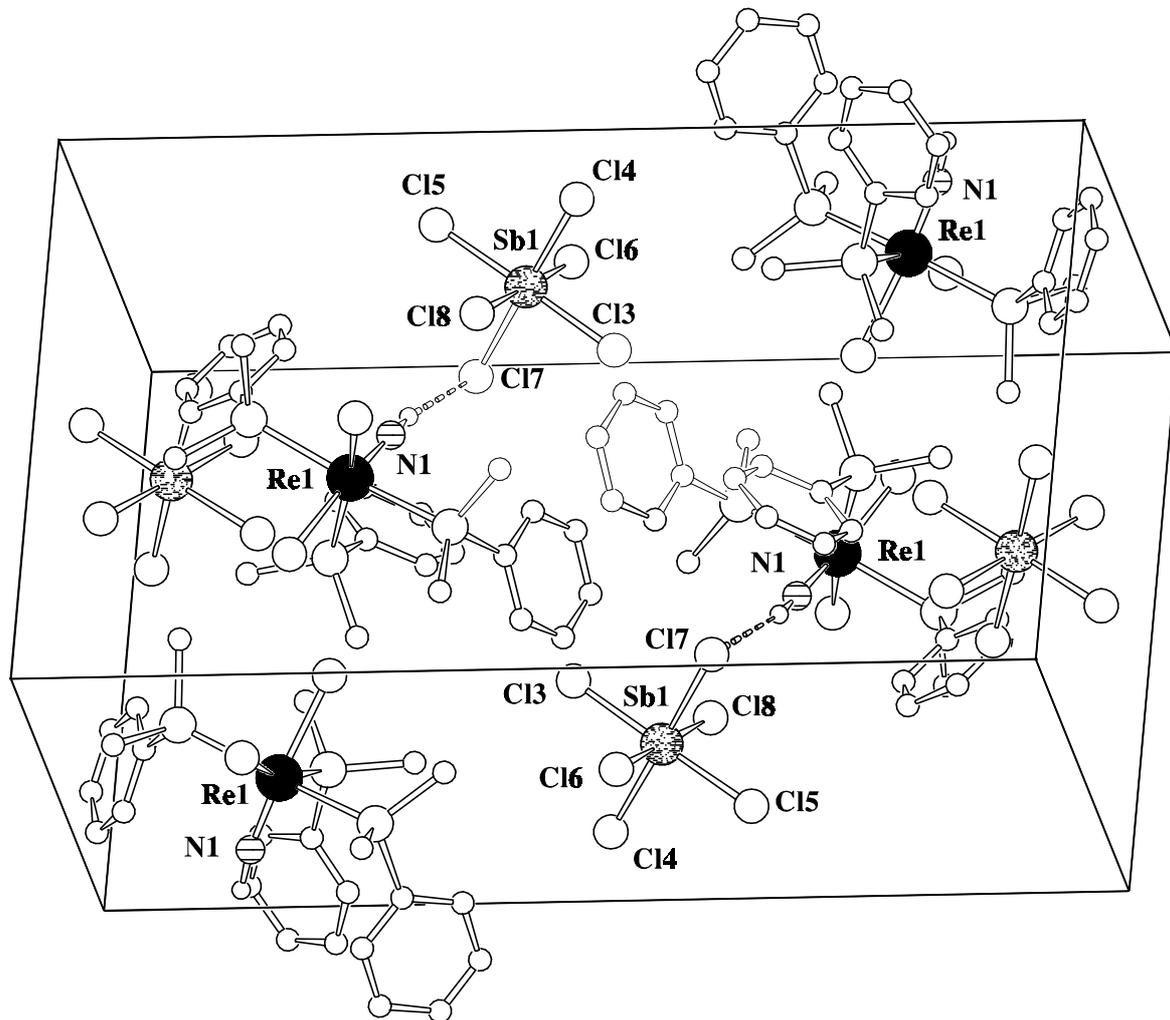


Abb. 18: Elementarzelle von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$

#### 2.4. Umsetzung von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit Hexachlorethan

Rhenium-Mehrkernkomplexe mit Nitridbrücken sind thermodynamisch stabile Produkte. Sie sind häufig stabiler als die zunächst entstehenden heterometallischen Mehrkernkomplexe, aus denen sie oft bei der Kristallisation gebildet werden. In der Literatur sind mehrere solcher Verbindungen bekannt. [11,13,27,34]

Hexachlorethan bildet in der Siedehitze Chlor. Es wird in der Literatur dazu verwendet, gezielt Dichlorphosphan aus Phosphan zu synthetisieren. Die Vermutung liegt nahe, daß die Bildung von homonuklearen Mehrkernkomplexen mit Nitridobrücken auf eine Oxidation der Phosphanliganden zurückzuführen ist. Deshalb sollte eine Umsetzung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Hexachlorethan in der Siedehitze zu homonuklearen Mehrkernkomplexen führen.

Bei der Reaktion von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Hexachlorethan werden verschiedene Verbindungen gebildet, von denen zwei strukturell charakterisiert werden konnten. Wird unter strengem Sauerstoffausschluß gearbeitet, kann der Komplex  $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$  in guten Ausbeuten isoliert werden. Dieser Komplex wird auch bei der Umsetzung des Rheniumnitridokomplexes  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{GeCl}_4$  in Toluol in der Siedehitze gebildet. Bei Spuren von Sauerstoff wird die Verbindung  $[(\text{PhMe}_2\text{P})(\text{PhMe}_2\text{PO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O}$  isoliert. Eine Aussage darüber, ob das verbrückende Atom dieser Verbindung ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom ist, kann anhand der durchgeführten Analytik nicht gemacht werden. Da die Verbindung nur in geringen Ausbeuten isoliert werden kann, ist es nicht möglich, Elementaranalysen bzw. magnetische Messungen durchzuführen. Im IR-Spektrum kann eine  $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden. Die Reaktion wurde nicht unter Schutzgasbedingungen durchgeführt, dies erklärt die Oxidation des Phosphanliganden. Eine Unterscheidung zwischen Stickstoff oder Sauerstoff anhand der symmetrischen Valenzschwingung des verbrückenden Atoms kann nicht gemacht werden, da die Schwingungen durch den Fingerprintbereich der Phosphanschwingungen überlagert werden. Daß die Abspaltung des Nitridoliganden bei dieser Reaktion möglich ist, zeigt die Bildung des Zweikernkomplexes  $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$ , der bei strengem Sauerstoffausschluß isoliert wird. Die Reaktion wurde nicht unter Inertbedingungen durchgeführt was die Bildung eines sauerstoffverbrückten Komplexes wahrscheinlich macht. Durch Oxidationsmittel mit verschiedenen Redoxpotentialen sollte es möglich sein, auch andere homonukleare Mehrkernkomplexe gezielt zu synthetisieren.

### 2.4.1 Analytik von $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$

Das IR-Spektrum von  $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$  zeigt eine Bande mittlerer Intensität bei  $1060\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist.

Das  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum von  $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$  zeigt keinen Molekülionenpeak. Der Grund ist die leichte Spaltbarkeit der Nitridobrücke. Die auftretenden Peaks können Fragmenten von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  zugeordnet werden.

### 2.4.2 Diskussion der Struktur von $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$

Die Struktur des Komplexes kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 41). Sie ist analog zu der bereits bekannten Struktur [12], die Lösungsmittel enthält.

Im Zweikernkomplex  $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$  sind beide Rheniumatome verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 19). Es handelt sich um einen gemischtvalenten  $\text{Re(V)/Re(IV)}$ -Komplex.  $\text{Re}(1)$  besitzt die Oxidationsstufe (+V),  $\text{Re}(2)$  wurde reduziert und besitzt nun die Oxidationsstufe (+IV). Die Anordnung der Liganden im  $\text{Re(V)}$ -Komplextteil ist gegenüber der im Edukt  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  kaum verändert. Vom  $\text{Re(IV)}$ -Komplextteil wurde das Stickstoffatom und zwei der drei Phosphanliganden abgespalten. Statt dessen sind nun vier Chloroliganden vorhanden, die das Rheniumatom quadratisch planar umgeben. Der verbleibende Phosphanligand ist *trans*-ständig zur gebildeten Nitridobrücke.

Ein Vergleich mit der bekannten Struktur  $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph}) \cdot \text{Toluol}$  [12] zeigt eine identische Anordnung der Liganden. Die Bindungsabstände sind zum Großteil im Rahmen der Fehlergenauigkeit gleich. Kleine Unterschiede zeigen sich in den Bindungen zum Stickstoff. Die Bindung  $\text{Re}(1) - \text{N}(1)$  ist mit  $174(2)\text{ pm}$  ca.  $3\text{ pm}$  länger als im Komplex ohne Lösungsmittel. Dafür ist die Bindung  $\text{Re}(2) - \text{N}(1)$  mit  $202(2)\text{ pm}$  im Vergleich zur analogen Bindung mit  $205,5(6)\text{ pm}$  leicht verkürzt. Diese Bindungslängendifferenz macht sich auch im Abstand zwischen  $\text{Re}(2)$  und  $\text{P}(4)$  bemerkbar. Hier ist der Abstand beim Komplex ohne Lösungsmittelmolekül  $256,6(9)\text{ pm}$ , der im Komplex mit Lösungsmittelmolekül beträgt  $251,6(3)\text{ pm}$ . Auch der Winkel, den die Atome  $\text{Re}(1)$ ,  $\text{N}(1)$  und  $\text{Re}(2)$  aufspannen, zeigt eine

leichte Differenz von ca.  $2^\circ$  ( $177(1)^\circ$  für den Komplex ohne Lösungsmittel und  $174,6(3)^\circ$  für den Komplex mit Lösungsmittel.)

Dies muß auf den Einfluß des Lösungsmittels auf die Struktur zurückgeführt werden. Man sieht an den Abständen und Winkeln, daß bereits kleine Änderungen der Bindung des *trans*-ständigen Liganden auf die Nitridbrücke Einfluß haben. Interessant ist, daß die Bindungsschwächung Re(1) – N(1), die aufgrund des längeren Bindungsabstandes anzunehmen ist, nur einen schwachen Einfluß auf den *trans*-Einfluß des Nitridoliganden hat. Die Differenz der Bindungen zu den beiden Halogenatome, die *cis*- und *trans*-ständig zum Nitridoliganden stehen, beträgt in beiden Komplexen ca. 4 pm.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in  $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$ , Standardabweichungen in Klammern.

---

Bindungslängen in pm

---

|               |          |               |          |
|---------------|----------|---------------|----------|
| Re(1) – N(1)  | 174(2)   | Re(2) – N(1)  | 202(2)   |
| Re(1) – Cl(1) | 247,5(7) | Re(2) – Cl(3) | 232,4(7) |
| Re(1) – Cl(2) | 243,0(7) | Re(2) – Cl(4) | 234,1(8) |
| Re(1) – P(1)  | 247,8(9) | Re(2) – Cl(5) | 232,4(7) |
| Re(1) – P(2)  | 245,5(7) | Re(2) – Cl(6) | 235,6(8) |
| Re(1) – P(3)  | 248,0(9) | Re(2) – P(4)  | 256,6(9) |

---

Bindungswinkel in Grad

---

|                      |          |                      |          |
|----------------------|----------|----------------------|----------|
| Re(1) – N(1) – Re(2) | 177(1)   | N(1) – Re(2) – Cl(3) | 90,2(5)  |
| N(1) – Re(1) – Cl(1) | 176,3(6) | N(1) – Re(2) – Cl(4) | 93,9(6)  |
| N(1) – Re(1) – Cl(2) | 95,9(6)  | N(1) – Re(2) – Cl(5) | 94,7(5)  |
| N(1) – Re(1) – P(1)  | 98,0(7)  | N(1) – Re(2) – Cl(6) | 91,8(6)  |
| N(1) – Re(1) – P(2)  | 93,6(6)  | N(1) – Re(2) – P(4)  | 172,8(5) |
| N(1) – Re(1) – P(3)  | 92,4(7)  |                      |          |

---

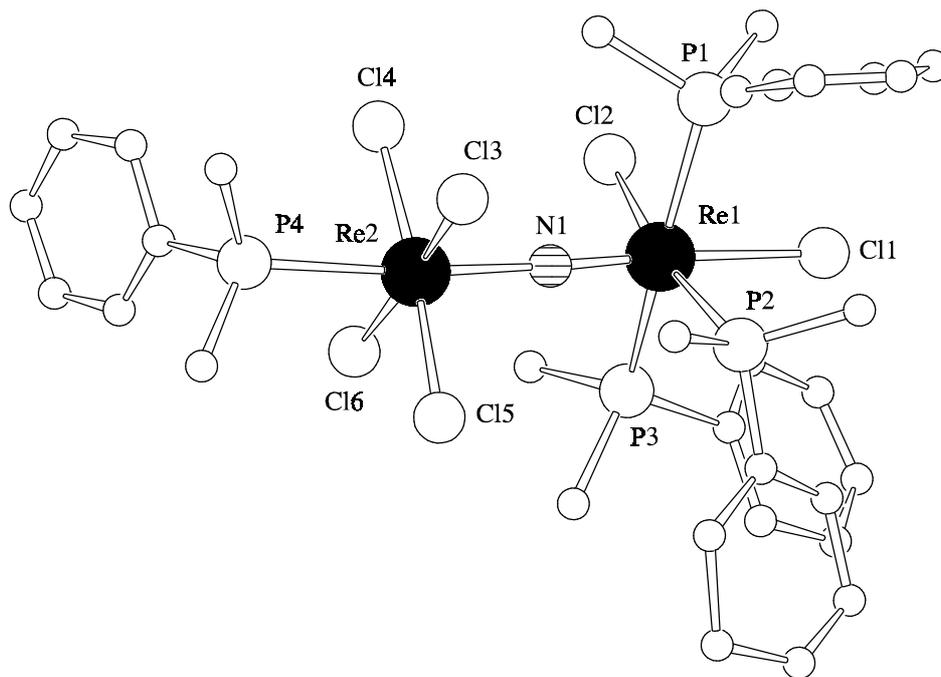


Abb. 19: Struktur von  $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNRReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$

### 2.4.3 IR-Spektrum von $[(\text{PhMe}_2\text{P})(\text{PhMe}_2\text{PO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O}$

Im IR-Spektrum von  $[(\text{PhMe}_2\text{P})(\text{PhMe}_2\text{PO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O}$  ist eine starke Bande bei  $1140\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung zuzuordnen. Die Banden mittlerer Intensität bei  $486\text{ cm}^{-1}$ ,  $425\text{ cm}^{-1}$  und  $415\text{ cm}^{-1}$  können der  $\text{Re}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden.

### 2.4.4 Diskussion der Struktur von $[(\text{PhMe}_2\text{P})(\text{PhMe}_2\text{PO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O}$

Der sauerstoffverbrückte Zweikernkomplex  $[(\text{PhMe}_2\text{P})(\text{PhMe}_2\text{PO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O}$  kristallisiert mit 3 Molekülen Toluol pro Formeleinheit in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  (Tab. 43). Es befinden sich 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eines der beiden Toluolmoleküle liegt auf einem Symmetriezentrum und durchbricht die Zentrosymmetrie. Dieses Molekül konnte mit Hilfe von Restraints verfeinert werden.

Im Zweikernkomplex  $[(\text{PhMe}_2\text{P})(\text{PhMe}_2\text{PO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O}$  werden zwei Rheniumatome über eine symmetrische Sauerstoffbrücke verknüpft. O(2) liegt auf einem Inversionszentrum. Die Rheniumatome sind verzerrt oktaedrisch von drei Chloratomen, einem Phosphanliganden, einem Phosphanoxidliganden und der Sauerstoffbrücke umgeben. Die Chloratome sind meridional angeordnet, der Phosphanoxidligand ist *trans*-ständig zum verbrückenden Sauerstoffatom angeordnet (Abb. 20).

Die Bindungslängen Re–Cl liegen zwischen 233,8(2) pm und 241,2(2) pm. Die Differenz der Bindungslängen von ca. 8 pm ist durch den *trans*-Einfluß des Phosphanliganden bedingt. Der Abstand Re(1) – O(2) ist mit 180,32(2) pm relativ kurz im Vergleich mit der Re–O-Bindung in  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{py})_4$  (193,1(4) pm bzw. 192,4(4) pm) [35]. Die kurze Re–O-Bindung ist auf einen hohen Mehrfachbindungsanteil zurückzuführen. Die anderen Abstände liegen im Erwartungsbereich.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in  $[(\text{PhMe}_2\text{P})(\text{PhMe}_2\text{PO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O}$ , Standardabweichungen in Klammern.

| Bindungslängen in pm   |           |                      |          |
|------------------------|-----------|----------------------|----------|
| Re(1) – O(1)           | 212,4(3)  | Re(1) – Cl(3)        | 235,0(2) |
| Re(1) – O(2)           | 180,32(2) | Re(1) – P(1)         | 243,8(2) |
| Re(1) – Cl(1)          | 241,2(2)  | P(2) – O(1)          | 151,7(4) |
| Re(1) – Cl(2)          | 233,8(2)  |                      |          |
| Bindungswinkel in Grad |           |                      |          |
| O(2) – Re(1) – O(1)    | 178,0(1)  | O(2) – Re(1) – Cl(3) | 93,83(4) |
| O(2) – Re(1) – Cl(1)   | 96,92(4)  | O(2) – Re(1) – P(1)  | 90,76(4) |
| O(2) – Re(1) – Cl(2)   | 94,95(4)  |                      |          |

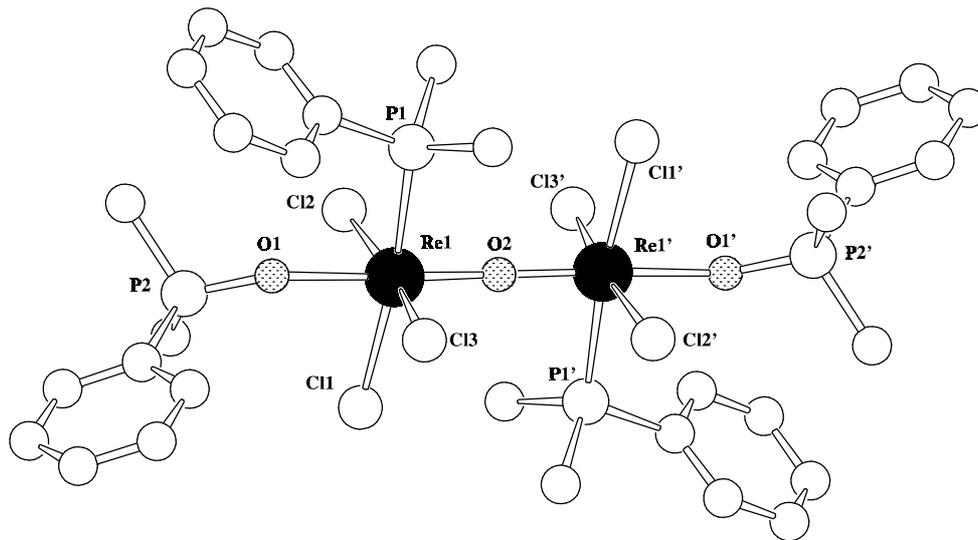


Abb. 20: Struktur von  $[(\text{PhMe}_2\text{P})(\text{PhMe}_2\text{PO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O}$

## 2.5 Überblick über bisher bekannte Dreikernkomplexe der Art

### $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{MX}_n$

Dreikernkomplexe der Art  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{MX}_n$  sind thermodynamisch begünstigt. Bei vielen Reaktionen bilden sich derartige Komplexe als Nebenprodukte. Oft dominieren sie den Reaktionsverlauf, so daß nicht die erwarteten heteronuklearen Zweikernkomplexe gebildet werden. Tabelle 14 zeigt einen Überblick über Komplexe dieser Art, die bisher ausgehend von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  erhalten wurden.

Tabelle 14: Übersicht über die bisher bekannten Dreikernkomplexe der Art  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{MX}_n$

| $\text{MX}_n$        | $\text{Re}\equiv\text{N}$<br>[pm] | $\text{M}-\text{N}$<br>[pm] | Summe<br>Kovalenz-<br>radien M-N<br>[pm] | $\text{Re}-\text{Cl}_{\text{cis}}$<br>[pm] | $\text{Re}-\text{Cl}_{\text{trans}}$<br>[pm] | $\text{Re}-\text{N}-\text{M}$<br>[°] | IR $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$<br>[cm <sup>-1</sup> ] |
|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--|--|--|--------------------------------------|--|
| $\text{TiCl}_4$      | 168,5(9)                          | 215,7(9)                    | 207                                      | 243,1(3)                                   | 248,5(3)                                     | 175,4(5)                             | 1018 [14]  |
| $\text{VOCl}_2$      | 172(2)                            | 207(2)                      | 197                                      | 244,2(8)                                   | 252,9(8)                                     | 171(2)                               | 1054 [11]  |
|                      | 169(2)                            | 211(2)                      |  | 245,2(9)                                   | 252,8(7)                                     | 172(2)                               |  |
| $\text{NbCl}_4$      | 172,2(4)                          | 216,0(4)                    | 209                                      | 243,5(1)                                   | 248,8(1)                                     | 175,2(2)                             | 1032   |
| $\text{MoCl}_4^{2+}$ | 169(1)                            | 210(1)                      | 205                                      | Austausch                                  | 251,3(3)                                     | 166,9(7)                             | 1044 [9]   |
|                      | 170(1)                            | 211(1)                      |  | gegen                                      | 249,6(4)                                     | 164,3(8)                             |  |
|                      |                                   |                             |  | Propionitril                               |  |                                      |  |
| $\text{ReCl}_4$      | 172(1)                            | 206(1)                      | 203                                      | 243,3(5)                                   | 248,2(4)                                     | 178,2(9)                             | 1029   |

Tabelle 14 zeigt einen Überblick über die bislang bekannten Dreikernkomplexe, die das Komplexfragment  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  enthalten. Allen Komplexen ist gemeinsam, daß der *trans*-Einfluß durch die Koordination an ein  $\text{MX}_4$ -Fragment stark abgeschwächt wird. Ein Vergleich der  $\text{M}-\text{N}$ -Bindung mit der jeweiligen Summe der Kovalenzradien zeigt, daß mit zunehmender Periode und zunehmender Gruppennummer die relative Bindungslänge abnimmt. Alle  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen sind im Vergleich zu  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  ( $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ : 1060 cm<sup>-1</sup>) zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Dies ist mit einer Schwächung der  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindung durch die Koordination zu erklären. Genauere Aussagen über die Bindungsstärke und den Einfluß des  $\text{MX}_4$ -Fragments auf die Bindungsverhältnisse am Rheniumnitridokomplex können anhand dieser Liste nicht gemacht werden, da die Zahl derartiger Nitridokomplexe dazu nicht ausreicht.

## 3 Experimenteller Teil

Alle Arbeiten, an denen luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Substanzen beteiligt waren, wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden auf übliche Weise getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre destilliert.

### 3.1 Ausgangsverbindungen

ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub> und ZnI<sub>2</sub> (98 %) wurden käuflich bei Riedel-de-Haen erworben und vor der Verwendung am Vakuum getrocknet.

NbCl<sub>5</sub>, SbCl<sub>5</sub> und PCl<sub>5</sub> (99 %) wurden käuflich bei Fluka erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

Hexachlorethan (99%) wurde käuflich bei ACROS erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

Das Rheniummetall wurde von der Firma H. C. Starck kostenlos zur Verfügung gestellt.

#### 3.1.1 ReNCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>

In einem 750 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter suspendiert man 10,5 g (14,0 mmol) ReNCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 350 ml Toluol. Unter Rühren tropft man 10 ml Dimethylphenylphosphan zu und erhitzt 5 h am Rückfluß. Nach Beendigung der Reaktion wird zur Trockene eingeeengt und entstandenes Triphenylphosphan mit Diethylether extrahiert. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol fällt das Produkt in Form von gelben Kristallen an [8].

Ausbeute: 7,0 g ReNCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> (78,9 % der Theorie)

Elementaranalyse für C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>2</sub>NP<sub>3</sub>Re:

|      |           |          |          |            |
|------|-----------|----------|----------|------------|
| ber. | C: 42,0 % | H: 4,8 % | N: 2,1 % | Cl: 10,4 % |
| gef. | C: 42,2 % | H: 4,9 % | N: 2,1 % | Cl: 10,3 % |

### 3.1.2 $\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

In einem 2 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter suspendiert man 17 g (20,4 mmol)  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  zusammen mit 17 g Phenylhydrazinhydrochlorid und 17 g Triphenylphosphan in Ethanol. Die Suspension wird 5 h am Rückfluß erhitzt.  $\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  fällt als rotbrauner Niederschlag aus und wird nach dem Abkühlen abfiltriert. Der Niederschlag wird zuerst mit Wasser und Ethanol (Entfernung von Phenylhydrazinhydrochlorid) und danach mit Ethanol und Ether (Entfernung von Triphenylphosphan) gewaschen. Man erhält 15,2 g rotbraunes  $\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  [36].

Ausbeute: 15,1 g  $\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (93 % der Theorie)

Elementaranalyse für  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Re}$ :

|      |           |          |          |           |
|------|-----------|----------|----------|-----------|
| ber. | C: 54,3 % | H: 3,8 % | N: 1,8 % | Cl: 8,9 % |
| gef. | C: 57,8 % | H: 3,7 % | N: 1,7 % | Cl: 7,3 % |

### 3.1.3 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$

3 g Rheniummetall werden unter Kühlung in einem Erlenmeyerkolben durch langsames Zutropfen einer 10 %-igen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung aufgelöst. Anschließend wird bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit 7 ml konzentrierter HCl aufgenommen. Zu dieser Lösung gibt man eine Suspension von 25 g Triphenylphosphan in 250 ml Eisessig. Man rührt ca. eine Stunde, filtriert den gelbgrünen Niederschlag ab und wäscht gründlich mit Eisessig und Diethylether [37], [38].

Ausbeute: 11,4g  $\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (89 % der Theorie)

Elementaranalyse für  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{OP}_2\text{Re}$ :

|      |           |          |            |
|------|-----------|----------|------------|
| ber. | C: 51,9 % | H: 3,6 % | Cl: 12,8 % |
| gef. | C: 53,7 % | H: 3,8 % | Cl: 10,8 % |

### 3.1.4 $\text{ReNBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$

1 g (1,460 mmol)  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  wird in 600 ml Methanol gelöst. Man gibt einen ca. zehnfachen molaren Überschuß an wäßriger HBr zu und kocht 4 Stunden am Rückfluß. Die braune Lösung wird soweit eingeeengt bis braunes  $\text{ReNBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  ausfällt. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung eingesetzt [19].

Ausbeute: 0,96 g  $\text{ReNBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  (85 % der Theorie)

Elementaranalyse für  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{NP}_3\text{Re}$ :

|      |           |          |          |
|------|-----------|----------|----------|
| ber. | C: 37,2 % | H: 4,3 % | N: 1,8 % |
| gef. | C: 33,9 % | H: 3,7 % | N: 1,7 % |

IR [KBr]:  $1060\text{ cm}^{-1}$  (sst,  $\nu(\text{ReN})$ )

## 3.2 Reaktionen mit Zinkhalogeniden

### 3.2.1 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2]_2$

Zu einer Lösung von 200 mg (0,29 mmol)  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man 40 mg (0,29 mmol)  $\text{ZnCl}_2$ . Die Lösung färbt sich dabei sofort intensiv orangerot. Man rührt noch 3 h bei Raumtemperatur und überschichtet die Reaktionslösung anschließend mit n-Hexan. Nach wenigen Tagen bilden sich orangefarbene Kristalle von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2]_2$ .

Ausbeute: 190 mg  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2]_2$  (80 % der Theorie)

Elementaranalyse für  $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{Cl}_8\text{P}_6\text{Re}_2\text{Zn}_2$ :

|      |           |          |          |            |
|------|-----------|----------|----------|------------|
| ber. | C: 35,1 % | H: 4,1 % | N: 1,7 % | Cl: 17,4 % |
| gef. | C: 35,1 % | H: 4,1 % | N: 1,7 % | Cl: 17,3 % |

IR [KBr]:  $1099\text{ cm}^{-1}$  (sst,  $\nu(\text{ReN})$ )

FAB-MS (NBA, 90,868 V): m/z (%) 650 (46)  $[\text{ReNCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ , 547 (72)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ , 521 (100)  $[\text{ReN}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ , 409 (34)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]^+$ .

Tab. 15: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2]_2$

| Formel   | $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2]_2$                        |                         |
|--|---|-------------------------|
| Summenformel   | $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{Cl}_8\text{N}_2\text{P}_6\text{Re}_2\text{Zn}_2$ |                         |
| Molmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]          | 1643,59   |                         |
| Kristallsystem                                       | triklin   |                         |
| Raumgruppe   | $\text{P}\bar{1}$   |                         |
| Gitterkonstanten [pm]                                | a   | 958,7(2)                |
|  | b   | 1098,6(4)               |
|  | c   | 1515,6(6)               |
| Winkel [°]   | $\alpha$  | 105,30(3)               |
|  | $\beta$   | 96,26(2)                |
|  | $\gamma$  | 98,80(2)                |
| Zellvolumen [ $\text{pm}^3$ ]                        | $1502,9(8)\cdot 10^6$   |                         |
| Formeleinheiten                                      | Z   | 1                       |
| Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]             | $\rho_x$  | 1,816                   |
| Strahlung  | $\lambda$   | MoK $\alpha$            |
| Meßtemperatur [K]                                    | 208(2)  |                         |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | $\mu$   | 5,352                   |
| F(000)   | 804   |                         |
| Kristallgröße [mm]                                   | 0,15×0,1×0,03   |                         |
| Kristallbeschreibung                                 | orangefarbenes Plättchen  |                         |
| Meßmethode/ Meßbereich                               | $\theta$  | $\omega$ -Scans / 3-27° |
| Meßbereich, hkl                                      | 0→12, -14→13, -19→19  |                         |
| Zahl gemessener Reflexe                              | 6934  |                         |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                    | 6542/0,0924   |                         |
| Beobachtete Reflexe/ $I > 2\sigma(I)$                | 3983  |                         |
| Absorptionskorrektur                                 | $\psi$ -Scans   |                         |
| Min. / max. Transmission                             | 0,68880/0,95658   |                         |
| Strukturverfeinerung                                 | alle Atome anisotrop  |                         |
| H-Atomlagen  | berechnet   |                         |
| Verfeinerte Parameter                                | 307   |                         |
| Gewichtsschema                                       | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0514P)^2]$<br>$P=(\max F_o^2+2F_c^2)/3$                  |                         |
| Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | R1  | 0,0654                  |
|  | wR2   | 0,1173                  |
| Goof   | S   | 0,988                   |
| Verwendete Programme                                 | SHELXS97<br>SHELXL97  |                         |
| Hinterlegungsnummer                                  | CCDC-116681   |                         |

Tab. 16: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für  
 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2]_2$

|       | X         | Y         | Z         | U(eq) |
|-------|-----------|-----------|-----------|-------|
| Re(1) | 0,7201(1) | 0,7857(1) | 0,7171(1) | 17(1) |
| Zn(1) | 0,9883(2) | 0,8619(1) | 0,9265(1) | 26(1) |
| N(1)  | 0,843(1)  | 0,8186(9) | 0,8137(7) | 19(2) |
| P(1)  | 0,8558(3) | 0,6417(3) | 0,6217(2) | 20(1) |
| C(11) | 0,877(1)  | 0,487(1)  | 0,6373(9) | 22(3) |
| C(12) | 0,966(1)  | 0,483(1)  | 0,7157(9) | 25(3) |
| C(13) | 0,992(2)  | 0,368(2)  | 0,727(1)  | 45(4) |
| C(14) | 0,930(2)  | 0,254(2)  | 0,662(1)  | 46(4) |
| C(15) | 0,842(2)  | 0,257(1)  | 0,585(1)  | 43(4) |
| C(16) | 0,811(1)  | 0,370(1)  | 0,5724(9) | 27(3) |
| C(17) | 1,041(1)  | 0,725(1)  | 0,643(1)  | 26(3) |
| C(18) | 0,804(2)  | 0,609(1)  | 0,4986(8) | 31(3) |
| P(2)  | 0,5621(4) | 0,6276(3) | 0,7646(2) | 23(1) |
| C(21) | 0,610(1)  | 0,629(1)  | 0,8847(9) | 26(3) |
| C(22) | 0,530(2)  | 0,669(1)  | 0,9535(9) | 30(3) |
| C(23) | 0,571(2)  | 0,669(1)  | 1,043(1)  | 34(3) |
| C(24) | 0,691(2)  | 0,625(1)  | 1,066(1)  | 37(4) |
| C(25) | 0,773(2)  | 0,584(2)  | 1,000(1)  | 50(4) |
| C(26) | 0,736(2)  | 0,587(1)  | 0,911(1)  | 35(3) |
| C(27) | 0,375(1)  | 0,643(2)  | 0,756(1)  | 39(4) |
| C(28) | 0,548(2)  | 0,462(1)  | 0,702(1)  | 40(4) |
| P(3)  | 0,6109(4) | 0,9707(3) | 0,7891(2) | 22(1) |
| C(31) | 0,463(2)  | 1,009(1)  | 0,7219(8) | 29(3) |
| C(32) | 0,487(1)  | 1,048(1)  | 0,644(1)  | 29(3) |
| C(33) | 0,384(2)  | 1,090(1)  | 0,596(1)  | 41(4) |
| C(34) | 0,252(2)  | 1,091(1)  | 0,623(1)  | 41(4) |
| C(35) | 0,228(2)  | 1,053(1)  | 0,701(1)  | 37(4) |
| C(36) | 0,334(2)  | 1,013(1)  | 0,7519(9) | 29(3) |
| C(37) | 0,742(1)  | 1,117(1)  | 0,8216(9) | 35(4) |
| C(38) | 0,556(2)  | 0,971(1)  | 0,9002(8) | 34(3) |
| Cl(1) | 0,5211(3) | 0,7093(3) | 0,5820(2) | 30(1) |
| Cl(2) | 0,8211(3) | 0,9259(3) | 0,6311(2) | 25(1) |
| Cl(3) | 1,1401(4) | 0,7325(4) | 0,9274(2) | 42(1) |
| Cl(4) | 0,8891(4) | 0,9284(3) | 1,0598(2) | 31(1) |

### 3.2.2 [(Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>ReNZnBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Methode A: Zu einer Lösung von 200 mg (0,29 mmol) ReNCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man 66 mg (0,29 mmol) ZnBr<sub>2</sub>. Die Lösung färbt sich dabei sofort braunrot. Man rührt noch 3 h bei Raumtemperatur und überschichtet anschließend die Reaktionslösung mit n-Hexan. Nach ca. 2 Wochen bilden sich orangebraune Kristalle von [(Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>ReNZnBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Der Halogenaustausch ist bei dieser Synthese nicht vollständig.

Ausbeute: 86 mg [(Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>ReNZnBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (35 % der Theorie)

Elementaranalyse für C<sub>48</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>P<sub>6</sub>Re<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>:

|      |           |          |          |
|------|-----------|----------|----------|
| ber. | C: 28,8 % | H: 3,3 % | N: 1,4 % |
| gef. | C: 29,7 % | H: 3,3 % | N: 1,4 % |

FAB-MS (NBA, 89,732 V): m/z (%) 694 (50) [ReNBr(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 650 (100) [ReNCl(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 637 (8) [ReNBr<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 591 (24) [ReNBr(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 556 (47) [ReNBr(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 547 (19) [ReNCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 512 (85) [ReNCl(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,

Methode B: Synthese erfolgt analog zu Methode A aus 200 mg (0,26 mmol) ReNBr<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> und 60 mg (0,26 mmol) ZnBr<sub>2</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Ausbeute: 150 mg [(Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>ReNZnBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (60 % der Theorie)

Elementaranalyse für C<sub>48</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>P<sub>6</sub>Re<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>:

|      |           |          |          |
|------|-----------|----------|----------|
| ber. | C: 28,8 % | H: 3,3 % | N: 1,4 % |
| gef. | C: 26,2 % | H: 3,2 % | N: 1,2 % |

IR [KBr]: 1093 cm<sup>-1</sup> (sst, ν(ReN))

FD-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0,178 V): m/z (%) 775 (100) [ReNBr<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 694 (67) [ReNBr(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

Tab. 17: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2]_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Verbindung mit unvollständigem Halogenaustausch am Rheniumatom.

| Formel   | $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$     |                 |
|--|--|-----------------|
| Summenformel   | $\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{Br}_8\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_6\text{Re}_2\text{Zn}_2$ |                 |
| Molmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]          | 2169,12  |                 |
| Kristallsystem                                       | triklin  |                 |
| Raumgruppe   | $\text{P}\bar{1}$  |                 |
| Gitterkonstanten [pm]                                | a  | 978,4(2)        |
|  | b  | 1175,5(2)       |
|  | c  | 1631,1(3)       |
| Winkel [°]   | $\alpha$   | 110,60(2)       |
|  | $\beta$  | 92,73(2)        |
|  | $\gamma$   | 100,85(2)       |
| Zellvolumen [ $\text{pm}^3$ ]                        | 1711,2(5) · 10 <sup>6</sup>  |                 |
| Formeleinheiten                                      | Z  | 1               |
| Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]             | $\rho_x$   | 2,105           |
| Strahlung  | $\lambda$  | MoK $\alpha$    |
| Meßtemperatur [K]                                    | 208(2)   |                 |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | $\mu$  | 9,218           |
| F(000)   | 1032   |                 |
| Kristallgröße [mm]                                   | 0,5×0,3×0,2  |                 |
| Kristallbeschreibung                                 | orangefarbenes Plättchen   |                 |
| Meßmethode/ Meßbereich                               | $\theta$   | $\omega$ -Scans |
| Meßbereich, hkl                                      | -1→12, -14→14, -20→20  |                 |
| Zahl gemessener Reflexe                              | 8769   |                 |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                    | 7449 / 0,0163  |                 |
| Beobachtete Reflexe/ $I > 2\sigma(I)$                | 6734   |                 |
| Absorptionskorrektur                                 | $\psi$ -Scans  |                 |
| Min. / max. Transmission                             | 0,58930 / 0,98090  |                 |
| Strukturverfeinerung                                 | alle Atome anisotrop   |                 |
| H-Atomlagen  | berechnet  |                 |
| Verfeinerte Parameter                                | 334  |                 |
| Gewichtsschema                                       | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0856P)^2+47,4397P]$<br>$P=(\max F_o^2+2F_c^2)/3$                    |                 |
| Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | R1   | 0,0546          |
|  | wR2  | 0,1639          |
| Goof   | S  | 1,037           |
| Verwendete Programme                                 | SHELXS97, SHELXL97   |                 |

Tab. 18: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für

$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2]_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Verbindung mit unvollständigem Halogenaustausch am Rheniumatom.

|       | X         | Y         | Z          | U(eq) |
|-------|-----------|-----------|------------|-------|
| Re(1) | 0,7830(1) | 0,8150(1) | 0,2425(1)  | 15(1) |
| Zn(1) | 0,5010(1) | 0,5487(1) | 0,1080(1)  | 23(1) |
| Br(1) | 0,9894(2) | 0,9803(2) | 0,3507(1)  | 61(1) |
| Br(2) | 0,7175(2) | 0,9942(1) | 0,2080(1)  | 45(1) |
| Br(3) | 0,3221(1) | 0,4872(1) | 0,1815(1)  | 43(1) |
| Br(4) | 0,4124(2) | 0,6186(1) | -0,0047(1) | 47(1) |
| N(1)  | 0,6560(8) | 0,6911(7) | 0,1813(5)  | 18(2) |
| P(1)  | 0,9170(3) | 0,7896(2) | 0,1147(2)  | 22(1) |
| C(11) | 1,086(1)  | 0,893(1)  | 0,1277(7)  | 25(2) |
| C(12) | 1,094(1)  | 1,022(1)  | 0,1574(7)  | 33(2) |
| C(13) | 1,220(1)  | 1,102(1)  | 0,1634(8)  | 41(3) |
| C(14) | 1,334(1)  | 1,058(1)  | 0,139(1)   | 53(4) |
| C(15) | 1,331(1)  | 0,930(1)  | 0,109(1)   | 53(4) |
| C(16) | 1,206(1)  | 0,849(1)  | 0,1052(8)  | 36(3) |
| C(17) | 0,818(1)  | 0,811(1)  | 0,0249(7)  | 35(3) |
| C(18) | 0,945(1)  | 0,634(1)  | 0,0594(8)  | 35(3) |
| P(2)  | 0,9043(3) | 0,6890(2) | 0,2983(2)  | 21(1) |
| C(21) | 0,834(1)  | 0,5233(9) | 0,2425(7)  | 23(2) |
| C(22) | 0,911(1)  | 0,441(1)  | 0,1901(8)  | 30(2) |
| C(23) | 0,852(1)  | 0,316(1)  | 0,1503(8)  | 37(3) |
| C(24) | 0,717(1)  | 0,268(1)  | 0,1609(9)  | 37(3) |
| C(25) | 0,639(1)  | 0,348(1)  | 0,2121(8)  | 38(3) |
| C(26) | 0,698(1)  | 0,472(1)  | 0,2525(8)  | 31(2) |
| C(27) | 1,091(1)  | 0,711(1)  | 0,2917(9)  | 35(3) |
| C(28) | 0,903(1)  | 0,708(1)  | 0,4135(7)  | 34(2) |
| P(3)  | 0,6359(3) | 0,8857(2) | 0,3628(2)  | 21(1) |
| C(31) | 0,602(1)  | 0,812(1)  | 0,4423(6)  | 24(2) |
| C(32) | 0,501(1)  | 0,701(1)  | 0,4204(8)  | 33(2) |
| C(33) | 0,472(2)  | 0,646(1)  | 0,482(1)   | 48(3) |
| C(34) | 0,547(2)  | 0,703(2)  | 0,567(1)   | 53(4) |
| C(35) | 0,643(2)  | 0,808(2)  | 0,5886(8)  | 47(3) |
| C(36) | 0,674(1)  | 0,864(1)  | 0,5282(7)  | 32(2) |
| C(37) | 0,688(1)  | 1,049(1)  | 0,4307(8)  | 33(2) |
| C(38) | 0,460(1)  | 0,870(1)  | 0,3121(8)  | 33(2) |
| Cl(1) | 0,8619(5) | 0,3634(4) | 0,4203(3)  | 64(1) |
| Cl(2) | 1,1282(5) | 0,3907(4) | 0,3492(4)  | 70(1) |
| C(1)  | 0,978(2)  | 0,289(1)  | 0,356(1)   | 62(5) |

Tab. 19: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  
 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2]_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

| Formel   | $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2]_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$    |                        |
|--|--|------------------------|
| Summenformel   | $\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{Br}_8\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_6\text{Re}_2\text{Zn}_2$ |                        |
| Molmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]        | 2169,12  |                        |
| Kristallsystem                                       | triklin  |                        |
| Raumgruppe   | $\text{P}\bar{1}$  |                        |
| Gitterkonstanten [pm]                                | a  | 982,7(2)               |
|  | b  | 1181,0(3)              |
|  | c  | 1631,4(4)              |
| Winkel [°]   | $\alpha$   | 110,40(2)              |
|  | $\beta$  | 92,26(2)               |
|  | $\gamma$   | 101,02(3)              |
| Zellvolumen [ $\text{pm}^3$ ]                        | $1730,2(7) \cdot 10^6$   |                        |
| Formeleinheiten                                      | Z  | 1                      |
| Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]           | $\rho_x$   | 2,082                  |
| Strahlung  | $\lambda$  | MoK $\alpha$           |
| Meßtemperatur [K]                                    | 208(2)   |                        |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | $\mu$  | 9,117                  |
| F(000)   | 1032   |                        |
| Kristallgröße [mm]                                   | 0,3×0,3×0,25   |                        |
| Kristallbeschreibung                                 | orangefarbener Block   |                        |
| Meßmethode/ Meßbereich                               | $\theta$   | $\omega$ -Scans/ 3-27° |
| Meßbereich, hkl                                      | -12→12, -15→14, -1→20  |                        |
| Zahl gemessener Reflexe                              | 8313   |                        |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                    | 7509/0,1148  |                        |
| Beobachtete Reflexe/ $I > 2\sigma(I)$                | 6169   |                        |
| Absorptionskorrektur                                 | $\psi$ -Scans  |                        |
| Min. / max. Transmission                             | 0,77848/0,90028  |                        |
| Strukturverfeinerung                                 | alle Atome anisotrop   |                        |
| H-Atomlagen  | berechnet  |                        |
| Verfeinerte Parameter                                | 334  |                        |
| Gewichtsschema                                       | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,1028P)^2+2,4092P]$<br>$P=(\max F_o^2+2F_c^2)/3$                     |                        |
| Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | R1   | 0,0512                 |
|  | wR2  | 0,1311                 |
| GooF   | S  | 0,975                  |
| Verwendete Programme                                 | SHELXS97<br>SHELXL97   |                        |
| Hinterlegungsnummer                                  | CCDC-116682  |                        |

Tab. 20: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für  
 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2]_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

|       | X         | Y         | Z          | U(eq) |
|-------|-----------|-----------|------------|-------|
| Re(1) | 0,7804(1) | 0,8109(1) | 0,2432(1)  | 15(1) |
| Zn(1) | 0,5003(1) | 0,5472(1) | 0,1091(1)  | 22(1) |
| Br(1) | 0,9900(1) | 0,9803(1) | 0,3539(1)  | 27(1) |
| Br(2) | 0,7140(1) | 0,9909(1) | 0,2076(1)  | 28(1) |
| Br(3) | 0,3209(1) | 0,4854(1) | 0,1834(1)  | 35(1) |
| Br(4) | 0,4114(1) | 0,6198(1) | -0,0038(1) | 28(1) |
| P(1)  | 0,9167(2) | 0,7866(2) | 0,1161(1)  | 22(1) |
| C(11) | 1,0817(8) | 0,8940(8) | 0,1288(5)  | 21(2) |
| C(12) | 1,090(1)  | 1,019(1)  | 0,1561(7)  | 36(2) |
| C(13) | 1,211(1)  | 1,1003(9) | 0,1599(7)  | 38(2) |
| C(14) | 1,332(1)  | 1,059(1)  | 0,1393(9)  | 55(3) |
| C(15) | 1,327(1)  | 0,934(1)  | 0,1141(9)  | 52(3) |
| C(16) | 1,2042(9) | 0,850(1)  | 0,1078(7)  | 37(2) |
| C(17) | 0,820(1)  | 0,805(1)  | 0,0253(6)  | 41(3) |
| C(18) | 0,950(1)  | 0,6337(9) | 0,0621(7)  | 38(2) |
| P(2)  | 0,8998(2) | 0,6853(2) | 0,2994(1)  | 20(1) |
| C(21) | 0,8301(8) | 0,5200(7) | 0,2430(5)  | 21(2) |
| C(22) | 0,908(1)  | 0,4408(9) | 0,1914(7)  | 32(2) |
| C(23) | 0,847(1)  | 0,3140(8) | 0,1502(6)  | 33(2) |
| C(24) | 0,714(1)  | 0,2681(9) | 0,1603(7)  | 37(2) |
| C(25) | 0,636(1)  | 0,3463(9) | 0,2130(7)  | 35(2) |
| C(26) | 0,6933(9) | 0,4711(9) | 0,2530(6)  | 28(2) |
| C(27) | 1,0860(9) | 0,705(1)  | 0,2932(7)  | 35(2) |
| C(28) | 0,893(1)  | 0,7018(9) | 0,4137(6)  | 32(2) |
| P(3)  | 0,6319(2) | 0,8807(2) | 0,3630(1)  | 20(1) |
| C(31) | 0,5971(8) | 0,8065(8) | 0,4427(6)  | 24(2) |
| C(32) | 0,499(1)  | 0,6961(9) | 0,4214(6)  | 31(2) |
| C(33) | 0,469(1)  | 0,643(1)  | 0,4822(7)  | 40(2) |
| C(34) | 0,539(1)  | 0,697(1)  | 0,5661(8)  | 48(3) |
| C(35) | 0,639(1)  | 0,805(1)  | 0,5889(7)  | 49(3) |
| C(36) | 0,668(1)  | 0,861(1)  | 0,5280(6)  | 33(2) |
| C(37) | 0,681(1)  | 1,0459(8) | 0,4297(6)  | 30(2) |
| C(38) | 0,4577(9) | 0,8646(9) | 0,3134(6)  | 29(2) |
| N(1)  | 0,6552(7) | 0,6893(6) | 0,1824(4)  | 18(1) |
| Cl(1) | 0,8602(4) | 0,3601(4) | 0,4213(3)  | 68(1) |
| Cl(2) | 1,1269(4) | 0,3916(4) | 0,3502(3)  | 71(1) |
| C(1)  | 0,977(2)  | 0,290(1)  | 0,3550(9)  | 67(4) |

### 3.2.3 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{ClReNZnI}_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})$

Zu einer Lösung von 200 mg (0,29 mmol)  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man 93 mg (0,29 mmol)  $\text{ZnI}_2$ . Die Lösung färbt sich sofort tief rotbraun. Man rührt noch 3 h bei Raumtemperatur und überschichtet anschließend die Reaktionslösung mit n-Hexan. Nach ca. 2 Wochen bildet sich ein braunrotes Öl neben wenigen Kristallen von  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{ClReNZnI}_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})$ .

Da nur wenige Kristalle erhalten werden konnten, wurde neben der Kristallstrukturanalyse nur eine IR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt.

IR [KBr]:  $1082\text{ cm}^{-1}$  (sst,  $\nu(\text{ReN})$ )

Eine massenspektrometrische Untersuchung des öligen Rückstands liefert folgendes Ergebnis:

FAB-MS (NBA, 78,128 V): m/z (%) 1059 (3)  $[\text{ReNI}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\text{ZnI}_2]^+$ , 650 (14)  $[\text{ReNCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ , 590 (31)  $[\text{ReNI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]^+$ , 547 (58)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ , 521 (85)  $[\text{ReNCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ , 409 (100)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]^+$ .

Tab. 21: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  
(Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>ClIReNZnI<sub>2</sub>(OPMe<sub>2</sub>Ph)

| Formel  | (Me <sub>2</sub> PhP) <sub>3</sub> ClIReNZnI <sub>2</sub> (OPMe <sub>2</sub> Ph)  |                 |
|---|---|-----------------|
| Summenformel  | C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> ClI <sub>3</sub> NOP <sub>4</sub> ReZn  |                 |
| Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]                     | 1250,28   |                 |
| Kristallsystem                                      | monoklin  |                 |
| Raumgruppe  | P2 <sub>1</sub> /n  |                 |
| Gitterkonstanten [pm]                               | a   | 984,54(7)       |
|   | b   | 3708,9(4)       |
|   | c   | 1182,8(3)       |
| Winkel [°]  | β   | 109,86(1)       |
| Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]                      | 4210(1)·10 <sup>6</sup>   |                 |
| Formeleinheiten                                     | Z   | 4               |
| Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]                        | ρ <sub>x</sub>  | 1,972           |
| Strahlung   | λ   | MoKα            |
| Meßtemperatur [K]                                   | 208(2)  |                 |
| Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ] | μ   | 5,882           |
| F(000)  | 2368  |                 |
| Kristallgröße [mm]                                  | 0,25×0,2×0,1  |                 |
| Kristallbeschreibung                                | orangefarbenes Plättchen  |                 |
| Meßmethode/ Meßbereich                              | θ   | ω-Scans / 3-27° |
| Meßbereich, hkl                                     | -1→12, 0→47, -15→14   |                 |
| Zahl gemessener Reflexe                             | 10715   |                 |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                   | 9119/0,0283   |                 |
| Beobachtete Reflexe/ I>2σ(I)                        | 6270  |                 |
| Absorptionskorrektur                                | ψ-Scans   |                 |
| Min. / max. Transmission                            | 0,78524/0,98042   |                 |
| Strukturverfeinerung                                | alle Atome anisotrop  |                 |
| H-Atomlagen   | berechnet   |                 |
| Verfeinerte Parameter                               | 397   |                 |
| Gewichtsschema                                      | w=1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )+(0,0605P) <sup>2</sup> +31,3370P]<br>P=(maxF <sub>o</sub> <sup>2</sup> +2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3 |                 |
| Gütefaktoren [I>2σ(I)]                              | R1  | 0,0487          |
|   | wR2   | 0,1175          |
| GooF  | S   | 1,022           |
| Verwendete Programme                                | SHELXS97<br>SHELXL97  |                 |
| Hinterlegungsnummer                                 | CCDC-116683   |                 |

Tab. 22: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für  
 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{ClIReNZnI}_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})$

|       | X         | Y         | Z         | U(eq) |
|-------|-----------|-----------|-----------|-------|
| Re(1) | 0,7418(1) | 0,1545(1) | 0,4548(1) | 21(1) |
| Zn(1) | 0,8206(1) | 0,0831(1) | 0,6804(1) | 29(1) |
| I(1)  | 1,0166(1) | 0,1496(1) | 0,4316(1) | 46(1) |
| I(2)  | 0,9071(1) | 0,1089(1) | 0,8808(1) | 60(1) |
| I(3)  | 0,6222(1) | 0,0373(1) | 0,6581(1) | 53(1) |
| Cl(1) | 0,6912(3) | 0,2008(1) | 0,2882(2) | 32(1) |
| N(1)  | 0,7669(7) | 0,1236(2) | 0,5613(6) | 23(2) |
| P(1)  | 0,6993(3) | 0,1099(1) | 0,2956(2) | 31(1) |
| C(11) | 0,525(1)  | 0,0993(3) | 0,2170(9) | 36(2) |
| C(12) | 0,462(1)  | 0,0659(3) | 0,228(1)  | 46(3) |
| C(13) | 0,331(2)  | 0,0584(4) | 0,167(1)  | 73(5) |
| C(14) | 0,255(2)  | 0,0848(5) | 0,092(2)  | 92(6) |
| C(15) | 0,317(2)  | 0,1177(5) | 0,083(1)  | 84(6) |
| C(16) | 0,446(1)  | 0,1253(4) | 0,145(1)  | 55(3) |
| C(17) | 0,773(1)  | 0,0672(3) | 0,351(1)  | 45(3) |
| C(18) | 0,783(1)  | 0,1199(3) | 0,176(1)  | 51(3) |
| P(2)  | 0,5002(2) | 0,1603(1) | 0,4705(2) | 27(1) |
| C(21) | 0,473(1)  | 0,1722(2) | 0,6144(9) | 31(2) |
| C(22) | 0,369(1)  | 0,1962(3) | 0,631(1)  | 47(3) |
| C(23) | 0,341(1)  | 0,2011(4) | 0,736(1)  | 56(4) |
| C(24) | 0,412(2)  | 0,1821(3) | 0,828(1)  | 58(4) |
| C(25) | 0,517(2)  | 0,1583(3) | 0,818(1)  | 53(3) |
| C(26) | 0,547(1)  | 0,1545(3) | 0,711(1)  | 47(3) |
| C(27) | 0,401(1)  | 0,1182(3) | 0,448(1)  | 41(3) |
| C(28) | 0,392(1)  | 0,1910(3) | 0,372(1)  | 48(3) |
| P(3)  | 0,8210(3) | 0,2088(1) | 0,5726(2) | 27(1) |
| C(31) | 0,695(1)  | 0,2422(3) | 0,5961(8) | 30(2) |
| C(32) | 0,638(1)  | 0,2660(3) | 0,510(1)  | 53(3) |
| C(33) | 0,545(2)  | 0,2922(4) | 0,527(1)  | 75(5) |
| C(34) | 0,509(2)  | 0,2947(4) | 0,633(2)  | 77(5) |
| C(35) | 0,566(2)  | 0,2726(4) | 0,718(1)  | 62(4) |
| C(36) | 0,659(1)  | 0,2455(3) | 0,703(1)  | 46(3) |
| C(37) | 0,920(1)  | 0,1960(3) | 0,7142(9) | 45(3) |
| C(38) | 0,946(1)  | 0,2374(3) | 0,521(1)  | 45(3) |

|       | X        | Y          | Z        | U(eq) |
|-------|----------|------------|----------|-------|
| C(42) | 1,294(1) | 0,0152(4)  | 0,839(1) | 60(4) |
| C(43) | 1,317(2) | -0,0101(4) | 0,929(1) | 75(5) |
| C(44) | 1,209(2) | -0,0272(4) | 0,961(1) | 68(4) |
| C(45) | 1,080(2) | -0,0211(4) | 0,900(1) | 66(4) |
| C(46) | 1,053(1) | 0,0044(3)  | 0,810(1) | 59(4) |
| C(47) | 1,225(1) | 0,0936(3)  | 0,713(1) | 51(3) |
| C(48) | 1,193(1) | 0,0362(3)  | 0,547(1) | 47(3) |

### 3.2.4 (Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>ReNZnCl<sub>2</sub>(THF)

Zu einer Lösung von 200 mg (0,29 mmol) ReNCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> in 10 ml THF gibt man 40 mg (0,29 mmol) ZnCl<sub>2</sub>. Die Lösung färbt sich sofort intensiv orangerot. Man rührt noch 3 h bei Raumtemperatur und überschichtet die Lösung danach mit n-Hexan. Nach einem Tag haben sich orangefarbene Kristalle von (Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>ReNZnCl<sub>2</sub>(THF) gebildet.

Ausbeute: 220 mg (Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>ReNZnCl<sub>2</sub>(THF) (85 % der Theorie)

Elementaranalyse für C<sub>28</sub>H<sub>41</sub>NOCl<sub>4</sub>P<sub>3</sub>ReZn:

|      |           |          |          |            |
|------|-----------|----------|----------|------------|
| ber. | C: 37,6 % | H: 4,6 % | N: 1,6 % | Cl: 15,9 % |
| gef. | C: 35,9 % | H: 4,6 % | N: 1,2 % | Cl: 17,0 % |

IR [KBr]: 1097 cm<sup>-1</sup> (sst, ν(ReN))

FD-MS (THF, 0,363 V): m/z (%) 409 (100) [ReNCl<sub>2</sub>Zn(THF)]<sup>+</sup>.

Tab. 23: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  
 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2(\text{THF})\cdot\text{THF}$

| Formel   | $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2(\text{THF})\cdot\text{THF}$ |                         |
|--|---|-------------------------|
| Summenformel   | $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{Cl}_4\text{NO}_2\text{P}_3\text{ReZn}$           |                         |
| Molmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]          | 966,00  |                         |
| Kristallsystem                                       | triklin   |                         |
| Raumgruppe   | $\text{P}\bar{1}$   |                         |
| Gitterkonstanten [pm]                                | a   | 1154,7(2)               |
|  | b   | 1160,8(4)               |
|  | c   | 1591,0(3)               |
| Winkel [°]   | $\alpha$  | 81,69(3)                |
|  | $\beta$   | 85,77(2)                |
|  | $\gamma$  | 67,63(2)                |
| Zellvolumen [ $\text{pm}^3$ ]                        | $1951,1(9)\cdot 10^6$   |                         |
| Formeleinheiten                                      | Z   | 2                       |
| Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]             | $\rho_x$  | 1,644                   |
| Strahlung  | $\lambda$   | MoK $\alpha$            |
| Meßtemperatur [K]                                    | 208(2)  |                         |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | $\mu$   | 4,140                   |
| F(000)   | 964   |                         |
| Kristallgröße [mm]                                   | 0,2×0,15×0,1  |                         |
| Kristallbeschreibung                                 | orangefarbener Block  |                         |
| Meßmethode/ Meßbereich                               | $\theta$  | $\omega$ -Scans / 3-27° |
| Meßbereich, hkl                                      | -1→14, -14→14, -20→20   |                         |
| Zahl gemessener Reflexe                              | 9761  |                         |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                    | 8478/0,028  |                         |
| Beobachtete Reflexe/ $I > 2\sigma(I)$                | 6849  |                         |
| Absorptionskorrektur                                 | $\psi$ -Scans   |                         |
| Min. / max. Transmission                             | 0,82115/0,95087   |                         |
| Strukturverfeinerung                                 | alle Atome anisotrop,<br>Lösungsmittel isotrop                                    |                         |
| H-Atomlagen  | berechnet   |                         |
| Verfeinerte Parameter                                | 389   |                         |
| Gewichtsschema                                       | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0497P)^2+2,7544P]$<br>$P=(\max F_o^2+2F_c^2)/3$          |                         |
| Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | R1  | 0,0347                  |
|  | wR2   | 0,0777                  |
| GooF   | S   | 0,921                   |
| Verwendete Programme                                 | SHELXS97<br>SHELXL97  |                         |
| Hinterlegungsnummer                                  | CCDC-116684   |                         |

Tab. 24: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für  
 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2(\text{THF}) \cdot \text{THF}$

|       | X         | Y         | Z          | U(eq)  |
|-------|-----------|-----------|------------|--------|
| Re(1) | 0,4534(1) | 0,7140(1) | 0,2552(1)  | 22(1)  |
| Zn(1) | 0,7268(1) | 0,6885(1) | 0,1121(1)  | 31(1)  |
| N(1)  | 0,5803(4) | 0,6953(4) | 0,1918(3)  | 25(1)  |
| Cl(1) | 0,2466(1) | 0,7762(1) | 0,3348(1)  | 40(1)  |
| Cl(2) | 0,5050(1) | 0,5059(1) | 0,3356(1)  | 34(1)  |
| Cl(3) | 0,6911(2) | 0,6716(2) | -0,0194(1) | 49(1)  |
| Cl(4) | 0,8075(2) | 0,8244(2) | 0,1360(1)  | 59(1)  |
| P(1)  | 0,5473(2) | 0,7485(1) | 0,3797(1)  | 34(1)  |
| C(11) | 0,6987(5) | 0,6243(5) | 0,4037(3)  | 32(1)  |
| C(12) | 0,7138(6) | 0,5277(5) | 0,4697(4)  | 41(1)  |
| C(13) | 0,8299(8) | 0,4360(7) | 0,4869(5)  | 57(2)  |
| C(14) | 0,9307(8) | 0,4399(8) | 0,4402(6)  | 66(2)  |
| C(15) | 0,9197(7) | 0,5345(9) | 0,3747(5)  | 63(2)  |
| C(16) | 0,8034(6) | 0,6275(7) | 0,3559(4)  | 46(2)  |
| C(17) | 0,4533(7) | 0,7470(8) | 0,4759(4)  | 65(2)  |
| C(18) | 0,5839(8) | 0,8886(6) | 0,3792(6)  | 68(2)  |
| P(2)  | 0,3582(1) | 0,9322(1) | 0,1926(1)  | 27(1)  |
| C(21) | 0,3403(5) | 1,0556(5) | 0,2582(3)  | 32(1)  |
| C(22) | 0,4100(6) | 1,1318(6) | 0,2417(4)  | 43(2)  |
| C(23) | 0,3941(8) | 1,2241(6) | 0,2933(5)  | 57(2)  |
| C(24) | 0,3093(8) | 1,2420(6) | 0,3596(5)  | 59(2)  |
| C(25) | 0,2412(8) | 1,1685(6) | 0,3760(4)  | 60(2)  |
| C(26) | 0,2559(6) | 1,0742(6) | 0,3259(4)  | 43(2)  |
| C(27) | 0,2001(6) | 0,9866(6) | 0,1527(4)  | 47(2)  |
| C(28) | 0,4454(7) | 0,9681(5) | 0,0996(4)  | 43(2)  |
| P(3)  | 0,3559(1) | 0,6253(1) | 0,1618(1)  | 27(1)  |
| C(31) | 0,2724(5) | 0,7169(5) | 0,0672(3)  | 29(1)  |
| C(32) | 0,1426(6) | 0,7568(5) | 0,0628(4)  | 38(1)  |
| C(33) | 0,0792(6) | 0,8351(6) | -0,0074(4) | 47(1)  |
| C(34) | 0,1464(7) | 0,8731(6) | -0,0736(4) | 49(2)  |
| C(35) | 0,2753(7) | 0,8322(6) | -0,0708(4) | 46(2)  |
| C(36) | 0,3378(6) | 0,7554(5) | -0,0002(4) | 36(1)  |
| C(37) | 0,4788(6) | 0,4924(5) | 0,1217(4)  | 38(1)  |
| C(38) | 0,2488(6) | 0,5589(6) | 0,2178(4)  | 43(2)  |
| O(41) | 0,8541(4) | 0,5179(4) | 0,1576(3)  | 44(1)  |
| C(42) | 0,8238(7) | 0,4102(6) | 0,1917(6)  | 62(2)  |
| C(43) | 0,9492(7) | 0,3087(6) | 0,2187(5)  | 59(2)  |
| C(44) | 1,0447(8) | 0,3494(8) | 0,1666(8)  | 101(4) |
| C(45) | 0,9816(7) | 0,4782(8) | 0,1323(6)  | 75(3)  |

|        | X         | Y         | Z         | U(eq)  |
|--------|-----------|-----------|-----------|--------|
| O(51)  | 0,9010(6) | 0,9591(6) | 0,3128(4) | 116(2) |
| C(52)  | 0,786(2)  | 1,060(1)  | 0,2911(9) | 63(4)  |
| C(53)  | 0,775(2)  | 1,149(2)  | 0,352(1)  | 94(5)  |
| C(54)  | 0,866(1)  | 1,096(1)  | 0,416(1)  | 76(5)  |
| C(55)  | 0,916(2)  | 0,960(2)  | 0,4039(8) | 88(5)  |
| C(52') | 0,831(2)  | 1,090(1)  | 0,290(1)  | 87(6)  |
| C(53') | 0,756(2)  | 1,111(2)  | 0,369(1)  | 106(7) |
| C(54') | 0,837(2)  | 1,021(2)  | 0,442(1)  | 72(5)  |
| C(55') | 0,908(2)  | 0,901(2)  | 0,401(1)  | 66(5)  |

### 3.2.5 (Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>ReNZnBr<sub>2</sub>(THF)

Zu einer Lösung von 200 mg (0,25 mmol) ReNBr<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> in 10 ml THF gibt man 60 mg (0,25 mmol) ZnBr<sub>2</sub>. Die Lösung färbt sich sofort intensiv orangerot. Man rührt noch 3 h bei Raumtemperatur und überschichtet die Lösung danach mit n-Hexan. Nach ca. 3 Wochen bilden sich Kristalle von (Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>ReNZnBr<sub>2</sub>(THF). Bei Einwirkung von Sauerstoff bilden sich wenige Kristalle von (Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>ReNZnBr<sub>2</sub>(OPMe<sub>2</sub>Ph).

Ausbeute: 189 mg (Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>ReNZnBr<sub>2</sub>(THF) (70 % der Theorie)

Elementaranalyse für C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>NOBr<sub>4</sub>P<sub>3</sub>ReZn:

|      |           |          |          |
|------|-----------|----------|----------|
| ber. | C: 32,1 % | H: 3,8 % | N: 1,3 % |
| gef. | C: 34,0 % | H: 2,7 % | N: 1,3 % |

IR [KBr]: 1091 cm<sup>-1</sup> (sst, ν(ReN))

FAB-MS (NBA, 90,868 V): m/z (%) 694 (49) [ReNBr(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 637 (46) [ReNBr<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 556 (100) [ReNBr(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 499 (34) [ReNBr(PMe<sub>2</sub>Ph)]<sup>+</sup>.

Tab. 25: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  
 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2(\text{THF})\cdot\text{THF}$

| Formel   |           | $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2(\text{THF})\cdot\text{THF}$ |
|--|-----------|---|
| Summenformel   |           | $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{Br}_4\text{NO}_2\text{P}_3\text{ReZn}$           |
| Molmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]          |           | 1134,84   |
| Kristallsystem                                       |           | triklin   |
| Raumgruppe   |           | $\text{P}\bar{1}$   |
| Gitterkonstanten [pm]                                | a         | 1172,8(3)   |
|  | b         | 1180,3(2)   |
|  | c         | 1596,8(2)   |
| Winkel [°]   | $\alpha$  | 82,68(2)  |
|  | $\beta$   | 85,5(2)   |
|  | $\gamma$  | 66,28(1)  |
| Zellvolumen [ $\text{pm}^3$ ]                        |           | $2006,2(6)\cdot 10^6$   |
| Formeleinheiten                                      | Z         | 2   |
| Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]             | $\rho_x$  | 1,893   |
| Strahlung  | $\lambda$ | MoK $\alpha$  |
| Meßtemperatur [K]                                    |           | 208(2)  |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | $\mu$     | 7,743   |
| F(000)   |           | 1108  |
| Kristallgröße [mm]                                   |           | 0,3×0,15×0,1  |
| Kristallbeschreibung                                 |           | orangefarbener Block  |
| Meßmethode/ Meßbereich                               | $\theta$  | $\omega$ -Scans / 3-29°   |
| Meßbereich, hkl                                      |           | -15→15, -16→16, -1→21   |
| Zahl gemessener Reflexe                              |           | 11660   |
| Zahl unabhängiger Reflexe / R(int)                   |           | 10582 / 0,0402  |
| Beobachtete Reflexe / $I > 2\sigma(I)$               |           | 7100  |
| Absorptionskorrektur                                 |           | $\psi$ -Scans   |
| Min. / max. Transmission                             |           | 0,7612 / 0,9843   |
| Strukturverfeinerung                                 |           | alle Atome anisotrop  |
| H-Atomlagen  |           | berechnet   |
| Verfeinerte Parameter                                |           | 352   |
| Gewichtsschema                                       |           | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0598P)^2+11,6009P]$<br>$P=(\max F_o^2+2F_c^2)/3$         |
| Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | R1        | 0,0577  |
|  | wR2       | 0,1231  |
| GooF   | S         | 0,999   |
| Verwendete Programme                                 |           | SHELXS97<br>SHELXL97  |

Tab. 26: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für  
 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2(\text{THF}) \cdot \text{THF}$

|       | X         | Y         | Z         | U(eq) |
|-------|-----------|-----------|-----------|-------|
| Re(1) | 0,5535(1) | 0,7789(1) | 0,2438(1) | 23(1) |
| N(1)  | 0,4249(6) | 0,7994(6) | 0,3056(4) | 26(2) |
| Zn(1) | 0,2776(1) | 0,8088(1) | 0,3828(1) | 32(1) |
| Br(1) | 0,7724(1) | 0,7126(1) | 0,1590(1) | 44(1) |
| Br(2) | 0,4945(1) | 0,9967(1) | 0,1610(1) | 35(1) |
| Br(3) | 0,3045(1) | 0,8362(1) | 0,5219(1) | 48(1) |
| Br(4) | 0,2031(1) | 0,6591(1) | 0,3617(1) | 58(1) |
| P(1)  | 0,6459(2) | 0,8685(2) | 0,3379(2) | 27(1) |
| C(11) | 0,7285(8) | 0,7779(8) | 0,4319(6) | 31(2) |
| C(12) | 0,6616(9) | 0,7474(8) | 0,5007(6) | 32(2) |
| C(13) | 0,8593(8) | 0,7363(9) | 0,4362(7) | 38(2) |
| C(14) | 0,918(1)  | 0,666(1)  | 0,5078(7) | 49(3) |
| C(15) | 0,853(1)  | 0,633(1)  | 0,5744(8) | 54(3) |
| C(16) | 0,725(1)  | 0,6762(9) | 0,5727(7) | 43(2) |
| C(17) | 0,5195(9) | 0,9990(8) | 0,3804(6) | 34(2) |
| C(18) | 0,7484(9) | 0,9364(9) | 0,2864(6) | 37(2) |
| P(2)  | 0,6503(2) | 0,5637(2) | 0,3070(2) | 28(1) |
| C(21) | 0,6627(9) | 0,4387(8) | 0,2450(6) | 35(2) |
| C(22) | 0,593(1)  | 0,3699(9) | 0,2634(7) | 48(3) |
| C(23) | 0,604(1)  | 0,277(1)  | 0,2134(8) | 63(4) |
| C(24) | 0,685(1)  | 0,252(1)  | 0,1468(8) | 64(4) |
| C(25) | 0,747(1)  | 0,412(1)  | 0,1755(7) | 45(2) |
| C(26) | 0,758(1)  | 0,319(1)  | 0,1280(8) | 60(3) |
| C(27) | 0,8076(9) | 0,5081(9) | 0,3444(7) | 40(2) |
| C(28) | 0,568(1)  | 0,5349(9) | 0,4022(6) | 41(2) |
| P(3)  | 0,4636(2) | 0,7417(2) | 0,1192(2) | 36(1) |
| C(31) | 0,3098(9) | 0,8607(9) | 0,0976(6) | 37(2) |
| C(32) | 0,291(1)  | 0,9597(9) | 0,0356(7) | 45(2) |
| C(33) | 0,171(1)  | 1,049(1)  | 0,0197(9) | 61(3) |
| C(34) | 0,208(1)  | 0,855(1)  | 0,1446(7) | 52(3) |
| C(35) | 0,073(1)  | 1,039(1)  | 0,068(1)  | 77(5) |
| C(36) | 0,090(1)  | 0,943(2)  | 0,1290(9) | 77(5) |
| C(37) | 0,553(1)  | 0,743(2)  | 0,0220(7) | 76(5) |
| C(38) | 0,432(1)  | 0,602(1)  | 0,119(1)  | 80(5) |

---

---

|      | X         | Y         | Z         | U(eq)   |
|------|-----------|-----------|-----------|---------|
| O(1) | 0,1501(6) | 0,9742(6) | 0,3353(5) | 42(2)   |
| C(1) | 0,0199(9) | 1,016(1)  | 0,365(1)  | 74(5)   |
| C(2) | -0,041(1) | 1,145(2)  | 0,330(1)  | 138(10) |
| C(3) | 0,052(1)  | 1,184(1)  | 0,2799(9) | 62(3)   |
| C(4) | 0,1746(5) | 1,0823(5) | 0,2998(4) | 62(4)   |
| O(2) | 0,1172(5) | 0,3915(5) | 0,0917(4) | 80      |
| C(5) | 0,2286(5) | 0,3478(5) | 0,1561(4) | 80      |
| C(6) | 0,1128(5) | 0,5429(5) | 0,1810(4) | 80      |
| C(7) | 0,2260(5) | 0,4518(5) | 0,1986(4) | 80      |
| C(8) | 0,1207(5) | 0,5236(5) | 0,0840(4) | 80      |

---

Tab. 27: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  
(Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>ReNZnBr<sub>2</sub>(OPMe<sub>2</sub>Ph)

| Formel  |                | (Me <sub>2</sub> PhP) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> ReNZnBr <sub>2</sub> (OPMe <sub>2</sub> Ph)  |
|---|----------------|---|
| Summenformel  |                | C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>4</sub> NOP <sub>4</sub> ReZn   |
| Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]                     |                | 1153,77   |
| Kristallsystem                                      |                | monoklin  |
| Raumgruppe  |                | P2 <sub>1</sub> /n  |
| Gitterkonstanten [pm]                               | a              | 960,7(2)  |
|   | b              | 3707,3(5)   |
|   | c              | 1178,7(2)   |
| Winkel [°]  | β              | 103,42(2)   |
| Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]                      |                | 4084(1)·10 <sup>6</sup>   |
| Formeleinheiten                                     | Z              | 4   |
| Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]                        | ρ <sub>x</sub> | 1,877   |
| Strahlung   | λ              | MoKα  |
| Meßtemperatur [K]                                   |                | 208(2)  |
| Linearer Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ] | μ              | 7,645   |
| F(000)  |                | 2224  |
| Kristallgröße [mm]                                  |                | 0,4 × 0,2 × 0,2   |
| Kristallbeschreibung                                |                | braune Nadel  |
| Meßmethode/ Meßbereich                              | θ              | ω-Scans / 3-27  |
| Meßbereich, hkl                                     |                | -12→12, -1→47, -1→15  |
| Zahl gemessener Reflexe                             |                | 10415   |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                   |                | 8820 / 0,1000   |
| Beobachtete Reflexe/ I>2σ(I)                        |                | 4780  |
| Absorptionskorrektur                                |                | ψ-Scans   |
| Min. / max. Transmission                            |                | 0,7963 / 0,9659   |
| Strukturverfeinerung                                |                | alle Atome anisotrop  |
| H-Atomlagen   |                | berechnet   |
| Verfeinerte Parameter                               |                | 392   |
| Gewichtsschema                                      |                | w=1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )+(0,0316P) <sup>2</sup> +98,3744P]<br>P=(maxF <sub>o</sub> <sup>2</sup> +2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3 |
| Gütefaktoren [I>2σ(I)]                              | R1             | 0,0632  |
|   | wR2            | 0,1192  |
| GooF  | S              | 1,043   |
| Verwendete Programme                                |                | SHELXS86, SHELXL97  |

Tab. 28: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für  
 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Br}_2\text{ReNZnBr}_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})$

|       | X         | Y         | Z         | U(eq) |
|-------|-----------|-----------|-----------|-------|
| Re(1) | 0,7559(1) | 0,3461(1) | 0,5298(1) | 21(1) |
| Zn(1) | 0,6781(2) | 0,4183(1) | 0,3050(2) | 35(1) |
| Br(1) | 0,8137(2) | 0,2976(1) | 0,7048(1) | 32(1) |
| Br(2) | 0,4925(2) | 0,3493(1) | 0,5545(1) | 35(1) |
| Br(3) | 0,5913(2) | 0,3939(1) | 0,1166(2) | 52(1) |
| Br(4) | 0,8712(2) | 0,4593(1) | 0,3320(2) | 61(1) |
| N(1)  | 0,730(1)  | 0,3775(3) | 0,422(1)  | 26(3) |
| P(1)  | 0,6735(4) | 0,2920(1) | 0,4105(3) | 27(1) |
| C(11) | 0,800(2)  | 0,2581(4) | 0,386(1)  | 31(4) |
| C(12) | 0,842(2)  | 0,2550(5) | 0,282(2)  | 45(5) |
| C(13) | 0,932(2)  | 0,2282(5) | 0,263(2)  | 54(5) |
| C(14) | 0,984(2)  | 0,2041(6) | 0,350(2)  | 63(6) |
| C(15) | 0,941(2)  | 0,2062(6) | 0,453(2)  | 63(6) |
| C(16) | 0,852(2)  | 0,2331(5) | 0,474(2)  | 48(5) |
| C(17) | 0,577(2)  | 0,3055(4) | 0,268(1)  | 40(4) |
| C(18) | 0,544(2)  | 0,2647(4) | 0,461(1)  | 39(4) |
| P(2)  | 1,0034(4) | 0,3407(1) | 0,5129(4) | 28(1) |
| C(21) | 1,026(2)  | 0,3299(3) | 0,367(1)  | 29(3) |
| C(22) | 0,973(2)  | 0,3427(5) | 0,160(2)  | 49(4) |
| C(23) | 0,948(2)  | 0,3477(4) | 0,271(1)  | 32(3) |
| C(24) | 1,076(2)  | 0,3187(5) | 0,144(2)  | 49(5) |
| C(25) | 1,157(2)  | 0,3010(5) | 0,241(2)  | 51(5) |
| C(26) | 1,131(2)  | 0,3062(5) | 0,350(2)  | 45(4) |
| C(27) | 1,116(2)  | 0,3092(5) | 0,611(2)  | 44(5) |
| C(28) | 1,104(2)  | 0,3830(5) | 0,535(2)  | 45(4) |
| P(3)  | 0,7992(4) | 0,3908(1) | 0,6896(4) | 29(1) |
| C(31) | 0,978(2)  | 0,4022(4) | 0,767(2)  | 37(4) |
| C(32) | 1,040(2)  | 0,4355(4) | 0,755(2)  | 45(4) |
| C(33) | 1,178(2)  | 0,4432(5) | 0,816(2)  | 62(6) |
| C(34) | 1,252(2)  | 0,4182(6) | 0,892(2)  | 89(9) |
| C(35) | 1,195(2)  | 0,3852(6) | 0,908(2)  | 77(7) |
| C(36) | 1,058(2)  | 0,3772(5) | 0,845(2)  | 53(5) |
| C(37) | 0,717(2)  | 0,4332(4) | 0,630(2)  | 46(5) |
| C(38) | 0,714(2)  | 0,3801(5) | 0,810(2)  | 50(5) |

|       | X         | Y         | Z         | U(eq) |
|-------|-----------|-----------|-----------|-------|
| O(1)  | 0,524(1)  | 0,4411(3) | 0,364(1)  | 50(3) |
| P(4)  | 0,3666(5) | 0,4469(1) | 0,3267(4) | 37(1) |
| C(41) | 0,323(2)  | 0,4797(4) | 0,214(2)  | 43(4) |
| C(42) | 0,182(2)  | 0,4896(5) | 0,165(2)  | 57(5) |
| C(43) | 0,152(3)  | 0,5159(6) | 0,079(2)  | 72(6) |
| C(44) | 0,263(3)  | 0,5306(5) | 0,038(2)  | 60(5) |
| C(45) | 0,399(3)  | 0,5215(5) | 0,086(2)  | 72(7) |
| C(46) | 0,432(2)  | 0,4957(5) | 0,172(2)  | 60(6) |
| C(47) | 0,300(2)  | 0,4626(5) | 0,448(2)  | 50(5) |
| C(48) | 0,272(2)  | 0,4070(5) | 0,274(2)  | 61(6) |

### 3.2.6 (Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>ClIReNZnI<sub>2</sub>(THF)

Zu einer Lösung von 200 mg (0,29 mmol) ReNCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> in 10 ml THF gibt man einen zehnfachen molaren Überschuß (930 mg, 2,9 mmol) ZnI<sub>2</sub>. Die Lösung färbt sich sofort tief rot. Man rührt noch 3 h bei Raumtemperatur und überschichtet die Lösung dann mit n-Hexan. Nach wenigen Tagen bilden sich Kristalle von (Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>ClIReNZnI<sub>2</sub>(THF).

Ausbeute: 160 mg [(Me<sub>2</sub>PhP)<sub>3</sub>ClIReNZnI<sub>2</sub>(THF)] (ca. 50 % der Theorie)

Elementaranalyse für C<sub>28</sub>H<sub>41</sub>NOI<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub>P<sub>3</sub>ReZn:

|  |           |          |          |
|--|-----------|----------|----------|
| ber. für C <sub>28</sub> H <sub>41</sub> NOI <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>3</sub> ReZn: | C: 34,2 % | H: 4,2 % | N: 1,4 % |
| gef.   | C: 34,4 % | H: 4,2 % | N: 1,3 % |

IR [KBr]: 1092 cm<sup>-1</sup> (sst, ν(ReN))

FD-MS (THF, 0,203 V): m/z (%) 731 (100) [ReNI<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 639 (61) [ReNClI(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 549 (4) [ReNCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 408 (21) [ReNCl<sub>2</sub>Zn(THF)]<sup>+</sup>.

Tab. 29: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  
 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_{1,62}\text{I}_{0,38}\text{ReNZnI}_2(\text{THF}) \cdot \text{THF}$

| Formel   |           | $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_{1,62}\text{I}_{0,38}\text{ReNZnI}_2(\text{THF}) \cdot \text{THF}$ |
|--|-----------|--|
| Summenformel   |           | $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{Cl}_{1,62}\text{I}_{2,38}\text{NO}_2\text{P}_3\text{ReZn}$            |
| Molmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]          |           | 1184,11  |
| Kristallsystem                                       |           | triklin  |
| Raumgruppe   |           | $\text{P}\bar{1}$  |
| Gitterkonstanten [pm]                                | a         | 1182,5(3)  |
|  | b         | 1188,3(6)  |
|  | c         | 1618,2(3)  |
| Winkel [°]   | $\alpha$  | 82,15(3)   |
|  | $\beta$   | 87,54(3)   |
|  | $\gamma$  | 65,68(3)   |
| Zellvolumen [ $\text{pm}^3$ ]                        |           | $2052(1)\cdot 10^6$  |
| Formeleinheiten                                      | Z         | 2  |
| Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]             | $\rho_x$  | 1,916  |
| Strahlung  | $\lambda$ | MoK $\alpha$   |
| Meßtemperatur [K]                                    |           | 208(2)   |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | $\mu$     | 5,574  |
| F(000)   |           | 1136   |
| Kristallgröße [mm]                                   |           | 0,3×0,2×0,15   |
| Meßmethode/ Meßbereich                               | $\theta$  | $\omega$ -Scans / 3-27° [11]   |
| Meßbereich, hkl                                      |           | -17→17, -17→17, -1→23  |
| Zahl gemessener Reflexe                              |           | 14251  |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                    |           | 13014/0,0343   |
| Beobachtete Reflexe/ $I > 2\sigma(I)$                |           | 9470   |
| Absorptionskorrektur                                 |           | $\psi$ -Scans  |
| Min. / max. Transmission                             |           | 0,80687/0,96250  |
| Strukturverfeinerung                                 |           | alle Atome anisotrop,<br>Lösungsmittel isotrop   |
| H-Atomlagen  |           | berechnet  |
| Verfeinerte Parameter                                |           | 382  |
| Gewichtsschema                                       |           | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,1116P)^2+10,4708P]$<br>$P=(\max F_o^2+2F_c^2)/3$                              |
| Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | R1        | 0,0691   |
|  | wR2       | 0,1919   |
| Goof   | S         | 1,102  |
| Verwendete Programme                                 |           | SHELXS86<br>SHELXL97   |
| Hinterlegungsnummer                                  |           | CCDC-116685  |

Tab. 30: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_{1,62}\text{I}_{0,38}\text{ReNZnI}_2(\text{THF}) \cdot \text{THF}$ 

|       | X          | Y          | Z         | U(eq) |
|-------|------------|------------|-----------|-------|
| Re(1) | 0,0397(1)  | 0,2907(1)  | 0,2437(1) | 28(1) |
| I(2)  | -0,0325(4) | 0,5311(3)  | 0,1597(3) | 40(1) |
| I(3)  | -0,2110(1) | 0,3429(1)  | 0,5203(1) | 78(1) |
| I(4)  | -0,3127(1) | 0,1639(1)  | 0,3494(1) | 93(1) |
| Cl(1) | 0,2434(3)  | 0,2254(3)  | 0,1689(2) | 48(1) |
| Cl(2) | -0,012(1)  | 0,4921(7)  | 0,1606(8) | 45(2) |
| Zn(1) | -0,2313(1) | 0,3191(1)  | 0,3751(1) | 45(1) |
| N(1)  | -0,0866(7) | 0,3114(7)  | 0,3024(5) | 34(2) |
| P(1)  | 0,1399(2)  | 0,0740(2)  | 0,3075(2) | 33(1) |
| C(11) | 0,152(1)   | -0,0468(9) | 0,2449(7) | 39(2) |
| C(12) | 0,232(1)   | -0,069(1)  | 0,1768(7) | 47(3) |
| C(13) | 0,245(1)   | -0,160(1)  | 0,1287(8) | 60(3) |
| C(14) | 0,179(2)   | -0,233(1)  | 0,148(1)  | 69(4) |
| C(15) | 0,101(2)   | -0,214(1)  | 0,215(1)  | 70(4) |
| C(16) | 0,087(1)   | -0,121(1)  | 0,2631(8) | 51(3) |
| C(17) | 0,059(1)   | 0,041(1)   | 0,3999(7) | 51(3) |
| C(18) | 0,297(1)   | 0,018(1)   | 0,3448(8) | 47(3) |
| P(2)  | 0,1361(2)  | 0,3766(2)  | 0,3368(2) | 35(1) |
| C(21) | 0,2232(9)  | 0,2834(9)  | 0,4320(7) | 38(2) |
| C(22) | 0,351(1)   | 0,244(1)   | 0,4385(8) | 49(3) |
| C(23) | 0,413(1)   | 0,171(1)   | 0,512(1)  | 62(3) |
| C(24) | 0,350(2)   | 0,138(1)   | 0,575(1)  | 71(4) |
| C(25) | 0,223(2)   | 0,179(1)   | 0,5697(8) | 62(3) |
| C(26) | 0,160(1)   | 0,252(1)   | 0,4985(7) | 48(3) |
| C(27) | 0,013(1)   | 0,509(1)   | 0,3762(8) | 48(3) |
| C(28) | 0,239(1)   | 0,440(1)   | 0,2839(9) | 51(3) |
| P(3)  | -0,053(3)  | 0,2556(3)  | 0,1199(2) | 45(1) |
| C(31) | -0,201(1)  | 0,384(1)   | 0,0878(7) | 43(2) |
| C(32) | -0,212(1)  | 0,475(1)   | 0,0219(8) | 51(3) |
| C(33) | -0,324(2)  | 0,570(1)   | -0,002(1) | 70(4) |
| C(34) | -0,429(1)  | 0,579(2)   | 0,043(2)  | 70(4) |
| C(35) | -0,421(1)  | 0,491(2)   | 0,110(2)  | 71(4) |
| C(36) | -0,306(1)  | 0,395(1)   | 0,1319(8) | 56(3) |
| C(37) | -0,092(2)  | 0,124(1)   | 0,122(1)  | 74(5) |
| C(38) | 0,045(2)   | 0,244(2)   | 0,0298(9) | 74(5) |

|       | X          | Y          | Z         | U(eq) |
|-------|------------|------------|-----------|-------|
| O(41) | -0,3608(8) | 0,4881(7)  | 0,3252(7) | 60(2) |
| C(42) | -0,337(1)  | 0,595(1)   | 0,297(1)  | 78(5) |
| C(43) | -0,459(2)  | 0,697(1)   | 0,274(1)  | 77(5) |
| C(44) | -0,546(2)  | 0,659(2)   | 0,328(1)  | 96(7) |
| C(45) | -0,491(1)  | 0,531(1)   | 0,350(1)  | 79(5) |
| O(51) | 0,5797(8)  | -0,0076(8) | 0,1783(5) | 81(2) |
| C(52) | 0,586(1)   | 0,099(1)   | 0,1240(7) | 76(3) |
| C(53) | 0,667(1)   | 0,025(1)   | 0,0577(7) | 73(3) |
| C(54) | 0,714(1)   | -0,106(1)  | 0,1055(7) | 84(3) |
| C(55) | 0,706(1)   | -0,084(1)  | 0,1936(7) | 76(3) |

### 3.3 Reaktionen mit Niobhalogeniden

#### 3.3.1. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$ und $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}[\text{NbCl}_6]$

Zu einer Lösung von 200 mg (0,29 mmol)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  in 10 ml Toluol werden 77 mg (0,29 mmol)  $\text{NbCl}_5$  gegeben. Es fällt ein hellbrauner Niederschlag aus. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat mit n-Hexan überschichtet. Nach 1 Tag bilden sich rote Mikrokristalle der Verbindung  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2[\text{NbCl}_4]$  und braunrote Mikrokristalle  $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}[\text{NbCl}_6]$  neben braunem Pulver. Die Kristalle sind für eine Kristallstrukturanalyse nicht geeignet. Der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und ebenfalls mit n-Hexan überschichtet. Nach ca. einer Woche bilden sich wenige Kristalle der Verbindung  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2[\text{ReCl}_4]$ .

Einkristalle der Verbindungen  $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}[\text{NbCl}_6]$  und  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$  erhält man, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit soweit herabsetzt, daß sich die Kristalle während der Reaktion bilden können. Dazu wird in ein Schlenkrohr 200 mg (0,29 mmol)  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  gegeben. Dann wird ein Schnappdeckelglas in das Schlenkrohr gestellt. In das Schnappdeckelglas werden 77 mg (0,29 mmol)  $\text{NbCl}_5$  gegeben. Es wird soviel Toluol zugegeben, daß das Schnappdeckelglas vollständig bedeckt ist. Die Reaktanden können über die Lösungsmittelphase langsam

miteinander reagieren. Auf diese Weise bilden sich verschiedene Einkristalle, die sich optisch unterscheiden.  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$  kristallisiert in roten Plättchen, während  $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}[\text{NbCl}_6]$  rotbraune Säulen bildet.

Eine Bestimmung der Ausbeute ist nicht möglich, da sich die anfallenden Komponenten nur sehr schwer voneinander trennen lassen. Die Verbindung  $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}[\text{NbCl}_6]$  wird nur in sehr geringer Ausbeute gebildet. Deshalb konnte keine weitere Analytik durchgeführt werden.

$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2[\text{NbCl}_4]$  konnte durch Auslesen von Kristallen massenspektrometrisch und IR-spektroskopisch untersucht werden. Auch eine magnetische Messung konnte auf diese Weise durchgeführt werden.

Elementaranalyse für  $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{Cl}_8\text{NP}_6\text{Re}_2\text{Nb}$ :

|      |           |          |          |
|------|-----------|----------|----------|
| ber. | C: 35,9 % | H: 4,1 % | N: 1,7 % |
| gef. | C: 36,0 % | H: 4,2 % | N: 1,7 % |

IR [KBr]:  $1032\text{ cm}^{-1}$ , (s,  $\nu(\text{ReN})$ ),

FAB-MS (NBA, 34,45 V): m/z (%) 686 (4)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ , 650 (71)  $[\text{ReNCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ , 547 (100)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ , 512 (86)  $[\text{ReNCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ , 409 (29)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]^+$ .

Tab. 31: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  
 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8$

| Formel   |           | $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8$ |
|--|-----------|--|
| Summenformel   |           | $\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{Cl}_8\text{N}_2\text{NbP}_6\text{Re}_2$                       |
| Molmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]          |           | 1790,03  |
| Kristallsystem                                       |           | triklin  |
| Raumgruppe   |           | $\text{P}\bar{1}$  |
| Gitterkonstanten [pm]                                | a         | 1074,5(1)  |
|  | b         | 1289,1(2)  |
|  | c         | 1299,3(2)  |
| Winkel [°]   | $\alpha$  | 85,25(2)   |
|  | $\beta$   | 81,04(2)   |
|  | $\gamma$  | 86,02(1)   |
| Zellvolumen [ $\text{pm}^3$ ]                        |           | $1768,7(4)\cdot 10^6$  |
| Formeleinheiten                                      | Z         | 1  |
| Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]             | $\rho_x$  | 1,681  |
| Strahlung  | $\lambda$ | MoK $\alpha$   |
| Meßtemperatur [K]                                    |           | 208(2)   |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | $\mu$     | 4,049  |
| F(000)   |           | 885  |
| Kristallgröße [mm]                                   |           | 0,2×0,15×0,05  |
| Kristallbeschreibung                                 |           | rotes Plättchen  |
| Meßmethode/ Meßbereich                               | $\theta$  | $\omega$ -Scans / 3-27°  |
| Meßbereich, hkl                                      |           | -1→13, -16→16, -16→16  |
| Zahl gemessener Reflexe                              |           | 8963   |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                    |           | 7709 / 0,0373  |
| Beobachtete Reflexe/ $I > 2\sigma(I)$                |           | 6236   |
| Absorptionskorrektur                                 |           | $\psi$ -Scans  |
| Min. / max. Transmission                             |           | 0,81698 / 0,96562  |
| Strukturverfeinerung                                 |           | alle Atome anisotrop   |
| H-Atomlagen  |           | berechnet  |
| Verfeinerte Parameter                                |           | 367  |
| Gewichtsschema                                       |           | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0539P)^2+3,2619P]$<br>$P=(\max F_o^2+2F_c^2)/3$                       |
| Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | R1        | 0,0345   |
|  | wR2       | 0,0779   |
| GooF   | S         | 0,890  |
| Verwendete Programme                                 |           | SHELXS97, SHELXL97   |

Tab. 32: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für  
 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8$

|       | X          | Y         | Z         | U(eq)  |
|-------|------------|-----------|-----------|--------|
| Re(1) | 0,3912(1)  | 0,7660(1) | 0,6923(1) | 21(1)  |
| Nb(2) | 0,5000     | 1,0000    | 0,5000    | 27(1)  |
| Cl(1) | 0,3111(1)  | 0,6298(1) | 0,8289(1) | 32(1)  |
| Cl(2) | 0,5664(1)  | 0,6415(1) | 0,6414(1) | 35(1)  |
| Cl(3) | 0,3099(1)  | 0,9973(1) | 0,4253(1) | 39(1)  |
| Cl(4) | 0,4002(1)  | 1,1244(1) | 0,6140(1) | 39(1)  |
| P(1)  | 0,2946(1)  | 0,6644(1) | 0,5726(1) | 27(1)  |
| C(11) | 0,1305(5)  | 0,6898(4) | 0,5525(4) | 29(1)  |
| C(12) | 0,0944(5)  | 0,7845(5) | 0,5038(5) | 36(1)  |
| C(13) | -0,0293(6) | 0,8089(5) | 0,4926(5) | 44(2)  |
| C(14) | -0,1199(6) | 0,7374(6) | 0,5281(5) | 46(2)  |
| C(15) | -0,0844(6) | 0,6422(6) | 0,5741(5) | 45(2)  |
| C(16) | 0,0393(5)  | 0,6172(5) | 0,5871(5) | 36(1)  |
| C(17) | 0,3092(6)  | 0,5248(4) | 0,6035(6) | 41(2)  |
| C(18) | 0,3809(6)  | 0,6820(5) | 0,4407(5) | 41(1)  |
| P(2)  | 0,1930(1)  | 0,8512(1) | 0,7717(1) | 24(1)  |
| C(21) | 0,1859(5)  | 0,9026(4) | 0,8996(4) | 28(1)  |
| C(22) | 0,1710(6)  | 0,8356(5) | 0,9889(5) | 38(1)  |
| C(23) | 0,1588(6)  | 0,8732(6) | 1,0872(5) | 45(2)  |
| C(24) | 0,1636(6)  | 0,9789(5) | 1,0969(5) | 43(2)  |
| C(25) | 0,1790(7)  | 1,0457(5) | 1,0080(6) | 49(1)  |
| C(26) | 0,1883(6)  | 1,0090(5) | 0,9110(5) | 39(1)  |
| C(27) | 0,0537(5)  | 0,7739(4) | 0,7948(5) | 32(1)  |
| C(28) | 0,1384(5)  | 0,9627(4) | 0,6925(5) | 35(1)  |
| P(3)  | 0,5237(1)  | 0,8188(1) | 0,8176(1) | 24(1)  |
| C(31) | 0,5110(5)  | 0,7560(4) | 0,9486(4) | 28(1)  |
| C(32) | 0,4686(6)  | 0,8086(5) | 1,0370(5) | 39(1)  |
| C(33) | 0,4709(8)  | 0,7587(7) | 1,1348(6) | 59(2)  |
| C(34) | 0,5118(7)  | 0,6572(6) | 1,1469(6) | 56(2)  |
| C(35) | 0,5529(7)  | 0,6033(6) | 1,0598(6) | 53(2)  |
| C(36) | 0,5518(6)  | 0,6520(5) | 0,9613(5) | 37(1)  |
| C(37) | 0,5132(5)  | 0,9571(4) | 0,8356(5) | 33(1)  |
| C(38) | 0,6919(5)  | 0,7950(4) | 0,7730(5) | 32(1)  |
| N(1)  | 0,4324(4)  | 0,8725(3) | 0,6080(3) | 25(1)  |
| C(1)  | 0,198(1)   | 0,5519(8) | 0,172(1)  | 121(5) |
| C(2)  | 0,0700(9)  | 0,6016(7) | 0,1724(9) | 79(3)  |
| C(3)  | 0,0047(9)  | 0,6484(6) | 0,2572(7) | 64(2)  |
| C(4)  | -0,110(1)  | 0,6966(7) | 0,2556(8) | 78(3)  |
| C(5)  | -0,1675(9) | 0,6968(8) | 0,169(1)  | 87(3)  |
| C(6)  | -0,110(1)  | 0,6511(8) | 0,0839(9) | 90(3)  |
| C(7)  | 0,015(1)   | 0,6019(7) | 0,0861(8) | 82(3)  |

Tab. 33: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  
 $[\text{Re}_3\text{N}_3\text{Cl}_5(\text{PMe}_2\text{Ph})_6][\text{NbCl}_6]$

| Formel   |           | $[\text{Re}_3\text{N}_3\text{Cl}_5(\text{PMe}_2\text{Ph})_6][\text{NbCl}_6]$ |
|--|-----------|--|
| Summenformel   |           | $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{Cl}_{11}\text{N}_3\text{NbP}_6\text{Re}_3$  |
| Molmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]          |           | 1912,32  |
| Kristallsystem                                       |           | orthorhombisch   |
| Raumgruppe   |           | $\text{P}2_12_12_1$  |
| Gitterkonstanten [pm]                                | a         | 1285,97(6)   |
|  | b         | 2109,2(4)  |
|  | c         | 2436,2(3)  |
| Zellvolumen [ $\text{pm}^3$ ]                        |           | $6608(2)\cdot 10^6$  |
| Formeleinheiten                                      | Z         | 4  |
| Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]             | $\rho_x$  | 1,922  |
| Strahlung  | $\lambda$ | MoK $\alpha$   |
| Meßtemperatur [K]                                    |           | 208(2)   |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | $\mu$     | 6,271  |
| F(000)   |           | 3672   |
| Kristallgröße [mm]                                   |           | 0,25×0,1×0,1   |
| Kristallbeschreibung                                 |           | rotbraune Nadel  |
| Meßmethode/ Meßbereich                               | $\theta$  | $\omega$ -Scans / 3-27   |
| Meßbereich, hkl                                      |           | -12→12, -1→26, -1→31   |
| Zahl gemessener Reflexe                              |           | 15212  |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                    |           | 13280 / 0,0517   |
| Beobachtete Reflexe/ $I > 2\sigma(I)$                |           | 10205  |
| Absorptionskorrektur                                 |           | $\psi$ -Scans  |
| Min. / max. Transmission                             |           | 0,60869 / 0,97247  |
| Strukturverfeinerung                                 |           | alle Atome anisotrop   |
| H-Atomlagen  |           | berechnet  |
| Verfeinerte Parameter                                |           | 650  |
| Gewichtsschema                                       |           | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0432P)^2]$<br>$P=(\max F_o^2+2F_c^2)/3$             |
| Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | R1        | 0,0432   |
|  | wR2       | 0,0811   |
| GooF   | S         | 0,972  |
| Zwillingsverhältnis                                  |           | 0,505(7)   |
| Verwendete Programme                                 |           | SHELXS97, SHELXL97   |

Tab. 34: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für  
 $[\text{Re}_3\text{N}_3\text{Cl}_5(\text{PMe}_2\text{Ph})_6][\text{NbCl}_6]$

|       | X         | Y         | Z          | U(eq) |
|-------|-----------|-----------|------------|-------|
| Re(1) | 0,2202(1) | 0,5969(1) | 0,1946(1)  | 21(1) |
| Re(2) | 0,2950(1) | 0,5343(1) | 0,3314(1)  | 22(1) |
| Re(3) | 0,1681(1) | 0,4229(1) | 0,2381(1)  | 22(1) |
| Cl(1) | 0,2943(2) | 0,4779(1) | 0,1765(1)  | 28(1) |
| Cl(2) | 0,0702(2) | 0,5267(1) | 0,2182(1)  | 27(1) |
| Cl(3) | 0,4512(2) | 0,4748(1) | 0,3107(1)  | 36(1) |
| Cl(4) | 0,2791(3) | 0,4681(1) | 0,4145(1)  | 38(1) |
| Cl(5) | 0,0977(3) | 0,3835(1) | 0,1516(1)  | 37(1) |
| N(1)  | 0,1821(7) | 0,6707(4) | 0,2075(3)  | 28(2) |
| N(2)  | 0,2154(7) | 0,4608(4) | 0,2941(3)  | 22(2) |
| N(3)  | 0,2809(7) | 0,5751(4) | 0,2712(3)  | 22(2) |
| P(1)  | 0,3881(3) | 0,6244(2) | 0,1570(1)  | 30(1) |
| C(11) | 0,410(1)  | 0,7073(6) | 0,1406(5)  | 34(3) |
| C(12) | 0,381(1)  | 0,7527(6) | 0,1767(6)  | 44(3) |
| C(13) | 0,397(1)  | 0,8155(6) | 0,1656(6)  | 52(4) |
| C(14) | 0,442(1)  | 0,8342(7) | 0,1187(7)  | 57(4) |
| C(15) | 0,473(1)  | 0,7895(8) | 0,0813(7)  | 62(5) |
| C(16) | 0,458(1)  | 0,7253(7) | 0,0910(6)  | 48(4) |
| C(17) | 0,420(1)  | 0,5820(6) | 0,0949(5)  | 42(3) |
| C(18) | 0,495(1)  | 0,6054(7) | 0,2031(6)  | 56(4) |
| P(2)  | 0,1338(3) | 0,6025(2) | 0,1052(1)  | 31(1) |
| C(21) | 0,180(1)  | 0,6660(5) | 0,0613(4)  | 36(3) |
| C(22) | 0,214(1)  | 0,6572(6) | 0,0090(5)  | 53(4) |
| C(23) | 0,247(2)  | 0,7091(8) | -0,0225(5) | 75(6) |
| C(24) | 0,242(2)  | 0,7678(7) | -0,0018(7) | 77(6) |
| C(25) | 0,205(1)  | 0,7794(6) | 0,0495(6)  | 62(5) |
| C(26) | 0,174(1)  | 0,7280(6) | 0,0816(5)  | 46(4) |
| C(27) | 0,137(1)  | 0,5318(6) | 0,0652(5)  | 44(4) |
| C(28) | -0,002(1) | 0,6205(7) | 0,1130(6)  | 52(4) |
| P(3)  | 0,1394(2) | 0,5822(2) | 0,3709(1)  | 28(1) |
| C(31) | 0,1473(9) | 0,6194(6) | 0,4384(4)  | 32(3) |
| C(32) | 0,142(1)  | 0,5848(8) | 0,4863(5)  | 54(4) |
| C(33) | 0,149(1)  | 0,6129(9) | 0,5374(5)  | 63(5) |
| C(34) | 0,157(2)  | 0,679(1)  | 0,5397(6)  | 81(6) |
| C(35) | 0,157(1)  | 0,6864(6) | 0,4422(5)  | 50(4) |
| C(36) | 0,163(1)  | 0,7146(8) | 0,4936(6)  | 71(5) |
| C(37) | 0,082(1)  | 0,6440(6) | 0,3293(5)  | 41(3) |
| C(38) | 0,034(1)  | 0,5269(6) | 0,3794(5)  | 45(3) |

---

|        | X          | Y         | Z          | U(eq) |
|--------|------------|-----------|------------|-------|
| P(4)   | 0,415(3)   | 0,6073(2) | 0,3807(1)  | 30(1) |
| C(41)  | 0,382(1)   | 0,6910(6) | 0,3752(5)  | 34(3) |
| C(42)  | 0,338(1)   | 0,7146(5) | 0,3288(5)  | 41(3) |
| C(43)  | 0,377(2)   | 0,7960(8) | 0,4140(7)  | 78(6) |
| C(44)  | 0,327(1)   | 0,8180(6) | 0,3659(6)  | 65(5) |
| C(45)  | 0,308(1)   | 0,7772(6) | 0,3244(5)  | 45(3) |
| C(46)  | 0,404(1)   | 0,7333(6) | 0,4177(6)  | 56(4) |
| C(47)  | 0,427(1)   | 0,5914(7) | 0,4536(5)  | 53(4) |
| C(48)  | 0,550(1)   | 0,6065(7) | 0,3589(6)  | 48(4) |
| P(5)   | 0,2843(3)  | 0,3345(1) | 0,2500(1)  | 28(1) |
| C(51)  | 0,2426(9)  | 0,2548(5) | 0,2291(5)  | 33(3) |
| C(52)  | 0,223(1)   | 0,2416(6) | 0,1741(5)  | 42(3) |
| C(53)  | 0,196(1)   | 0,1806(7) | 0,1590(6)  | 56(4) |
| C(54)  | 0,189(1)   | 0,1339(6) | 0,1988(9)  | 71(5) |
| C(55)  | 0,207(1)   | 0,1455(6) | 0,2507(7)  | 60(4) |
| C(56)  | 0,233(1)   | 0,2059(5) | 0,2670(6)  | 51(4) |
| C(57)  | 0,4066(9)  | 0,3422(6) | 0,2117(5)  | 40(3) |
| C(58)  | 0,326(1)   | 0,3262(5) | 0,3204(4)  | 40(3) |
| P(6)   | 0,0229(2)  | 0,3701(1) | 0,2811(1)  | 29(1) |
| C(61)  | -0,0994(8) | 0,4139(5) | 0,2792(4)  | 26(3) |
| C(62)  | -0,157(1)  | 0,4304(5) | 0,3257(5)  | 34(3) |
| C(63)  | -0,2487(9) | 0,4613(6) | 0,3215(5)  | 36(3) |
| C(64)  | -0,288(1)  | 0,4776(5) | 0,2714(5)  | 39(3) |
| C(65)  | -0,2345(9) | 0,4650(6) | 0,2251(5)  | 38(3) |
| C(66)  | -0,139(1)  | 0,4321(6) | 0,2274(5)  | 38(3) |
| C(67)  | -0,018(1)  | 0,2961(5) | 0,2508(5)  | 41(3) |
| C(68)  | 0,045(1)   | 0,3502(6) | 0,3523(5)  | 44(3) |
| Nb(1)  | 0,7269(1)  | 0,5073(1) | 0,0298(1)  | 31(1) |
| Cl(6)  | 0,7309(3)  | 0,5888(2) | 0,0970(1)  | 44(1) |
| Cl(7)  | 0,8548(3)  | 0,4516(2) | 0,0770(1)  | 55(1) |
| Cl(8)  | 0,5952(3)  | 0,4595(2) | 0,0813(2)  | 52(1) |
| Cl(9)  | 0,5993(3)  | 0,5655(2) | -0,0185(1) | 44(1) |
| Cl(10) | 0,8571(3)  | 0,5593(2) | -0,0199(1) | 57(1) |
| Cl(11) | 0,7182(4)  | 0,4266(2) | -0,0361(2) | 70(1) |

---

Tab. 35: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  
 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$

| Formel   |           | $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$      |
|--|-----------|--|
| Summenformel   |           | $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{Cl}_8\text{N}_2\text{P}_6\text{Re}_3$ |
| Molmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]          |           | 1699,05  |
| Kristallsystem                                       |           | triklin  |
| Raumgruppe   |           | $\text{P}\bar{1}$  |
| Gitterkonstanten [pm]                                | a         | 1037,7(3)  |
|  | b         | 1153,0(2)  |
|  | c         | 1393,8(3)  |
| Winkel [°]   | $\alpha$  | 72,310(16)   |
|  | $\beta$   | 74,06(2)   |
|  | $\gamma$  | 67,94(2)   |
| Zellvolumen [ $\text{pm}^3$ ]                        |           | $1447,9(6)\cdot 10^6$  |
| Formeleinheiten                                      | Z         | 1  |
| Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]             | $\rho_x$  | 1,949  |
| Strahlung  | $\lambda$ | MoK $\alpha$   |
| Meßtemperatur [K]                                    |           | 208(2)   |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | $\mu$     | 6,825  |
| F(000)   |           | 819  |
| Kristallgröße [mm]                                   |           | 0,2×0,15×0,05  |
| Kristallbeschreibung                                 |           | orangefarbenes Plättchen   |
| Meßmethode/ Meßbereich                               | $\theta$  | $\omega$ -Scans / 3-27°  |
| Meßbereich, hkl                                      |           | -12→13, -14→14, -1→17  |
| Zahl gemessener Reflexe                              |           | 7091   |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                    |           | 6307 / 0,0903  |
| Beobachtete Reflexe/ $I > 2\sigma(I)$                |           | 3565   |
| Absorptionskorrektur                                 |           | $\psi$ -Scans  |
| Min. / max. Transmission                             |           | 0,6040 / 0,9284  |
| Strukturverfeinerung                                 |           | N isotrop, alle restlichen Atome anisotrop                             |
| H-Atomlagen  |           | berechnet  |
| Verfeinerte Parameter                                |           | 299  |
| Gewichtsschema                                       |           | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0806P)^2]$<br>$P=(\max F_o^2+2F_c^2)/3$       |
| Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | R1        | 0,0747   |
|  | wR2       | 0,1522   |
| GooF   | S         | 0,980  |
| Verwendete Programme                                 |           | SHELXL97, SHELXS97   |

Tab. 36: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für  
 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$

|       | X         | Y          | Z         | U(eq) |
|-------|-----------|------------|-----------|-------|
| Re(1) | 0,3869(1) | 0,2103(1)  | 0,2518(1) | 17(1) |
| Re(2) | 0,5000    | 0,0000     | 0,5000    | 23(1) |
| Cl(1) | 0,3083(5) | 0,3672(4)  | 0,0954(3) | 26(1) |
| Cl(2) | 0,3000(5) | 0,0683(5)  | 0,2071(4) | 31(1) |
| Cl(3) | 0,2672(5) | 0,0059(5)  | 0,5736(4) | 34(1) |
| Cl(4) | 0,5351(6) | -0,1776(5) | 0,4391(4) | 37(1) |
| N(1)  | 0,441(2)  | 0,115(1)   | 0,364(1)  | 17(3) |
| P(1)  | 0,1400(5) | 0,2892(4)  | 0,3434(3) | 22(1) |
| C(11) | 0,004(2)  | 0,417(2)   | 0,276(1)  | 24(4) |
| C(12) | -0,015(2) | 0,406(2)   | 0,186(1)  | 29(4) |
| C(13) | -0,122(2) | 0,496(2)   | 0,135(2)  | 37(5) |
| C(14) | -0,206(2) | 0,599(2)   | 0,174(2)  | 37(5) |
| C(15) | -0,187(2) | 0,612(2)   | 0,262(2)  | 46(6) |
| C(16) | -0,084(2) | 0,525(2)   | 0,316(2)  | 36(5) |
| C(17) | 0,126(2)  | 0,341(2)   | 0,456(1)  | 25(4) |
| C(18) | 0,052(2)  | 0,167(2)   | 0,388(1)  | 27(4) |
| P(2)  | 0,4710(5) | 0,3797(4)  | 0,2550(3) | 22(1) |
| C(21) | 0,770(2)  | 0,143(2)   | 0,097(1)  | 24(4) |
| C(22) | 0,800(2)  | 0,230(2)   | 0,006(2)  | 34(5) |
| C(23) | 0,933(2)  | 0,247(2)   | -0,018(2) | 40(5) |
| C(24) | 1,028(2)  | 0,180(2)   | 0,040(2)  | 34(5) |
| C(25) | 0,993(2)  | 0,095(2)   | 0,134(2)  | 45(6) |
| C(26) | 0,866(2)  | 0,076(2)   | 0,162(1)  | 34(5) |
| C(27) | 0,652(2)  | -0,059(2)  | 0,176(2)  | 43(6) |
| C(28) | 0,558(2)  | 0,136(2)   | 0,006(1)  | 34(5) |
| P(3)  | 0,5993(5) | 0,1119(4)  | 0,1297(3) | 23(1) |
| C(31) | 0,351(2)  | 0,520(2)   | 0,307(1)  | 26(4) |
| C(32) | 0,238(2)  | 0,594(2)   | 0,256(1)  | 31(4) |
| C(33) | 0,178(3)  | 0,753(2)   | 0,354(2)  | 53(7) |
| C(34) | 0,151(2)  | 0,710(2)   | 0,282(2)  | 44(6) |
| C(35) | 0,288(3)  | 0,677(3)   | 0,403(2)  | 64(8) |
| C(36) | 0,375(2)  | 0,558(3)   | 0,381(2)  | 58(7) |
| C(37) | 0,622(2)  | 0,323(2)   | 0,320(2)  | 30(4) |
| C(38) | 0,539(2)  | 0,463(2)   | 0,131(1)  | 24(4) |

### 3.4 Reaktionen mit Antimonhalogeniden

#### 3.4.1. $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3$

In ein Schlenkrohr werden 200 mg (0,29 mmol)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  gegeben. Dann wird ein Schnappdeckelglas in das Schlenkrohr gestellt. In das Schnappdeckelglas werden ca. 0,18 ml (1,45 mmol)  $\text{SbCl}_5$  gegeben, was einem fünffachen molaren Überschuß entspricht. Die Reaktanden sind so räumlich voneinander getrennt. Es wird so viel Toluol zugegeben, daß das Schnappdeckelglas vollständig bedeckt ist. Die beiden Reaktanden können so über die Lösungsmittelphase miteinander reagieren. Durch langsame Diffusion der beiden Eduktlösungen können Kristalle gezüchtet werden. Durch die geringe Löslichkeit des Produkts ist es nicht möglich, durch Umkristallisieren des Reaktionsgemisches Einkristalle zu erhalten. Deshalb müssen diese bereits während der Reaktion gebildet werden, die wird durch ein Herabsetzen der Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht. Nach mehreren Wochen bilden sich neben öligen Rückständen einige rote Blöcke der Verbindung  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3 \cdot 4 \text{Toluol}$  sowie mehrere braune, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3$ .

Da nur wenige Kristalle erhalten werden konnten, wurde neben der Kristallstrukturanalyse keine weitere Analytik durchgeführt.

Tab. 37: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  
 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3 \cdot 4 \text{C}_7\text{H}_8$

| Formel   |           | $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8$ |
|--|-----------|--|
| Summenformel   |           | $\text{C}_{76}\text{H}_{98}\text{Cl}_{14}\text{N}_2\text{Re}_3\text{Sb}_2$   |
| Molmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]          |           | 2523,78  |
| Kristallsystem                                       |           | monoklin   |
| Raumgruppe   |           | $\text{P}2_1/\text{c}$   |
| Gitterkonstanten [pm]                                | a         | 1212,3(2)  |
|  | b         | 2098,5(4)  |
|  | c         | 1827,7(3)  |
| Winkel [°]   | $\beta$   | 95,51(1)   |
| Zellvolumen [ $\text{pm}^3$ ]                        |           | $4628(1)\cdot 10^6$  |
| Formeleinheiten                                      | Z         | 2  |
| Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]             | $\rho_x$  | 1,811  |
| Strahlung  | $\lambda$ | $\text{MoK}\alpha$   |
| Meßtemperatur [K]                                    |           | 208(2)   |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | $\mu$     | 5,033  |
| F(000)   |           | 2446   |
| Kristallgröße [mm]                                   |           | 0,15×0,15×0,15   |
| Kristallbeschreibung                                 |           | orangefarbener Würfel  |
| Meßmethode/ Meßbereich                               | $\theta$  | $\omega$ -Scans / 3-27   |
| Meßbereich, hkl                                      |           | -15→15, -26→26, -4→23  |
| Zahl gemessener Reflexe                              |           | 21995  |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                    |           | 10060 / 0,1421   |
| Beobachtete Reflexe/ $I > 2\sigma(I)$                |           | 4678   |
| Absorptionskorrektur                                 |           | $\psi$ -Scans  |
| Min. / max. Transmission                             |           | 0,72418 / 0,94702  |
| Strukturverfeinerung                                 |           | alle Atome anisotrop   |
| H-Atomlagen  |           | berechnet  |
| Verfeinerte Parameter                                |           | 372  |
| Gewichtsschema                                       |           | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0528P)^2]$<br>$P=(\max F_o^2+2F_c^2)/3$   |
| Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | R1        | 0,0502   |
|  | wR2       | 0,1076   |
| GooF   | S         | 0,925  |
| Verwendete Programme                                 |           | SHELXS97, SHELXL97   |

Tab. 38: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für  
 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3 \cdot 4 \text{C}_7\text{H}_8$

|       | X          | Y          | Z         | U(eq) |
|-------|------------|------------|-----------|-------|
| Re(1) | 0,4750(1)  | -0,0025(1) | 0,2940(1) | 21(1) |
| Re(2) | 0,5000     | 0,0000     | 0,5000    | 25(1) |
| Sb(1) | 0,1225(1)  | -0,0588(1) | 0,4066(1) | 40(1) |
| N(1)  | 0,4926(7)  | -0,0006(5) | 0,3874(4) | 26(2) |
| Cl(1) | 0,4528(2)  | 0,0008(2)  | 0,1587(1) | 37(1) |
| Cl(2) | 0,2824(2)  | -0,0414(1) | 0,2870(2) | 33(1) |
| Cl(3) | 0,3490(3)  | 0,0698(2)  | 0,4955(2) | 36(1) |
| Cl(4) | 0,6221(3)  | 0,0855(2)  | 0,5018(2) | 40(1) |
| Cl(5) | 0,0019(3)  | -0,0602(2) | 0,2989(2) | 64(1) |
| Cl(6) | -0,0211(3) | -0,0820(2) | 0,4840(2) | 71(1) |
| Cl(7) | 0,1615(3)  | -0,1680(2) | 0,4008(3) | 69(1) |
| P(1)  | 0,5096(2)  | -0,1195(1) | 0,2780(2) | 26(1) |
| C(11) | 0,6453(9)  | -0,1548(5) | 0,2741(7) | 28(3) |
| C(12) | 0,715(1)   | -0,1648(6) | 0,3382(8) | 42(3) |
| C(13) | 0,813(1)   | -0,1968(8) | 0,3350(8) | 54(4) |
| C(14) | 0,850(1)   | -0,2172(8) | 0,2708(9) | 58(4) |
| C(15) | 0,785(1)   | -0,2054(6) | 0,208(1)  | 55(5) |
| C(16) | 0,684(1)   | -0,1750(5) | 0,2081(7) | 37(3) |
| C(17) | 0,430(1)   | -0,1510(6) | 0,1970(7) | 43(4) |
| C(18) | 0,459(1)   | -0,1643(6) | 0,3521(7) | 37(3) |
| P(2)  | 0,6661(2)  | 0,0274(2)  | 0,2798(2) | 28(1) |
| C(21) | 0,7017(8)  | 0,1103(5)  | 0,2694(7) | 28(3) |
| C(22) | 0,708(1)   | 0,1360(6)  | 0,2002(8) | 41(3) |
| C(23) | 0,745(1)   | 0,1997(7)  | 0,1957(9) | 52(4) |
| C(24) | 0,774(1)   | 0,2358(6)  | 0,253(1)  | 50(4) |
| C(25) | 0,767(1)   | 0,2114(6)  | 0,3244(9) | 50(4) |
| C(26) | 0,733(1)   | 0,1484(6)  | 0,3301(8) | 43(3) |
| C(27) | 0,7583(9)  | 0,0036(6)  | 0,3570(7) | 41(3) |
| C(28) | 0,728(1)   | -0,0086(6) | 0,2032(7) | 44(3) |
| P(3)  | 0,3980(2)  | 0,1073(1)  | 0,2789(2) | 27(1) |
| C(31) | 0,249(1)   | 0,1103(5)  | 0,2720(7) | 35(3) |
| C(32) | 0,189(1)   | 0,1253(7)  | 0,3334(8) | 46(4) |
| C(33) | 0,078(1)   | 0,1274(8)  | 0,326(1)  | 70(6) |
| C(34) | 0,017(1)   | 0,1144(8)  | 0,255(1)  | 69(5) |
| C(35) | 0,075(1)   | 0,1004(8)  | 0,201(1)  | 78(6) |
| C(36) | 0,187(1)   | 0,0981(7)  | 0,2068(8) | 54(4) |
| C(37) | 0,429(1)   | 0,1539(6)  | 0,1984(7) | 47(4) |
| C(38) | 0,4431(9)  | 0,1623(5)  | 0,3520(7) | 34(3) |

|       | X         | Y         | Z          | U(eq)   |
|-------|-----------|-----------|------------|---------|
| C(40) | 0,603(2)  | 0,215(1)  | -0,005(1)  | 150(10) |
| C(41) | 0,4967(9) | 0,1887(7) | -0,0010(7) | 106(7)  |
| C(42) | 0,483(1)  | 0,1230(7) | -0,0054(7) | 104(7)  |
| C(43) | 0,377(2)  | 0,0970(5) | -0,0071(8) | 143(10) |
| C(44) | 0,285(1)  | 0,1366(8) | -0,0043(8) | 133(9)  |
| C(45) | 0,300(1)  | 0,2023(8) | 0,0001(8)  | 143(10) |
| C(46) | 0,405(1)  | 0,2283(5) | 0,0017(7)  | 81(5)   |
| C(50) | 0,837(3)  | 0,028(2)  | 0,964(2)   | 290(2)  |
| C(51) | 0,879(1)  | 0,0843(7) | 0,971(1)   | 228(17) |
| C(52) | 0,905(1)  | 0,0926(7) | 0,8989(9)  | 118(8)  |
| C(53) | 0,955(1)  | 0,1487(9) | 0,8789(7)  | 110(7)  |
| C(54) | 0,979(1)  | 0,1965(7) | 0,931(1)   | 144(10) |
| C(55) | 0,953(1)  | 0,1882(8) | 1,0024(9)  | 129(9)  |
| C(56) | 0,903(1)  | 0,1320(9) | 1,0225(7)  | 115(8)  |

### 3.4.2. [(PhMe<sub>2</sub>P)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>ReNH][SbCl<sub>6</sub>]

Zu einer Lösung von 200 mg (0,29 mmol) [ReNCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] in 40 ml Toluol wird langsam eine Lösung von ca. 0,04 ml (0,29 mmol) SbCl<sub>5</sub> in 20 ml Toluol getropft. Es entsteht sofort eine dunkle Lösung, aus der ein braunes Pulver ausfällt. Das Pulver wird abfiltriert, mit Toluol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wird in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit n-Hexan zur Kristallisation ruhiggestellt. Nach wenigen Tagen bilden sich Kristalle der Verbindung [(PhMe<sub>2</sub>P)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>ReNH][SbCl<sub>6</sub>].

Ausbeute: wenige Kristalle

IR [KBr]: 3130 cm<sup>-1</sup> (m, ν(N-H)), 1006 cm<sup>-1</sup> (st, ν(ReN))

Tab. 39: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  
 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$

| Formel   |           | $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$  |
|--|-----------|---|
| Summenformel   |           | $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Cl}_8\text{NP}_3\text{ReSb}$   |
| Molmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]          |           | 1020,98   |
| Kristallsystem                                       |           | monoklin  |
| Raumgruppe   |           | $\text{P2}_1/\text{n}$  |
| Gitterkonstanten [pm]                                | a         | 1221,4(2)   |
|  | b         | 1358,6(2)   |
|  | c         | 2177,3(1)   |
| Winkel [°]   | $\beta$   | 92,719(8)   |
| Zellvolumen [ $\text{pm}^3$ ]                        |           | $3608,7(7)\cdot 10^6$   |
| Formeleinheiten                                      | Z         | 4   |
| Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]             | $\rho_x$  | 1,879   |
| Strahlung  | $\lambda$ | $\text{MoK}\alpha$  |
| Meßtemperatur [K]                                    |           | 208(2)  |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | $\mu$     | 4,843   |
| F(000)   |           | 1968  |
| Kristallgröße [mm]                                   |           | 0,25×0,2×0,2  |
| Kristallbeschreibung                                 |           | brauner Block   |
| Meßmethode/ Meßbereich                               | $\theta$  | $\omega$ -Scans / 3-27  |
| Meßbereich, hkl                                      |           | -1→15, -1→17, -27→27  |
| Zahl gemessener Reflexe                              |           | 9734  |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                    |           | 7870 / 0,0417   |
| Beobachtete Reflexe/ $I > 2\sigma(I)$                |           | 5828  |
| Absorptionskorrektur                                 |           | $\psi$ -Scans   |
| Min. / max. Transmission                             |           | 0,86125 / 0,94859   |
| Strukturverfeinerung                                 |           | alle Atome anisotrop  |
| H-Atomlagen  |           | H-Atom am Stickstoffatom in der Differenzfourierkarte gefunden, restliche H-Atome berechnet                       |
| Verfeinerte Parameter                                |           | 317   |
| Gewichtsschema                                       |           | $w=1/[\sigma^2(\text{F}_o^2)+(0,0473\text{P})^2+9,2302\text{P}]$<br>$\text{P}=(\max\text{F}_o^2+2\text{F}_c^2)/3$ |
| Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | R1        | 0,428   |
|  | wR2       | 0,0952  |
| GooF   |           | 1,060   |
| Verwendete Programme                                 |           | SHELXS97, SHELXL97  |

Tab. 40: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für  
 $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$ .

|       | X         | Y         | Z          | U(eq) |
|-------|-----------|-----------|------------|-------|
| Re(1) | 0,9191(1) | 0,6321(1) | 0,2006(1)  | 20(1) |
| Sb(1) | 0,3145(1) | 0,7396(1) | 0,0573(1)  | 27(1) |
| Cl(1) | 0,7549(2) | 0,5765(1) | 0,2471(1)  | 35(1) |
| Cl(2) | 0,9551(2) | 0,4602(1) | 0,1817(1)  | 35(1) |
| Cl(3) | 0,2018(2) | 0,7586(2) | -0,0324(1) | 62(1) |
| Cl(4) | 0,4298(2) | 0,6343(2) | 0,0035(1)  | 48(1) |
| Cl(5) | 0,4252(2) | 0,7220(2) | 0,1484(1)  | 53(1) |
| Cl(6) | 0,4195(2) | 0,8778(2) | 0,0304(1)  | 56(1) |
| Cl(7) | 0,1962(2) | 0,8472(1) | 0,1103(1)  | 35(1) |
| Cl(8) | 0,2081(2) | 0,6043(2) | 0,0877(1)  | 51(1) |
| N(1)  | 1,0242(5) | 0,6953(4) | 0,1716(3)  | 23(1) |
| P(1)  | 0,8204(2) | 0,6241(2) | 0,0978(1)  | 28(1) |
| C(11) | 0,8150(6) | 0,7377(6) | 0,0541(3)  | 31(2) |
| C(12) | 0,7172(7) | 0,7873(7) | 0,0384(4)  | 38(2) |
| C(13) | 0,7196(8) | 0,8735(7) | 0,0054(4)  | 47(2) |
| C(14) | 0,8164(8) | 0,9126(8) | -0,0131(5) | 51(2) |
| C(15) | 0,9133(8) | 0,8637(7) | 0,0015(4)  | 51(2) |
| C(16) | 0,9131(7) | 0,7775(6) | 0,0352(4)  | 36(2) |
| C(17) | 0,8910(9) | 0,5427(7) | 0,0453(4)  | 55(3) |
| C(18) | 0,6813(7) | 0,5779(7) | 0,0971(5)  | 51(2) |
| P(2)  | 0,8379(2) | 0,7877(1) | 0,2305(1)  | 24(1) |
| C(21) | 0,9178(6) | 0,8942(5) | 0,2084(4)  | 29(2) |
| C(22) | 0,8897(7) | 0,9441(6) | 0,1533(4)  | 40(2) |
| C(23) | 0,9480(8) | 1,0267(7) | 0,1375(5)  | 50(2) |
| C(24) | 1,0348(9) | 1,0593(8) | 0,1757(5)  | 61(3) |
| C(25) | 1,0646(8) | 1,0095(7) | 0,2285(6)  | 58(3) |
| C(26) | 1,0059(7) | 0,9272(6) | 0,2447(5)  | 46(2) |
| C(27) | 0,8199(7) | 0,8064(6) | 0,3120(4)  | 38(2) |
| C(28) | 0,7001(6) | 0,8109(6) | 0,1999(4)  | 31(2) |
| P(3)  | 1,0196(2) | 0,6049(1) | 0,3015(1)  | 27(1) |
| C(31) | 1,1147(6) | 0,7051(6) | 0,3231(3)  | 30(2) |
| C(32) | 1,1995(6) | 0,7234(6) | 0,2863(4)  | 38(2) |
| C(33) | 1,2756(7) | 0,7959(6) | 0,3006(4)  | 44(2) |
| C(34) | 1,2631(8) | 0,8518(7) | 0,3534(5)  | 51(2) |
| C(35) | 1,1768(8) | 0,8336(8) | 0,3902(5)  | 51(2) |
| C(36) | 1,1029(7) | 0,7598(6) | 0,3765(4)  | 39(2) |
| C(37) | 1,1106(7) | 0,4989(6) | 0,3021(4)  | 45(2) |
| C(38) | 0,9383(7) | 0,5785(7) | 0,3673(4)  | 46(2) |

## 3.5. Reaktionen mit Hexachlorethan

### 3.5.1. $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$

Zu einer Lösung von 200 mg (0,29 mmol)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$  in 10 ml Toluol werden 69 mg (0,29 mmol) Hexachlorethan gegeben. Die Lösung wird 5 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die orangefarbene Lösung mit n-Hexan zur Kristallisation ruhig gestellt. Nach wenigen Tagen bilden sich Kristalle der Zusammensetzung  $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$ .

Ausbeute: 110 mg  $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$ .

IR [KBr]:  $1060\text{ cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{ReN})$ )

Tab. 41: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  
 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$

| Formel   | $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$ |                        |
|--|---|------------------------|
| Summenformel   | $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Cl}_6\text{NP}_4\text{Re}_2$                 |                        |
| Molmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]          | 1151,66   |                        |
| Kristallsystem                                       | monoklin  |                        |
| Raumgruppe   | $\text{P2}_1/\text{n}$  |                        |
| Gitterkonstanten [pm]                                | a   | 1079,17(7)             |
|  | b   | 3157,2(3)              |
|  | c   | 1342,61(7)             |
| Winkel [ $^\circ$ ]                                  | $\beta$   | 93,538(5)              |
| Zellvolumen [ $\text{pm}^3$ ]                        | 4565,8(6) $\cdot 10^6$  |                        |
| Formeleinheiten                                      | Z   | 4                      |
| Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]             | $\rho_x$  | 1,675                  |
| Strahlung  | $\lambda$   | $\text{CuK}\alpha$     |
| Meßtemperatur [K]                                    | 208(2)  |                        |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | $\mu$   | 14,932                 |
| F(000)   | 2220  |                        |
| Kristallgröße [mm]                                   | 0,15 $\times$ 0,05 $\times$ 0,05  |                        |
| Kristallbeschreibung                                 | orangefarbene Nadel   |                        |
| Meßmethode/ Meßbereich                               | $\theta$  | $\omega$ -Scans / 5-50 |
| Meßbereich, hkl                                      | -1 $\rightarrow$ 10, -1 $\rightarrow$ 31, -13 $\rightarrow$ 13                |                        |
| Zahl gemessener Reflexe                              | 5901  |                        |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                    | 4681 / 0,1124   |                        |
| Beobachtete Reflexe/ $I > 2\sigma(I)$                | 2534  |                        |
| Absorptionskorrektur                                 | Difabs  |                        |
| Min. / max. Transmission                             | 0,028 / 0,410   |                        |
| Strukturverfeinerung                                 | alle Atome anisotrop, N Atom isotrop  |                        |
| H-Atomlagen  | berechnet   |                        |
| Verfeinerte Parameter                                | 241   |                        |
| Gewichtsschema                                       | $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,1226P)^2]$<br>$P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$  |                        |
| Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | R1  | 0,0767                 |
|  | wR2   | 0,1950                 |
| GooF   | S   | 1,035                  |
| Verwendete Programme                                 | SHELXL97, SHELXS97  |                        |

Tab. 42: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für  
 $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$

|       | X         | Y         | Z         | U(eq)  |
|-------|-----------|-----------|-----------|--------|
| Re(1) | 0,3785(1) | 0,6201(1) | 0,7707(1) | 35(1)  |
| Re(2) | 0,2502(1) | 0,5119(1) | 0,7118(1) | 38(1)  |
| Cl(1) | 0,4654(8) | 0,6918(2) | 0,8024(6) | 46(2)  |
| Cl(2) | 0,2321(8) | 0,6349(2) | 0,8967(5) | 46(2)  |
| Cl(3) | 0,1895(8) | 0,5068(2) | 0,8746(6) | 52(2)  |
| Cl(4) | 0,0559(7) | 0,5386(2) | 0,6559(7) | 53(2)  |
| Cl(5) | 0,3028(9) | 0,5114(3) | 0,5465(6) | 59(2)  |
| Cl(6) | 0,4400(7) | 0,4783(2) | 0,7582(6) | 49(2)  |
| N(1)  | 0,323(2)  | 0,5696(6) | 0,742(1)  | 17(5)  |
| P(1)  | 0,5115(9) | 0,6015(2) | 0,9216(6) | 43(2)  |
| C(11) | 0,679(3)  | 0,5922(8) | 0,917(2)  | 34(7)  |
| C(12) | 0,721(3)  | 0,5535(9) | 0,885(2)  | 42(8)  |
| C(13) | 0,857(3)  | 0,552(1)  | 0,883(2)  | 53(9)  |
| C(14) | 0,935(3)  | 0,5826(9) | 0,899(2)  | 38(8)  |
| C(15) | 0,886(3)  | 0,619(1)  | 0,930(2)  | 60(10) |
| C(16) | 0,761(3)  | 0,625(1)  | 0,935(2)  | 46(8)  |
| C(17) | 0,456(3)  | 0,5535(8) | 0,977(2)  | 32(7)  |
| C(18) | 0,499(3)  | 0,640(1)  | 1,020(2)  | 68(11) |
| P(2)  | 0,5453(8) | 0,6158(2) | 0,6549(6) | 40(2)  |
| C(21) | 0,520(3)  | 0,638(1)  | 0,531(3)  | 62(10) |
| C(22) | 0,511(3)  | 0,683(1)  | 0,522(3)  | 56(9)  |
| C(23) | 0,489(4)  | 0,702(1)  | 0,425(3)  | 84(13) |
| C(24) | 0,476(4)  | 0,675(1)  | 0,344(3)  | 85(13) |
| C(25) | 0,503(3)  | 0,613(1)  | 0,447(2)  | 49(9)  |
| C(26) | 0,478(3)  | 0,632(1)  | 0,349(3)  | 68(11) |
| C(27) | 0,689(3)  | 0,640(1)  | 0,691(3)  | 71(11) |
| C(28) | 0,595(3)  | 0,5607(8) | 0,634(2)  | 40(8)  |
| P(3)  | 0,2181(9) | 0,6541(2) | 0,6572(6) | 44(2)  |
| C(31) | 0,221(3)  | 0,713(1)  | 0,646(2)  | 49(9)  |
| C(32) | 0,204(3)  | 0,7356(9) | 0,727(2)  | 44(8)  |
| C(33) | 0,198(4)  | 0,779(1)  | 0,720(3)  | 73(11) |
| C(34) | 0,240(4)  | 0,731(1)  | 0,553(3)  | 79(12) |
| C(35) | 0,245(4)  | 0,774(1)  | 0,548(3)  | 79(12) |
| C(36) | 0,219(4)  | 0,798(1)  | 0,631(3)  | 91(14) |
| C(37) | 0,055(3)  | 0,648(1)  | 0,696(2)  | 56(9)  |
| C(38) | 0,196(3)  | 0,634(1)  | 0,530(2)  | 60(10) |

---

|       | X         | Y         | Z         | U(eq)  |
|-------|-----------|-----------|-----------|--------|
| P(4)  | 0,1471(8) | 0,4387(3) | 0,6956(7) | 51(2)  |
| C(41) | -0,011(3) | 0,4377(9) | 0,733(2)  | 41(8)  |
| C(42) | -0,028(3) | 0,4259(9) | 0,834(2)  | 51(9)  |
| C(43) | -0,154(3) | 0,426(1)  | 0,862(3)  | 59(10) |
| C(44) | -0,250(4) | 0,439(1)  | 0,801(2)  | 61(10) |
| C(45) | -0,230(3) | 0,4477(9) | 0,704(2)  | 45(8)  |
| C(46) | -0,112(3) | 0,4484(9) | 0,672(2)  | 47(9)  |
| C(47) | 0,228(3)  | 0,400(1)  | 0,770(2)  | 58(10) |
| C(48) | 0,144(3)  | 0,417(1)  | 0,571(2)  | 63(10) |

---

### 3.5.2 [(PhMe<sub>2</sub>P)(PhMe<sub>2</sub>PO)Cl<sub>3</sub>Re]<sub>2</sub>O

Die Synthese erfolgt analog zu 3.5.1, allerdings wird nicht unter Inertgasbedingungen gearbeitet.

Es wurden nur wenig Kristalle erhalten. Deshalb konnte neben der Kristallstrukturanalyse nur ein IR-Spektrum aufgenommen werden.

IR [KBr]: 1140 cm<sup>-1</sup> (sst, ν(P=O)), 486 cm<sup>-1</sup>, 425 cm<sup>-1</sup> und 415 cm<sup>-1</sup> (m, s, m, ν(Re-Cl))

Tab. 43: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von  
 $[(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Me}_2\text{PhPO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O} \cdot 3 \text{ Toluol}$

| Formel   | $[(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Me}_2\text{PhPO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O} \cdot 3 \text{ Toluol}$ |                         |
|--|--|-------------------------|
| Summenformel   | $\text{C}_{53}\text{H}_{68}\text{Cl}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{Re}_2$                                   |                         |
| Molmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]          | 1462,05  |                         |
| Kristallsystem                                       | monoklin   |                         |
| Raumgruppe   | $\text{P2}_1/\text{c}$   |                         |
| Gitterkonstanten [pm]                                | a  | 1530,2(2)               |
|  | b  | 2123,7(1)               |
|  | c  | 1040,4(3)               |
| Winkel [°]   | $\beta$  | 64,60(2)                |
| Zellvolumen [ $\text{pm}^3$ ]                        | 3054(1)·10 <sup>6</sup>  |                         |
| Formeleinheiten                                      | Z  | 2                       |
| Dichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]             | $\rho_x$   | 1,590                   |
| Strahlung  | $\lambda$  | MoK $\alpha$            |
| Meßtemperatur [K]                                    | 208(2)   |                         |
| Linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ] | $\mu$  | 4,365                   |
| F(000)   | 1444   |                         |
| Kristallgröße [mm]                                   | 0,4×0,35×0,05  |                         |
| Kristallbeschreibung                                 | orangefarbenes Plättchen   |                         |
| Meßmethode/ Meßbereich                               | $\theta$   | $\omega$ -Scans / 3-27° |
| Meßbereich, hkl                                      | -19→18, -27→1, -13→1   |                         |
| Zahl gemessener Reflexe                              | 8156   |                         |
| Zahl unabhängiger Reflexe/ R(int)                    | 6651 / 0,0535  |                         |
| Beobachtete Reflexe/ $I > 2\sigma(I)$                | 4990   |                         |
| Absorptionskorrektur                                 | $\psi$ -scans  |                         |
| Min. / max. Transmission                             | 0,55581 / 0,96955  |                         |
| Strukturverfeinerung                                 | alle Atome anisotrop   |                         |
| H-Atomlagen  | berechnet  |                         |
| Verfeinerte Parameter                                | 340  |                         |
| Gewichtsschema                                       | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0463P)^2+0,1275P]$<br>$P=(\max F_o^2+2F_c^2)/3$                                 |                         |
| Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | R1   | 0,0360                  |
|  | wR2  | 0,0806                  |
| GooF   | S  | 1,005                   |
| Verwendete Programme                                 | SHELXL97, SHELXS97   |                         |

Tab. 44: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^7$ ) für  
 $[(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Me}_2\text{PhPO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O} \cdot 3 \text{ Toluol}$

|        | X          | Y         | Z          | U(eq)   |
|--------|------------|-----------|------------|---------|
| Re(1)  | 0,0649(1)  | 0,5555(1) | 0,5579(1)  | 30(1)   |
| Cl(1)  | 0,0186(1)  | 0,6491(1) | 0,4711(2)  | 48(1)   |
| Cl(2)  | 0,2071(1)  | 0,5514(1) | 0,3468(1)  | 46(1)   |
| Cl(3)  | -0,0632(1) | 0,5678(1) | 0,7850(1)  | 46(1)   |
| P(1)   | 0,1288(1)  | 0,4699(1) | 0,6489(1)  | 35(1)   |
| C(11)  | 0,2126(4)  | 0,4962(3) | 0,7191(6)  | 43(1)   |
| C(12)  | 0,3028(5)  | 0,5196(3) | 0,6244(7)  | 59(2)   |
| C(13)  | 0,3676(6)  | 0,5385(4) | 0,6777(9)  | 73(2)   |
| C(14)  | 0,3433(7)  | 0,5364(3) | 0,821(1)   | 74(2)   |
| C(15)  | 0,2543(6)  | 0,5143(3) | 0,9136(8)  | 63(2)   |
| C(16)  | 0,1897(5)  | 0,4949(3) | 0,8635(6)  | 50(2)   |
| C(17)  | 0,0371(5)  | 0,4243(3) | 0,7896(6)  | 47(1)   |
| C(18)  | 0,1968(4)  | 0,4125(3) | 0,5145(6)  | 47(1)   |
| P(2)   | 0,1372(1)  | 0,6808(1) | 0,7046(2)  | 41(1)   |
| C(21)  | 0,2371(4)  | 0,7287(2) | 0,5935(5)  | 38(1)   |
| C(22)  | 0,3026(5)  | 0,7051(3) | 0,4632(6)  | 54(2)   |
| C(23)  | 0,3815(6)  | 0,7416(4) | 0,3773(8)  | 84(3)   |
| C(24)  | 0,3943(6)  | 0,7002(4) | -0,0798(8) | 77(2)   |
| C(25)  | 0,3276(5)  | 0,6750(3) | 0,0503(7)  | 62(2)   |
| C(26)  | 0,2493(5)  | 0,7882(3) | 0,6354(6)  | 49(2)   |
| C(27)  | 0,0295(5)  | 0,7251(3) | 0,7462(7)  | 62(2)   |
| C(28)  | 0,1476(6)  | 0,6684(3) | 0,8670(6)  | 67(2)   |
| O(1)   | 0,1418(3)  | 0,6184(2) | 0,6310(4)  | 43(1)   |
| O(2)   | 0,0000     | 0,5000    | 0,5000     | 45(1)   |
| C(1S)  | 0,3515(6)  | 0,3060(4) | 0,6247(9)  | 85(2)   |
| C(2S)  | 0,3125(6)  | 0,3415(4) | 0,7471(9)  | 83(2)   |
| C(3S)  | 0,2337(7)  | 0,3195(4) | 0,8647(9)  | 91(3)   |
| C(4S)  | 0,1959(7)  | 0,2638(4) | 0,8600(9)  | 92(3)   |
| C(5S)  | 0,2327(7)  | 0,2286(4) | 0,744(1)   | 98(3)   |
| C(6S)  | 0,3092(7)  | 0,2501(4) | 0,6268(9)  | 92(3)   |
| C(7S)  | 0,4355(8)  | 0,3285(7) | 0,493(1)   | 188(7)  |
| C(8S)  | 0,523(1)   | 0,532(1)  | -0,007(2)  | 116(6)  |
| C(9S)  | 0,445(2)   | 0,504(1)  | 0,099(2)   | 102(6)  |
| C(10S) | 0,409(1)   | 0,448(1)  | 0,079(2)   | 105(6)  |
| C(11S) | 0,454(2)   | 0,419(1)  | -0,046(2)  | 109(7)  |
| C(12S) | 0,529(1)   | 0,4448(9) | -0,152(2)  | 111(6)  |
| C(13S) | 0,564(2)   | 0,502(1)  | -0,135(2)  | 125(8)  |
| C(14S) | 0,561(3)   | 0,593(2)  | 0,016(4)   | 230(19) |

### 3.6 Darstellung von $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$ aus $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ und $\text{ReCl}_4(\text{NCCH}_2\text{CH}_3)_2$ .

50 mg (0,29 mmol)  $\text{ReCl}_5$  werden in 5 ml Propionitril gelöst und 1 h gerührt. Propionitril wirkt hier als Reduktionsmittel, es entsteht  $\text{ReCl}_4(\text{NCCH}_2\text{CH}_3)_2$  [39]. Die Lösung wird zur Trockene eingengt. Der verbleibende ölige Rückstand wird in 30 ml Toluol aufgenommen und mit 200 mg  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  versetzt. Die Lösung wird 24 h bei RT gerührt. Dann wird vom ausgefallenen Pulver abfiltriert. Die Lösung wird mit n-Hexan zur Kristallisation ruhig gestellt. Nach wenigen Tagen bilden sich Kristalle von  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$ .

Ausbeute: 147 mg  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$  (60 % der Theorie)

Elementaranalyse für  $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{Cl}_8\text{P}_6\text{Re}_3$ :

|      |           |          |          |
|------|-----------|----------|----------|
| ber. | C: 33,9 % | H: 3,9 % | N: 1,6 % |
| gef. | C: 40,8 % | H: 3,6 % | N: 1,9 % |

IR [KBr]:  $1029\text{ cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{ReN})$ ),

FAB-MS (NBA, 90,868 V): m/z (%) 650 (75)  $[\text{ReNCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ , 547 (60)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ , 512 (100)  $[\text{ReNCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ , 409 (30)  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]^+$ .

## **3.7 Analytik**

### **3.7.1 Elementaranalysen**

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennen in einem Elementar Analyzer, Modell 1104 (Carlo Erba). Zur Ermittlung des Chlorgehalts wurde nach Schöniger [40] aufgeschlossen und mit  $[\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2]$  gegen Diphenylcarbazon titriert [41].

### **3.7.2 Schwingungsspektren**

Schwingungsspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer (Perkin-Elmer) Spektrum 1000 im Meßbereich  $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Substanzen wurden dazu mit KBr verrieben und vom Gemisch Preßlinge angefertigt.

### **3.7.3 Massenspektren**

FAB-Massenspektren über  $m/z = 1000$  und FD-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer MAT 711A, modifiziert von AMD-INTECTRA, aufgenommen. Routine-FAB-Massenspektren wurden auf dem Gerät TSQ (Finnigan) aufgenommen. Als Matrix für die FAB-Massenspektren diente Nitrobenzylalkohol (NBA).

### **3.7.4 Magnetische Messungen**

Die magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer der Firma QUANTUM DESIGN durchgeführt. Die Apparatur und das Meßprinzip sind in der Literatur beschrieben [42]

### 3.7.5 Röntgenographische Untersuchung an Einkristallen

Die Registrierung der Intensitäten aller beschriebenen Verbindungen erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius mit Graphit-monochromator. Die Kristalle wurden mit Voltaleff-Fett auf einem Glasfaden montiert. Anhand von 25 genau vermessenen Reflexen ließen sich mit einer Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten der Elementarzellen bestimmen. Die Messung der Reflexe erfolgte mit MoK $\alpha$ - oder CuK $\alpha$ -Strahlung. Symmetrieäquivalente Reflexe wurden gemittelt, die Anzahl unabhängiger Reflexe wie auch die Anzahl der Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  geht aus den Tabellen der kristallographischen Daten der einzelnen Messungen hervor.

Mit dem Programm CHECK konnte anhand von systematischen Auslöschungen die Raumgruppe bestimmt werden. Die Strukturen wurden unter Verwendung von Direkten Methoden gelöst. Wo diese keine zufriedenstellende Strukturlösung ergaben, konnte die Struktur mit der Schweratommethode (Patterson-Synthese mit nachfolgender Phasenerweiterung) gelöst werden. Nachfolgende Differenzfouriersynthesen mit dem Programm SHELXL97 ergaben die Lagen der Nichtwasserstoffatome, die zunächst isotrop, später (falls nicht anders vermerkt) anisotrop verfeinert wurden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen berechnet. Die Lage des H-Atoms am Stickstoffatom in der Verbindung  $[\text{ReNHCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{SbCl}_6]$  ließ sich mittels Differenzfouriersynthese ermitteln. Eine Absorptionskorrektur wurde, wenn möglich, mit  $\psi$ -scans durchgeführt, in einigen Fällen mußte die Korrektur mit DIFABS durchgeführt werden [43].

Nähere Angaben zu den Messungen der Einkristalldaten wie auch zu den Strukturrechnungen sind in den Tabellen im Experimentellen Teil zu finden.

### 3.7.6 Definition von R-Werten, GooF und $U_{\text{eq}}$

Der Gütefaktor oder kurz R-Wert R1 (Residual- oder Reliability-Factor) für eine Verfeinerung gegen F-Werte gibt Auskunft über die Übereinstimmung der gemessenen Intensitätsdaten  $F_o$  und der aufgrund eines vorliegenden Strukturmodells berechneten  $F_c$ -Werte.

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|}$$

wR2 ist der gewichtete R-Wert ein Gütefaktor für die Verfeinerung gegen  $F^2$ -Werte. Im Normalfall ist dieser Wert ca. zwei bis dreimal so groß wie R1.

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} (F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2}{\sum_{hkl} w_{hkl} (F_o^2(hkl))^2}}$$

Zur Berechnung des wR2 wird ein Gewichtungsschema  $w$  angewendet. Die Parameter  $a$  und  $b$  werden so angepaßt, daß möglichst eine Gleichverteilung der gewichteten Fehlerquadrate über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird. Für wR2 ist in den Tabellen der kristallographischen Daten die explizite Form der Gewichtung  $w_{hkl}$  angegeben.

$$w_{hkl} = \frac{1}{\left[ \sigma^2 F_o^2(hkl) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P) \right]}$$

mit

$$P = \frac{\max(0, F_o^2) + 2F_c^2}{3}$$

Ein weiteres Merkmal für die Qualität eines berechneten Strukturmodells ist der Faktor  $S$ , "Goodnes of fit". Hier geht die Differenz  $n - p$  und somit der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter ein. Bei richtiger Struktur und korrekter Gewichtung sollte  $S$  Werte um 1 annehmen.

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

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

$U_{(eq)}$  ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors (anisotroper Temperaturfaktor) definiert.

$$U_{(eq)} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

### 3.8 Verwendete Programme

|                    |  |
|--------------------|--|
| SHELXS86, SHELXS97 | Programme zur Lösung von Kristallstrukturen,<br>G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986 bzw. 1997 [44].       |
| SHELXL97           | Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen,<br>G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997                  |
| HELENA, PLATON     | Programme zur Berechnung an Kristallstrukturen,<br>A. L. Spek, Universität Utrecht, Holland, 1993.                 |
| CHECK              | Programm zur Raumgruppenbestimmung,<br>Teil des Programmpakets SLSQ,<br>M. Kretschmar, Universität Tübingen, 1998. |
| DIAMOND            | Informationssystem für Kristallstrukturen,<br>Version 1.2, K. Brandenburg, 1997.                                   |
| SCHAKAL            | Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen,<br>E. Keller, Freiburg 1992.                          |
| C-DESIGN           | Graphik-Programm zur Erstellung chemischer Formelzeichnungen,<br>FoBaSoft, 1992.                                   |
| ISIS-DRAW          | Graphik-Programm zur Erstellung chemischer Formelzeichnungen,<br>Version 2.1.4, MDL Information Systems, Inc.      |

### 3.9 Hinterlegungsdaten

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit enthaltenen Tabellen sind folgende Daten verfügbar:

Ortsparameter aller Atome  
Temperaturparameter der anisotrop verfeinerten Atome  
Interatomare Abstände und Winkel aller Atome  
Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die Tabellen sind bei Prof. Dr. Joachim Strähle  
Institut für Anorganische Chemie  
Auf der Morgenstelle 18  
72076 Tübingen

hinterlegt und können dort angefordert werden.

Ein Teil der vorgestellten Verbindungen ist bereits publiziert. In diesen Fällen wurde das vollständige Tabellenmaterial beim

Cambridge Crystallographic Data Centre  
12 Union Road  
Cambridge  
CB2 1EZ  
UK

hinterlegt.

Unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats kann dieses Material angefordert werden.

### 3.10 Publikationsliste

#### Veröffentlichungen

A. Hagenbach, J. Strähle,

Z. Anorg. Allg. Chem., **1999**, 625, 1181.

Synthese und Struktur von Komplexen mit Nitridobrücken zwischen Rhenium und Zink.

E. Gauch, A. Hagenbach, J. Strähle, A. Dietrich, B. Neumüller, K. Dehnicke,

Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

Synthese und Kristallstruktur der Molybdännitrido-Komplexe  $[\text{MeNCl}_3(\text{MeCN})]_4$  und  $[\text{MoNCl}_2(\text{bipy})]_4$ .

#### Posterbeitrag

E. Gauch, A. Hagenbach, J. Strähle,

A Symposium in honour of Fausto Calderazzo, Pisa, 2000.

The Reactions of  $(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{ReNCl}_2$  with Lewis-acids.

## 4 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese, Charakterisierung und Strukturaufklärung neuer Komplexe mit Nitridobrücken. Ein geeigneter Weg zum Aufbau von Nitridobrücken ist die Addition von Lewis-Säuren an Nitridokomplexe mit terminalem Nitridoliganden. An dieser Stelle wird über die Reaktionen der Nitridokomplexe  $\text{ReNX}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$ ) mit Lewis-Säuren der zweiten Nebengruppe und mit solchen der fünften Haupt- und Nebengruppe berichtet. Zur Charakterisierung der Produkte dient neben spektroskopischen und magnetischen Untersuchungsmethoden insbesondere die Kristallstrukturanalyse.

Bei Reaktionen von  $\text{ReNX}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$ ) mit Zinkhalogeniden entstehen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und dem verwendeten Zinkhalogenid unterschiedliche Verbindungen. In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln werden heteronukleare Vierkernkomplexe der Art  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{X}_2\text{ReNZnX}_2]_2$  gebildet. Wird Zinkchlorid als Lewis-Säure verwendet, verläuft die Reaktion glatt und in guten Ausbeuten zum Vierkernkomplex  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNZnCl}_2]_2$ . Bei der Umsetzung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Zinkbromid findet ein Ligandenaustausch der Halogenatome am Rheniumatom statt. Bei genügend großem Überschuß an Zinkbromid läßt sich durch eine lange Reaktionsdauer ein nahezu vollständiger Halogenaustausch erreichen. Der Komplex ist durch Umsetzung von  $\text{ReNBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Zinkbromid leicht zugänglich. Er ist isostrukturell zum analogen Chlorokomplex. Eine entsprechende Reaktion mit Zinkiodid ist nicht möglich, ein möglicherweise entstehender Vierkernkomplex läßt sich nicht isolieren, statt dessen entsteht bei Zutritt von Sauerstoff der Zweikernkomplex  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{ClIReNZnI}_2(\text{OPMe}_2\text{Ph})]$ . Interessanterweise findet hier ein Austausch der Halogenatome bevorzugt in der *cis*-Stellung zum Nitridoliganden statt. Aus kinetischen Gründen sollte das zum Nitridoliganden *trans*-ständige Halogenatom leichter ausgetauscht werden. Dies läßt vermuten, daß es während der Reaktion zu einer Neuordnung der Liganden kommt und dabei der thermodynamisch stabilere Komplex entsteht.

Die Umsetzung in koordinierenden Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran führt zu ähnlichen Komplexen. Die freie Koordinationsstelle am Zinkatom wird durch ein THF-Molekül besetzt. Es entstehen Komplexe der Art  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{X}_2\text{ReNZnX}_2(\text{THF})]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ). Analog zur Umsetzung in Dichlormethan läßt sich auch in THF ein Ligandenaustausch bei der Umsetzung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Zinkiodid beobachten. Auch hier wird bevorzugt das zur Nitridobrücke *cis*-ständige Halogenatom ausgetauscht.

Reaktionen der höheren Homologen des Zinks führen nicht zu nitridoverbrückten Verbindungen, statt dessen werden durch die Metallsalze Phosphanliganden vom Rheniumkomplex abgespalten. Die verbleibenden Rheniumkomplexfragmente kombinieren zu homonuklearen Mehrkernkomplexen, die aber bislang nicht näher charakterisiert werden konnten. Eine Übertragung der Reaktionen auf die Erdalkalimetallhalogenide ist, vermutlich wegen der schlechten Löslichkeit ebenfalls nicht möglich. Bei diesen Umsetzungen kann keine Reaktion beobachtet werden.

Bekannterweise reagiert der Rheniumkomplex  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Halogeniden der fünften Nebengruppe. Allerdings war es dort bislang nur möglich, stickstoffverbrückte Verbindungen mit Vanadium zu erhalten und durch eine Kristallstrukturanalyse zu untersuchen. Anders als bei Tantal, bei dem in aprotischen Lösungsmitteln ein Komplex mit einer Nitridobrücke zwischen Rhenium(V) und Tantal(V) gefunden wurde, wird Niobpentachlorid bei der Reaktion mit  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  reduziert. Es entsteht der heteronukleare Dreikernkomplex  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{NbCl}_4$ . Außerdem wird bei dieser Reaktion der homonukleare Dreikernkomplex  $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Re}]_3(\mu\text{-N})_2(\text{N})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_3\}[\text{NbCl}_6]$ , bei dem die Rheniumatome auf den Ecken eines Dreiecks zuliegen kommen, gebildet. Die Rheniumatome werden über zwei asymmetrische Nitridobrücken und zwei Chlorobrücken verbunden. Nach Umkristallisation des Substanzgemischs aus Dichlormethan konnten zusätzlich kleine Mengen des homonuklearen Dreikernkomplexes  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$  isoliert werden.

Der homonukleare Dreikernkomplex  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4$  kann auch durch Umsetzung von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Rheniumpentachlorid bei Anwesenheit von Propionitril synthetisiert werden.

Eine Übertragung der Umsetzung mit Halogenen der 5. Nebengruppe auf die Halogenide der fünften Hauptgruppe ist bislang nicht gelungen. Die Lewis-Säurestärke der Pentahalogenide ist so stark, daß sie sehr unspezifisch reagieren. Im Falle von  $\text{SbCl}_5$  entstehen Produktgemische, die nur schwer zu reinigen und zu charakterisieren sind. Ein weiteres Problem dieser Reaktionen ist, ihre starke Lösungsmittelabhängigkeit, die eine Umkristallisation unmöglich macht. Die entstehenden Produkte sind in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol nahezu unlöslich, werden aber von protischen Lösungsmitteln wie

Dichlormethan zersetzt. Es kommt zur Bildung von Imidokomplexen der Art  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNH}][\text{SbCl}_6]$ .

Das aus  $\text{SbCl}_5$  bereits bei Raumtemperatur gebildete  $\text{Cl}_2$  oxidiert die Phosphanliganden. Dies führt zu einer Unterkoordination am Rheniumatom, was die Bildung von homonuklearen Mehrkernkomplexen zur Folge hat. Bei der Reaktion von  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit  $\text{SbCl}_5$  wird in geringen Ausbeuten der lineare Dreikernkomplex  $[(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{ReCl}_4 \cdot 2 \text{SbCl}_3$  isoliert. Der Einbau von Antimontrichlorid ist auf eine Wechselwirkung des Antimonatoms mit den Halogenatomen des Dreikernkomplexes zurückzuführen.

Um homonukleare Mehrkernkomplexe gezielt zu synthetisieren, wurde der Rheniumkomplex  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Hexachlorethan, von dem bekannt ist, daß es in der Lage ist, Phosphan zu Dichlorphosphan zu oxidieren, umgesetzt. Zwei der dabei entstandenen Mehrkernkomplexe wurden strukturell charakterisiert. Bei Sauerstoffausschluß bildet sich der stickstoffverbrückte Zweikernkomplex  $(\text{PhMe}_2\text{P})_3\text{Cl}_2\text{ReNReCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$ . Unter Einwirkung von Sauerstoff wird der sauerstoffverbrückte Zweikernkomplex  $[(\text{PhMe}_2\text{P})(\text{PhMe}_2\text{PO})\text{Cl}_3\text{Re}]_2\text{O}$  gebildet.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gestatten es, Reaktionen von Lewis-Säuren mit  $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  in drei Typen zu unterteilen:

1. Starke Lewis-Säuren bilden in der Regel keine Nitridobrücken. Sie greifen in der Ligandensphäre des Rheniumkomplexes an und spalten Liganden ab. Die somit entstandenen unterkoordinierten Komplexfragmente bilden Nitrido- und/oder Halogenbrücken aus, dies führt zur Bildung von Mehrkernkomplexen.
2. Schwache Lewis-Säuren reagieren mit dem Rheniumkomplex wie erwartet zu nitridoverbrückten Komplexen.

3. Bei starken Lewis-Säuren wurde eine starke Abhängigkeit der Reaktivität vom Lösungsmittel gefunden. In manchen Fällen gelingt es, durch Zugabe eines koordinierenden Lösungsmittels die Lewis-acidität soweit herabzusetzen, daß die Säure spezifisch an der Nitridofunktion koordiniert. Bei Verwendung von protischen, chlorierten Lösungsmitteln wird HCl vom Lösungsmittel abgespalten. Dies führt zu einer Protonierung des Nitridoliganden während das Chlorid an die Lewis-Säure koordiniert.

Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen zeigt Abbildung 21.

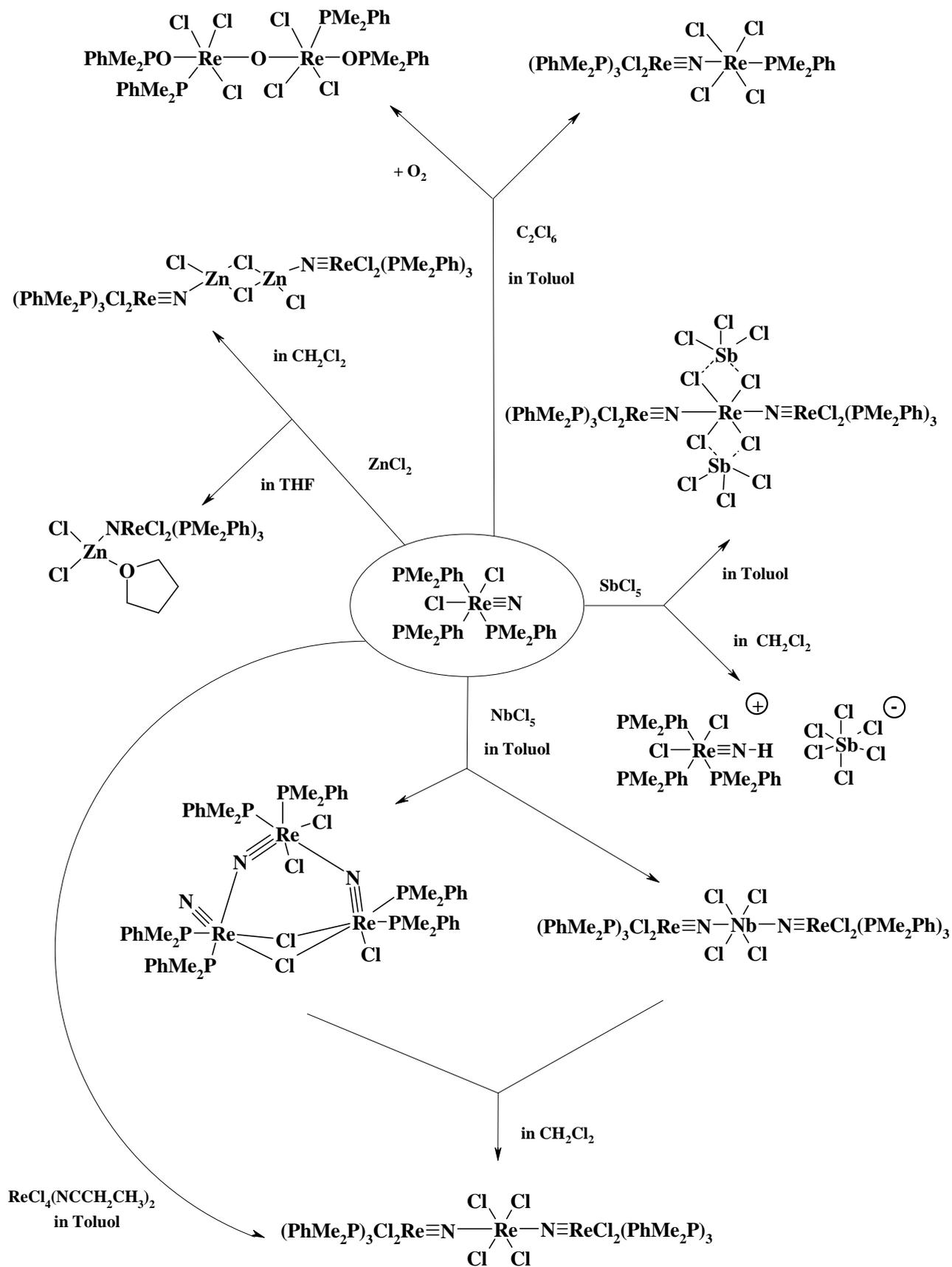


Abb. 21: Übersicht über die durchgeführten Reaktionen.

## 4 Literatur

- [1] W. A. Nugent, J. M. Mayer, Metal-Ligand Multiple Bonds.
- [2] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* 104, **1992**, 978.
- [3] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* 93, **1981**, 451.
- [4] V. K. Langmuir, *Nucl. Med. Biol.* 19, **1992**, 213.
- [5] J. Chatt, J. Dilworth, G. J. Leigh, V. D. Gupta, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 2631.
- [6] J. Chatt, J. Dilworth, G. L. Leight, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 2239.
- [7] J. Chatt, C. D. Garforth, N. P. Johnson, G. A. Rowe, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1012.
- [8] J. Chatt, C. D. Falk, G. J. Leigh, R. J. Paske, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2288.
- [9] B. Schmid, J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.*, 624, **1998**, 1111.
- [10] B. Schmid, J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.*, 624, **1998**, 1429.
- [11] A. Haug, J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.*, 624, **1998**, 931.
- [12] A. Haug, J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.*, 624, **1998**, 1746.
- [13] E. Gauch, J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck
- [14] E. Gauch, J. Strähle, *J. Organomet. Chem.*, 593, **2000**, 175.
- [15] S. Schmid, Dissertation Universität Tübingen, **1990**, 58.
- [16] U. Abram, M. Braun, S. Abram, R. Kirmse, A. Voigt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 231.
- [17] W. Kafitz, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 490, **1982**, 175.
- [18] L. H. Doerrer, A. J. Graham, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 3941.
- [19] Persönliche Mitteilung von Dipl. Chem. B. Schmidt-Brücken.
- [20] T. Yamaguchi, O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand. A*, 35, **1981**, 727.
- [21] T. Yamaguchi, O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand. A*, 35, **1981**, 811.
- [22] B. Brehler, *Z. Kristallogr.*, 115, **1961**, 373.
- [23] H. R. Oswald, *Helv. Chim. Acta*, 43, **1960**, 77.
- [24] R. J. Read, M. N. G. James, *Acta Cryst. B*, 36, **1980**, 3100.
- [25] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1968**.
- [26] G. Sawitzki, H. G. Schnering, *Chem. Ber.*, 107, **1974**, 3100.
- [27] U. Abram, A. Voigt, R. Kirmse, *Inorg. Chem. Comm.*, 1, **1998**, 213.
- [28] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie, Grundlagen und Anwendung*, VCH, Weinheim/Bergstraße, 1. Auflage, **1972**.
- [29] C. Chavant, G. Constant, Y. Jennin, R. Morancho, *Acta Cryst.*, B31, **1975**, 1823.

- [30] D. M. Hoffman, S. P. Rangarajan, *Polyhedron*, 12, **1993**, 2899.
- [31] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. - 100. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, 1119.
- [32] A. Lipka, *Acta Cryst.*, B35, **1979**, 3020.
- [33] J. Nelson, *Spectrochim. Acta*, 26A, **1970**, 235.
- [34] D. V. Griffiths, S. J. Parrot, M. Togrou, J. R. Dilworth, Y. Zheng, S. Ritter, U. Abram, *Z. anorg. allg. Chem.*, 624, **1998**, 1409.
- [35] U. Wittern, J. Strähle, U. Abram, *Z. anorg. allg. Chem.*, 623, **1997**, 218.
- [36] R. Dantona, *Dissertation, Universität Tübingen*, **1985**.
- [37] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke Verlag, Stuttgart, Band 3, **1981**.
- [38] N. P. Johnson, C. J. L. Lock, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, IX, **1967**, 145.
- [39] G. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry. Volume 4, Middle Transition Elements*, Pergamon Press, **1987**, 167.
- [40] W. Schöniger, *Mikrochim. Acta*, **1959**, 123.
- [41] A. Discherl, F. Erne, *Mikrochim. Acta*, **1961**, 866.
- [42] M. G. Brodbeck, *Dissertation, Universität Tübingen*, **1990**.
- [43] N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst. A* 39, **1983**, 158.
- [44] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* 46, **1990**, 467.

Meine akademischen Lehrer waren

U. Abram, K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Koch, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. Mayer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, B. Rieger, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, H.-U. Siehl, Ha. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, H.-D. Wiemhöfer, K.-P. Zeller, C. Ziegler.

## Lebenslauf

### Adelheid Hagenbach

Geburtsdatum: 18.03.1971

Geburtsort: Hechingen

Schulbildung: 1977 - 1981 Grundschule in Öschingen  
1981 - 1987 Friedrich-List-Realschule in Mössingen  
Abschluß: Mittlere Reife  
1987 - 1990 Berufliches Gymnasium mit Fachrichtung  
Chemie/Ernährungslehre  
Abschluß: Abitur

Okt. 1990 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Tübingen

Nov. 1992 Vordiplom

Nov. 1996 mündliche Diplomprüfung

Jan. 1997 - Juni 1997 Diplomarbeit:

Umsetzungen von Zink-tetrakis(trimethylsilyl)diamid mit  
Übergangsmetallhalogeniden und -oxidhalogeniden

Juni 1997 Diplom

Juli 1997 - März 2000 Dissertation:

Synthese, Charakterisierung und Struktur von Komplexen mit  
Nitridobrücken  $\text{Re} \equiv \text{N} - \text{M}$  (M = Zn, Nb, Re)

Beide Arbeiten wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter der Betreuung von Prof. Dr. J. Strähle durchgeführt.

Seit Juni 1997 Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Anorganische Chemie,  
Einkristalldiffraktometerbetreuung, Tutorin für Studenten im ersten und zweiten Semester.