

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität

Rhenium(V/VI)-Kohlenhydrat- Verbindungen

Grundlagen zur Synthese neuer
Radiopharmazeutika

von
Diplom-Chemiker
Martin Oßberger

aus
München
2003

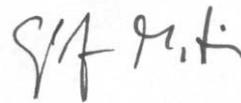
Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. P. Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 05. Juni 2003



.....

Dissertation eingereicht am	05. Juni 2003
1. Gutachter:	Prof. Dr. P. Klüfers
2. Gutachter:	Prof. Dr. I. -P. Lorenz
Mündliche Prüfung am	03. Juli 2003

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2000 bis Mai 2003 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioorganische Chemie und Komplexchemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Klüfers durchgeführt.

Meinen Eltern

Danksagung

Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und den von mir sehr geschätzten wissenschaftlichen Freiraum.

Prof. Dr. T. I. A. Gerber, baie dankie vir die geleentheid dat ek na Suid-Afrika toe kom om saam met jou navorsingspan te werk. Ek wil ook graag dankie sê vir die gasvryheid wat Prof en die familie getoon het.

Bei M. Vogt, G. Kramer, M. Suter, Dr. P. Mayer und Dr. H. Piotrowski möchte ich mich sehr für die Mühen beim Messen meiner Kristalle bedanken. Insbesondere verdanke ich Martin und Gernot durch ihre ständige Vor-Ort-Hilfsbereitschaft beim Lösen von Kristallstrukturen und anderen technischen Fragen ein Mehr an Lebensqualität.

Allen Mitarbeiter der Analytik danke ich für das sorgfältige Messen meiner Proben. Am meisten Arbeit mit meinen Proben hatte die NMR-Abteilung mit Dr. K. Karaghiosoff, P. Mayer und Dr. H. Lerche (Pharmazie), denen mein besonderer Dank gilt.

Ich möchte C. Neumann sehr herzlich für ihre Unterstützung bei der Ligandensynthese und ihr Engagement hinsichtlich der Organisation des Arbeitskreises danken.

Ich danke X. Kästele für seine Einführung in die HPLC-Analytik.

Die quantenchemischen Rechnungen wären ohne M. Bootz nicht möglich gewesen. Vielen Dank dafür und für die kostenlose Computerbetreuung.

Meinen F-Praktikanten P. Grimminger, C. Körner und O. Krotz danke ich für ihre Mitarbeit. Ihre Ergebnisse haben meine Doktorarbeit bereichert.

Ich möchte besonders meinen Laborkollegen, M. Handwerk, M. Vogt und G. Kramer für einen immer lebhaften Laboralltag und äußerst kollegialen Umgang danken.

Großer Dank auch an Manfred, Max, Martin, Michael und Ricarda für ihre Mühen bei der Durchsicht meiner Doktorarbeit.

Ich danke Dr. F. J. Gildehaus für die enge Zusammenarbeit und für die Möglichkeit, der Doktorarbeit, neben dem didaktischen Interesse, mit einer nuklearmedizinischen Anwendung einen Sinn zu geben.

Allen Mitarbeitern des AK Klüfers möchte ich für die erstklassige Arbeitsatmosphäre und die unverkrampfte Einstellung zur Arbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Bisher bekannte Rhenium-Diolato-Komplexe	1
1.2	Medizinische Fragestellung	2
1.3	Zielsetzung dieser Arbeit	5
2	Ergebnisse	6
2.1	Re ^{IV} -, Re ^V - und Re ^{VI} -Kohlenhydrat-Komplexe ohne Hilfsligand	6
2.1.1	Rhenium(IV)-Verbindungen	7
2.1.2	Rhenium(V)-Verbindungen	7
2.1.3	Rhenium(VI)-Verbindungen	12
2.2	Rhenium(V)-Komplexe mit Hilfsliganden	18
2.2.1	Oxobis{dichloroethylendiamin-oxorhenat(V)}	19
2.2.2	Rhenium(V)-Kohlenhydrat-Verbindungen mit phen	20
2.2.3	Rhenium(V)-Kohlenhydrat-Verbindungen mit tpb	31
2.2.4	Rhenium(V)-Kohlenhydrat-Verbindungen mit dien	43
3	Diskussion	62
3.1	Rhenium-Rhenium-Wechselwirkung	62
3.2	Stabilität der Rhenium(V)-Verbindungen in Abhängigkeit von ihren Liganden	63
3.3	Vergleich der Bindungslängen und -winkel der Rhenium(V)- und Rhenium(VI)-Komplexe	65
4	Zusammenfassung	68
5	Experimenteller Teil	71
5.1	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik	71
5.2	Verwendete Geräte und Methoden	71
5.2.1	Quantenmechanische Rechnungen	71
5.2.2	HPLC-Analyse	72
5.2.3	Kristallstrukturbestimmung	72
5.2.4	NMR-Spektroskopie	73
5.2.5	weitere Analysengeräte	74

5.3	Ausgangssubstanzen, Lösungsmittel, Reagenzien	74
5.4	Herstellung von Ausgangsstoffen	77
5.4.1	Darstellung von Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(V) (methanol)	77
5.4.2	Darstellung von Dichloro[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxo- rhenat(V).....	78
5.4.3	Darstellung von Iododioxo-bis(triphenylphosphan)rhenat(V)	79
5.4.4	Darstellung von Kaliumhexachlororhenat (IV)	80
5.4.5	Darstellung von <i>trans</i> -Oxotrichloro-bis(triphenylphosphan) rhenat(V).....	80
5.4.6	Darstellung von kristallinem Oxobis{dichloroethyldiamin- oxorhenat(V)} (7)	81
5.5	Darstellung der kristallinen Verbindungen	82
5.5.1	Darstellung von $(\text{BzNEt}_3)_2[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{Ox})]$ (1)	82
5.5.2	Darstellung von $\text{BzNEt}_3[\{\text{Re}^{\text{V}}(\text{MeO})_2\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-MeO})]$ (3).....	83
5.5.3	Darstellung von $[\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{AnErytH}_{-2})\}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-MeOH})]$ (4).....	84
5.5.4	Darstellung von $[\{(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{MeO})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Lyx}\text{f}2,3\text{H}_{-2})\}\}_2$ $\{(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Lyx}\text{f}2,3\text{H}_{-2})\}_2\}]$ (5).....	84
5.5.5	Darstellung von $[(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{OCl}(\text{AnErytH}_{-2}) \cdot \text{MeOH}\}_2]$ (6)	85
5.5.6	Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(1,2\text{-cis-CptdH}_{-2})]$ (8)	86
5.5.7	Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{AnErytH}_{-2})]$ (9).....	86
5.5.8	Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{rac-1,2-trans-ChxdH}_{-2})]$ (10).....	87
5.5.9	Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{Xylt}2,3\text{H}_{-2})]$ (11)	88
5.5.10	Darstellung von $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4[\text{Re}^{\text{III}}(\text{phen})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (12)	89
5.5.11	Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{AnErytH}_{-2})]$ (13).....	89
5.5.12	Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp}3,4\text{H}_{-2})]$ (14)	90
5.5.13	Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})]$ (15).....	91
5.5.14	Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{Eryt}1,2\text{H}_{-2})]$ (16).....	92
5.5.15	Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{AnErytH}_{-2})]\text{I}$ (17).....	93
5.5.16	Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}2,3\text{H}_{-2})]\text{I}$ (19).....	93
5.5.17	Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp}3,4\text{H}_{-2})]\text{I}$ (20)	94

5.6	Darstellung radioaktiver Rhenium(V)-Verbindungen	95
5.6.1	Darstellung von n.c.a. [$^{188}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{Me-}\beta\text{-D-Manp2,3H-}_2\text{)}\text{]I}$ (22) .	95
5.6.2	Darstellung von n.c.a. [$^{188}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{AdoH-}_2\text{)}\text{]I}$ (23)	96
6	Anhang	97
6.1	Angaben zu den Strukturbestimmungen.....	97
6.2	Abbildungen der Kristallstrukturen.....	106
7	Literaturverzeichnis.....	124

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Schematische Darstellung von $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{CatH}_{-2})_2]^-$ und $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{tpb})(\text{EthgH}_{-2})]$	2
Abbildung 1.2:	Strukturvorschlag von $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2)_2]^-$	3
Abbildung 2.1:	ORTEP-Darstellung des Anions von 1	9
Abbildung 2.2:	Das Anion von 2	10
Abbildung 2.3:	ORTEP-Darstellung des Anions von 3	11
Abbildung 2.4:	ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes 4	13
Abbildung 2.5:	ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes von 5	15
Abbildung 2.6:	ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes 6	17
Abbildung 2.7:	ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes 7	20
Abbildung 2.8:	ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes 8	23
Abbildung 2.9:	ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes <i>syn</i> - 9	25
Abbildung 2.10:	ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes 10	26
Abbildung 2.11:	ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes 11	28
Abbildung 2.12:	ORTEP-Darstellung des Kations von 12	30
Abbildung 2.13:	ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes von <i>anti</i> - 13	33
Abbildung 2.14:	ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes von <i>syn</i> - 13	34
Abbildung 2.15:	ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes 14	37
Abbildung 2.16:	ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes von 15	39
Abbildung 2.17:	ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes von 16	41
Abbildung 2.18:	ORTEP-Darstellung des Kations von <i>syn</i> - 17	45
Abbildung 2.19:	ORTEP-Darstellung des Kations von <i>anti</i> - 17	46
Abbildung 2.20:	Ergebnis der Geometrieoptimierung für das Kation von <i>mer</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{dien})(\text{AnErytH}_{-2})]\text{I}$ (18) nach der DFT-Rechnung.....	48
Abbildung 2.21:	ORTEP-Darstellung des Kations von 19	51
Abbildung 2.22:	ORTEP-Darstellung des Kations von 20	53
Abbildung 2.23:	Liganden Adenosin (L2), D-Arabit (L3) und D-Mannit (L4).....	55
Abbildung 2.24:	^{13}C -NMR-Spektrum in D_2O von freiem und komplexiertem (*) Adenosin von 21	56

Abbildung 2.25:	HPLC-Chromatogramm (Absorption bei 255 nm) des rosa Rückstandes am Ende der Synthese von 19 nach Methode A.....	57
Abbildung 2.26:	n.c.a. HPLC-Chromatogramm (γ -Detektion) des Rückstandes am Ende der ^{188}Re -Synthese von 22 nach Methode A.....	58
Abbildung 2.27:	HPLC-Chromatogramm (Absorption bei 255 nm) des rosa Rückstandes am Ende der Synthese von 21 nach Methode B.....	60
Abbildung 2.28:	n.c.a. HPLC-Chromatogramm (γ -Detektion) des Rückstandes am Ende der ^{188}Re -Synthese von 23 nach Methode B.....	60
Abbildung 4.1:	Die drei Strukturmuster der heteroleptischen Re^{V} -Komplexe 8–20 (außer 18) mit den Hilfsliganden phen, tpb und dien.....	69
Abbildung 6.1:	Die Kristallstruktur von 1 mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$..	106
Abbildung 6.2:	Die Kristallstruktur von 3 mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$..	107
Abbildung 6.3:	Die Kristallstruktur von 4 mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$..	108
Abbildung 6.4:	Die Kristallstruktur von 5 mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$..	109
Abbildung 6.5:	Die Kristallstruktur von 6 mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$..	110
Abbildung 6.6:	Die Kristallstruktur von 7 mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$..	111
Abbildung 6.7:	Die Kristallstruktur von 8 mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$..	112
Abbildung 6.8:	Die Kristallstruktur von 9 mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$..	113
Abbildung 6.9:	Die Kristallstruktur von 10 mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$..	114
Abbildung 6.10:	Die Kristallstruktur von 11 mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$..	115
Abbildung 6.11:	Die Kristallstruktur von 12 mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$..	116
Abbildung 6.12:	Die Kristallstruktur von 13 mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$..	117
Abbildung 6.13:	Die Kristallstruktur von 14 mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$..	118
Abbildung 6.14:	Die Kristallstruktur von 15 mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$..	119
Abbildung 6.15:	Die Kristallstruktur von 16 mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$..	120
Abbildung 6.16:	Die Kristallstruktur von 17 mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$..	121
Abbildung 6.17:	Die Kristallstruktur von 19 mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$..	122
Abbildung 6.18:	Die Kristallstruktur von 20 mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$..	123

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Verschiebungen der Signale des Kojisäureliganden(1-) im ^{13}C -NMR-Spektrum von 2	10
Tabelle 2.2:	Verschiebungen der Signale des Oxolandiolato(2-)-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum von 4	14
Tabelle 2.3:	Verschiebungen der Signale des phen- und des 1,2- <i>cis</i> -Cyclopentandiolato(2-)-Liganden (L1) im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum von 8	23
Tabelle 2.4:	Verschiebungen der Signale des Oxolandiolato(2-)-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum von 9	25
Tabelle 2.5:	Verschiebungen der Signale des 1,2- <i>trans</i> -Cyclohexandiolato(2-)-Liganden im ^1H -NMR-Spektrum von 10	27
Tabelle 2.6:	Verschiebungen der Signale des tpb- und Oxolandiolato-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum von <i>anti</i> - 13	35
Tabelle 2.7:	Verschiebungen der Signale des tpb- und Oxolandiolato-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum von <i>syn</i> - 13	36
Tabelle 2.8:	Verschiebungen der Signale des Methyl- β -D-galactopyranosidato(2-)-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum von 14	38
Tabelle 2.9:	Verschiebungen der Signale des D-Threitolato(2-)-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum von 15	40
Tabelle 2.10:	Verschiebungen der Signale des Erythritolato(2-)-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum von <i>anti</i> - und <i>syn</i> - 16	41
Tabelle 2.11:	Verschiebungen der Signale der dien- und Oxolandiolato(2-)-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum von 17 ..	47
Tabelle 2.12:	Vergleich der Röntgenstruktur von <i>anti</i> - $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{dien})(\text{AnErytH}_2)]^+$ und der geometrieoptimierten Struktur nach DFT-Rechnung.	49
Tabelle 2.13:	Vergleich der DFT-berechneten relativen Energien der drei möglichen Isomere	49
Tabelle 2.14:	Verschiebungen der Signale des dien- und Methyl- α -D-mannopyranosidato(2-)-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum von 19 ..	51

Tabelle 2.15:	Verschiebungen der Signale des Methyl- β -D-galactopyranosidato(2-)-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum von 20	53
Tabelle 2.16:	Verschiebungen der Signale des koordinierenden Liganden L2 im ^{13}C -NMR-Spektrum.....	55
Tabelle 3.1:	O–C–O-Torsionswinkel τ der chelatisierenden Diolato-Gruppe... 64	
Tabelle 3.2:	Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] der Strukturen 8–20 (außer 12 und 18).....	66
Tabelle 6.1:	Kristallographische Daten für $(\text{BzNEt}_3)_2[(\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3)_2(\text{ox})]$ (1) und $\text{BzNEt}_3[\{\text{Re}^{\text{V}}(\text{MeO})_2\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-MeO})]$ (3).....	97
Tabelle 6.2:	Kristallographische Daten für $[\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{AnErytH}_{-2})\}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (4) und $[\{(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{MeO})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Lyx}f'2,3\text{H}_{-2})\}\}_2\{(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Lyx}f'2,3\text{H}_{-2})\}\}_2] \cdot 2 \text{MeOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5).....	98
Tabelle 6.3:	Kristallographische Daten für $[(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{OCl}(\text{AnErytH}_{-2}) \cdot \text{MeOH}\}_2] \cdot \text{MeOH}$ (6) und $[(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{en})\}_2]$ (7).....	99
Tabelle 6.4:	Kristallographische Daten für $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(1,2\text{-cis-CptdH}_{-2})] \cdot 0.5 \text{MeOH}$ (8) und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{AnErytH}_{-2})] \cdot \text{MeOH}$ (9).....	100
Tabelle 6.5:	Kristallographische Daten für $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{rac-1,2-trans-ChxdH}_{-2})] \cdot \text{MeOH}$ (10) und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{Xylt}2,3\text{H}_{-2})] \cdot \text{MeOH}$ (11).....	101
Tabelle 6.6:	Kristallographische Daten für $\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}_4[\text{Re}^{\text{III}}(\text{phen})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (12) und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{AnErytH}_{-2})]$ (13).....	102
Tabelle 6.7:	Kristallographische Daten für $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp}3,4\text{H}_{-2})]$ (14) und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{D-Thre}2,3\text{H}_{-2})] \cdot \text{CHCl}_3$ (15).....	103
Tabelle 6.8:	Kristallographische Daten für $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{Eryt}1,2\text{H}_{-2})] \cdot 1.5 \text{CHCl}_3$ (16) und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{AnErytH}_{-2})\text{I}]$ (17).....	104
Tabelle 6.9:	Kristallographische Daten für $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Man}p2,3\text{H}_{-2})\text{I}] \cdot \text{MeCN}$ (19) und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp}3,4\text{H}_{-2})\text{I}] \cdot \text{MeOH}$ (20).....	105

Schemataverzeichnis

Schema 1.1:	Die Methodik des <i>Prelabeling</i>	4
Schema 2.1:	Wege zur Synthese von Re^{VI} -Kohlenhydrat-Verbindungen ausgehend von $\text{Re}(\text{V})$ bzw. $\text{Re}(\text{VII})$	12
Schema 2.2:	Synthese von 4	14
Schema 2.3:	Synthese von 6	17
Schema 2.4:	Reaktionsschema zur Herstellung der kristallisierten Koordinationsverbindungen von Kohlenhydraten an $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})]^{2+}$	21
Schema 2.5:	Reaktionsschema zur Herstellung der kristallisierten Koordinationsverbindungen von Kohlenhydraten an $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})]^{2+}$	31
Schema 2.6:	Reaktionsschema der Umsetzung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{tpb})]$ mit den Liganden Anhydroerythritol und Methyl- β -D-galactopyranosid.	32
Schema 2.7:	Reaktionsschema zur Herstellung der kristallisierten Koordinationsverbindungen von Kohlenhydraten an $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})]^{3+}$	43

Verbindungsverzeichnis

- 1 (BzNEt₃)₂[(Re^VOCl₃)₂(ox)]
- 2 BzNEt₃[Re^VOCl₃(KojiH₋₁)]
- 3 BzNEt₃[{Re^V(MeO)₂Cl₂}₂(μ-O)(μ-MeO)]
- 4 [{Re^{VI}O(AnErytH₋₂)}₂(μ-O)₂(μ-MeOH)] · MeOH
- 5 [{(μ-O){Re^{VI}O(MeO)(Me-α-D-Lyx^f2,3H₋₂)}₂}
{(μ-O){Re^{VI}O(Me-α-D-Lyx^f2,3H₋₂)}₂}] · 2 MeOH · CH₂Cl₂
- 6 [(μ-O){Re^{VI}OCl(AnErytH₋₂) · MeOH}₂] · MeOH
- 7 [(μ-O){Re^VOCl₂(en)}₂]
- 8 [Re^VOCl(phen)(1,2-*cis*-CptdH₋₂)] · 0.5 MeOH
- 9 [Re^VOCl(phen)(AnErytH₋₂)] · MeOH
- 10 [Re^VOCl(phen)(*rac*-1,2-*trans*-ChxdH₋₂)] · MeOH
- 11 [Re^VOCl(phen)(Xylt_{2,3}H₋₂)] · MeOH
- 12 Re^{VII}O₄[Re^{III}(phen)Cl₂(PPh₃)₂]
- 13 [Re^VO(tpb)(AnErytH₋₂)]
- 14 [Re^VO(tpb)(Me-β-D-galp_{3,4}H₋₂)]
- 15 [Re^VO(tpb)(D-Thre_{2,3}H₋₂)] · CHCl₃
- 16 [Re^VO(tpb)(Eryt_{1,2}H₋₂)] · 1.5 CHCl₃
- 17 [Re^VO(dien)(AnErytH₋₂)]I
- 18 *mer*-[Re^VO(dien)(AnErytH₋₂)]I
- 19 [Re^VO(dien)(Me-α-D-Man_{p2,3}H₋₂)]I · MeCN
- 20 [Re^VO(dien)(Me-β-D-Galp_{3,4}H₋₂)]I · MeOH
- 21 [Re^VO(dien)(AdoH₋₂)]I
- 22 [¹⁸⁸Re^VO(dien)(Me-β-D-Man_{p2,3}H₋₂)]I
- 23 [¹⁸⁸Re^VO(dien)(AdoH₋₂)]I

Abkürzungen

Ado	Adenosin
AnEryt	Anhydroerythritol
Bz	Benzyl
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical-Emission-Spectroscopy
Cat	Brenzkatechin
CIS	coordination induced shift
Chxd	Cyclohexandiol
Cptd	Cyclopentandiol
d	Duplett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dien	Diethylentriamin
ECP	effective core potential
en	Ethylendiamin
Ery	Erythrose
Eryt	Erythrit
Etgh	Ethylenglycol
Gal	Galactose
getr.	getrocknet
Hal	Halogen
Koji	Kojisäure
Lyx	Lyxose
L-vsai	Salicylimid von L-Valin
m	Multiplett
Man	Mannose
MBq	Megabequerel
Me	Methyl
min	Minuten
MS	Massenspektroskopie
mV	Millivolt
n.c.a.	non-carrier-added
NBO	Natural bond orbital

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
n.b.	nicht bestimmbar
NOE	Nuclear Overhauser Effect
ox	Oxalat
Phen	1,10-Phenanthrolin
Pin	Pinacol
py	Pyridin
Rib	Ribose
RP	reversed-phase
s	Singulett
Thre	Threit
tpb	Hydrido-tris(1-pyrazolyl)borat
Xylt	Xylit

1 Einleitung

Kohlenhydrate sind in großer Vielfalt in der Biosphäre vorhanden.^[1] Da sie meistens mehrere elektronegative Gruppen besitzen, ist es nicht verwunderlich, dass sie mit Metallen sehr leicht in Wechselwirkung treten. Die große Anzahl an Monosacchariden, deren geringe Unterschiede in Größe, Stereochemie und Funktionalität und deren nahezu unbegrenzte Anzahl an glykosidisch verknüpften Derivaten sind die Charakteristika dieser Liganden. Doch gerade in der Vielzahl der Funktionalitäten und dem Vorliegen unterschiedlicher Konformere und Anomere in Lösung^[2] liegt die Schwierigkeit, Metall-Kohlenhydrat-Komplexe gezielt zu stabilisieren. Dieser Umstand erklärt, dass erst in den letzten zwei Jahrzehnten die Koordinationschemie der Kohlenhydrate intensiver untersucht wurde, wobei das Augenmerk hauptsächlich auf den Metallen der Alkali-, Erdalkali- und besonders der 3d-Reihe^[2] lag. Aber auch den Wechselwirkungen von Kohlenhydraten mit Metallen der dritten und vierten Hauptgruppe und der Chrom-, Nickel- und Zinkgruppe wurde in letzter Zeit vermehrt Aufmerksamkeit geschenkt.^[3]

1.1 Bisher bekannte Rhenium-Diolato-Komplexe

Untersuchungen von Rhenium-Kohlenhydrat-Verbindungen sind in der Literatur sehr spärlich vorhanden. So wird bei *Steigman et al.* der Einfluss von Kohlenhydraten auf die UV-VIS-Absorption von Rhenium(VII) beschrieben.^[4] Eine gewisse Bedeutung kommt den Rhenium-Kohlenhydrat-Verbindungen allenfalls in der Synthese reaktiver Zwischenstufen zu. So werden bei *Noll et al.* ein Rhenium(V)-gluconat-Komplex^[5] und bei *Zhu et al.* ein Rhenium(V)-glucoheptonat-Komplex^[6] als nützliche Vorstufen für Rhenium(V)-Verbindungen beschrieben. Weitere reaktive Zwischenstufen werden mit Hydroxycarboxylat-Liganden wie Citrat, Tartrat und 2-Hydroxyisobutyrat^[7] hergestellt. Da die Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand bei diesen Verbindungen relativ schwach sind, konnten diese Komplexe nicht isoliert und keine nähere Aussagen über die Bindungsverhältnisse und Strukturen gemacht werden.

Auch sind in den letzten 15 Jahren Arbeiten zu Verbindungen von Rhenium in den Oxidationsstufen IV, V und VI und Liganden mit sauren OH-Gruppen publiziert worden.

Allerdings haben sich die Untersuchungen hauptsächlich auf Rhenium-ethandiolato^[8]- und auf Rhenium-catecholato^[9]-Komplexe beschränkt. Dabei sind neben Rhenium(IV)-^[8f] und Rhenium(VII)-catecholato-Verbindungen^[8d,e] hauptsächlich Rhenium(V)-diolato-Verbindungen veröffentlicht, die das für Rhenium(V)-Komplexe bestimmende Strukturelement $[\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}]^{3+}$ besitzen (Abbildung 1.1).

Weitere wichtige Untersuchungen zur Rhenium-Sauerstoffbindung sind in den Arbeiten zu Rhenium(I)- bzw. Rhenium(III)-Carboxylato-Verbindungen^[10] und Verbindungen mit anionischen Sauerstoffliganden wie Oxypyronaten^[11] bzw. Hydroxypyridinonen^[12] enthalten.

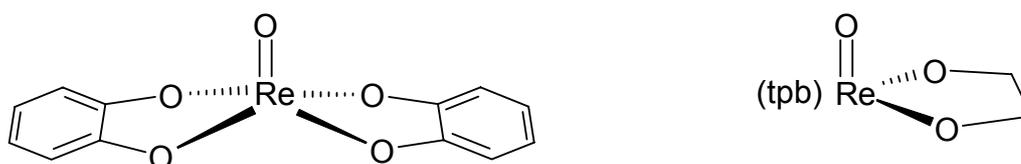


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{CatH}_{-2})_2]^{-}$ ^[9f] und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{EthgH}_{-2})]^{[8e]}$.

Es sind auch Beispiele für die Darstellung und Charakterisierung von Diolato-Komplexen mit Rhenium(VI) bekannt. *Edwards et al.* berichten von Verbindungen mit tertiären Diolaten.^[13] *DeLarie et al.* beschreiben die mononuklearen Komplexe von Tris(catecholato)rhenium(VI)^[14] und *Herrmann et al.* publizierten die dinuklearen Komplexe $[\text{Re}^{\text{VI}}_2\text{O}_3\text{Me}_2(\text{EthgH}_{-2})_2(\text{py})_2]$ und $[\text{Re}^{\text{VI}}_2\text{O}_3\text{Me}_2(\text{PinH}_{-2})_2]$ ^[15].

1.2 Medizinische Fragestellung

Die Stabilisierung von Metallen durch entsprechende Liganden ist auch in medizinischer Hinsicht von Interesse. So beschäftigt sich die Nuklearmedizin mit radioaktiven Nukliden und deren Einsatz bei Tumorpatienten. In den letzten Jahren hat die Nuklearmedizin in der Krebstherapie und Tumordiagnostik an Stellenwert gewonnen. Die Forschungsanstrengungen zu den Radionukliden des Rheniums (¹⁸⁶Re, ¹⁸⁸Re) sind relativ neu. Sie wurden intensiviert, da verschiedene Präparate des dem Rhenium chemisch ähnlichen Technetiums (^{99m}Tc) bei der Differentialdiagnose von Tumorerkrankungen eingesetzt werden.^[16]

Der bekannteste radioaktive Rheniumkomplex ist wohl der Rhenium(v)-dimercaptobornsteinsäure-Komplex (Abbildung 1.2), der sich durch seine selektive Aufnahme in die Zellen des medullaren Schilddrüsenkarzinoms auszeichnet.^[16]

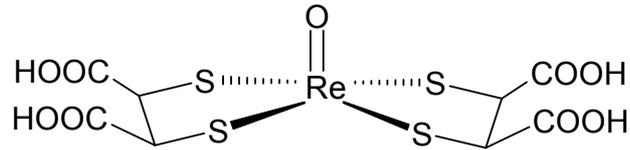


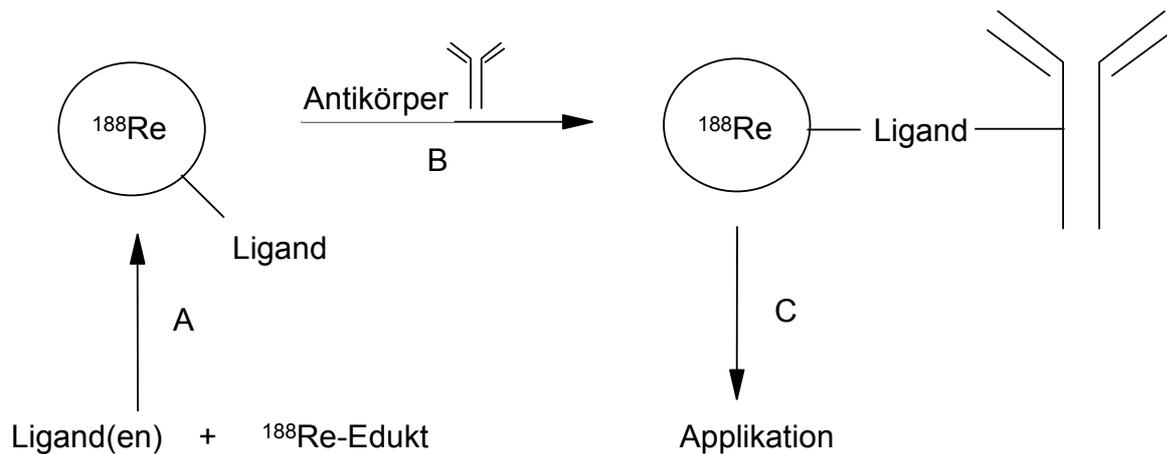
Abbildung 1.2: Strukturvorschlag von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2)_2]^-$.

Auf dem Weg zur klinischen Anwendung sind die Rhenium(v)-diphosphonat-Komplexe, die palliativ bei Knochenmetastasen eingesetzt werden.^[7]

Die medizinische Forschung hat sich bisher kaum mit der Wechselwirkung von Rhenium und Kohlenhydraten und deren möglichen Verbindungen beschäftigt. Kohlenhydrate und deren Derivate sind dafür bekannt, mannigfaltige biologische Funktionen auszufüllen. Die Bioverfügbarkeit dieser Moleküle macht sie für einen Einsatz als Liganden in der Nuklearmedizin interessant.

Die erste Kopplung von radioaktivem Rhenium mit einem Kohlenhydratderivat gelangen *Kramer et al.*^[17] Die dort geschilderte Methode des *Prelabeling* findet ihre Anwendung in der Radioimmuntherapie (RIT). Diese Therapie bestimmt das Forschungsinteresse der nuklearmedizinischen Abteilung des Klinikums Großhadern der LMU München, welche sich mit folgendem Forschungsvorhaben auseinandersetzen.

Maligne Gliome (Glioblastome) sind ein Krankheitsbild, für das es bisher keine Heilungschancen gibt. Das Vorhandensein kleinster Tumorreste stellt das Hauptproblem dar, da sie sich weder intraoperativ erkennen lassen noch strahlentherapeutisch ohne weiteres zugänglich sind. Eine Therapie, die in der Lage wäre, tumorizide Substanzen an den Ort des Tumorrestes zu bringen, würde einen wesentlichen Erfolg in der Behandlung dieser Tumore darstellen.^[18] Bei der RIT werden radioaktiv markierte Antikörper appliziert, welche gegen Antigene von Tumorzellen gerichtet sind. Ein geeignetes Zielantigen stellt das hochmolekulare Glycoprotein Tenascin dar^[19], ein Protein der Extrazellulär-Matrix, das bei Zellteilung und -migration beteiligt ist und nur von Gliomzellen, aber nicht von gesundem Hirngewebe, exprimiert wird.



Schema 1.1: Die Methodik des *Prelabeling*. Der Ligand wird hier auch als *Linker* bzw. *Spacer* verwendet.

Das Radionuklid ^{188}Re , welches durch den Zerfall von ^{188}W in einem Generator gewonnen wird,^[7] soll dabei bevorzugt verwendet werden, da zum einen die Halbwertszeit nur 17 Stunden beträgt und zum anderen die mittlere β^- -Energie mit 0.76 MeV recht hoch ist. Dadurch ergibt sich eine hohe therapeutische Dosisleistung und eine hohe mittlere Reichweite im Gewebe. Weiterhin eignet sich die begleitende γ -Energie von 155 keV für eine Bildgebung. Dabei kann mit einer Gamma-Kamera die Verteilung der Radioaktivität in einem Organismus detektiert werden.

Das ^{188}Re -Nuklid soll nun bei Schritt A (Schema 1.1) in einer leicht zugänglichen Oxidationsstufe (z.B. V) mit einem oder mehreren Liganden stabilisiert werden. Dieser radioaktive Komplex wird bei Schritt B mit dem Tenascin-Antikörper gekoppelt (*Prelabeling*). Im darauf folgenden Schritt C kann dieser Radioimmunkomplex nach erfolgter Operation in die Tumorzelle appliziert werden. Bei diesem lokalen *tumor targeting* reichert sich das radioaktive Isotop gezielt an verbliebenen Tumorresten an, und es können hohe Ortsdosisleistungen erzielt werden.

Als Komplexbildner in solchen Verbindungen wurde bisher vor allem Mercaptoacetyltriglycin (MAG₃) verwendet^[20], jedoch waren die Ausbeuten bei der Kopplung an den Antikörper bisher eher unbefriedigend.

Ein neuer Ansatz ist die Verwendung von Kohlenhydraten und deren Derivaten als Ligand für Rhenium und als *Linker* zwischen Rhenium und dem Antikörper. Durch die Inkorporation dieser Naturstoffe in das radioaktive Agens wird dessen Akzeptanz und Metabolisierung im Körper unterstützt.

Auch sind Informationen zu den Rhenium-Kohlenhydrat-Wechselwirkungen hinsichtlich einer selektiven Bindung von Rhenium an Antikörper von Interesse. Antikörper besitzen Oligosaccharidketten als mögliche Kopplungsstellen und sind spezifisch auf Glycoproteine (Antigene) wie z.B. Tenascin, die sich bei Tumorwachstum anreichern.

Das biologische Verhalten von Rhenium zeigt seine Relevanz beim Einsatz *in vivo*. Die thermodynamisch stabilste Form des Rheniums unter aeroben biologischen Bedingungen ist das Perrhenat, welches über die Nieren ausgeschieden wird.^[7] Vermutlich sind die starken Wechselwirkungen zwischen Perrhenat und Carboxylat-Liganden für die Exkretionseigenschaften verantwortlich. Auch besitzt Rhenium in Form von Natriumperrhenat eine sehr geringe Toxizität.

Der große Vorteil der RIT gegenüber klassischen Tumorbehandlungsmethoden wie der Einsatz von externer Radioaktivität ist, dass die Radioaktivität von β -emittierenden Verbindungen *in situ* zu den Tumorgebieten gebracht werden kann.

1.3 Zielsetzung dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Koordination von Kohlenhydraten an Rhenium in hohen Oxidationsstufen zu untersuchen, die strukturelle Aufklärung dieser Komplexe und die Entdeckung von Gesetzmäßigkeiten der Komplexierung. Dabei sollen verlässliche Methoden zur Synthese oxidations- und hydrolysestabiler Rhenium-Kohlenhydrat-Komplexe entwickelt werden. Es ist wichtig, dass die Synthesemethoden wenig aufwendig sind, um eine schnelle Reproduzierbarkeit der Verbindungen mit radioaktivem Rhenium zu gewährleisten. Dies soll ihren Einsatz in der Nuklearmedizin ermöglichen.

2 Ergebnisse

Im ersten Teil wird auf Rhenium-Kohlenhydrat-Komplexe in den Oxidationsstufen IV, V und VI ohne Verwendung von Hilfsliganden eingegangen. Bei den Komplezierungen wurde also versucht, eine bestimmte Rhenium-Oxidationsstufe mit sauerstoffdonierenden Liganden zu stabilisieren. Da es bisher kaum Vorkenntnisse auf diesem Gebiet gibt, wurde mit dem Einsatz nur einer Ligandensorte die ersten Erkenntnisse über die Wechselwirkungen von Rhenium und Kohlenhydraten gesammelt. Allerdings gelang es trotz vieler Versuche nicht eine Reaktion zu finden, mit der stabile Rhenium-Kohlenhydrat-Komplexe isoliert werden können. Daher wurden im nächsten Schritt Hilfsliganden eingesetzt, um die Stabilität der Rhenium-Kohlenhydrat-Verbindungen zu erhöhen.

Im zweiten Teil der Arbeit werden diese heteroleptischen Rhenium(V)-Komplexe untersucht. Dabei werden zu den Kohlenhydrat-Liganden zusätzlich Hilfsliganden wie en, phen, tpb und dien eingesetzt.

Die Beschreibung der erhaltenen Verbindungen erfolgt in erster Linie mit der Kristallstrukturanalyse und NMR-Untersuchungen. Darüber hinaus wird das Verhalten in Lösung näher untersucht.

2.1 Re^{IV} -, Re^{V} - und Re^{VI} -Kohlenhydrat-Komplexe ohne Hilfsligand

Rhenium(IV) ist gemäß der Redoxpotentiale der stabilste Oxidationszustand der Oxidationsstufen IV, V und VI des Metalls. Im Vergleich mit dem Gruppenhomologen Mangan ($E^\circ(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2/\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4^-) = 1.69 \text{ V}$)^[21] ist die Oxidationsstufe IV um einiges oxidationsempfindlicher ($E^\circ(\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_2/\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4^-) = 0.51 \text{ V}$).

Rhenium(V) ist noch leichter oxidierbar; so neigt z.B. $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$ besonders in Wasser zur Disproportionierung.^[54] Dabei entstehen $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ und in Form eines dunkelbraunen Niederschlages $\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_2$. Demgegenüber steht eine Vielzahl von Rhenium(V)-Verbindungen, die mit geeigneten Liganden stabilisiert werden konnten.

Das paramagnetische Rhenium(VI) ist noch instabiler gegenüber Wasser und Sauerstoff. Deshalb wurde bisher eine nur geringe Anzahl an Rhenium(VI)-Verbindungen in der Literatur beschrieben.

2.1.1 Rhenium(IV)-Verbindungen

Das Edukt Kaliumhexachlororhenat(IV) ist in Wasser löslich und bei neutralem oder saurem pH in Lösung stabil; es erscheint deshalb als gute Ausgangssubstanz für eine Rhenium-Kohlenhydrat-Chemie im wässrigen Medium. Ausgehend von diesem Edukt wurde schon ein Tetraphenylphosphonium-tris(catecholato)rhenat(IV)^[9f] synthetisiert; die Analytik beschränkte sich allerdings auf eine CHP-Analyse. Ein Nachteil des Eduktes ist seine Hydrolyseneigung bei Temperaturerhöhung oder Basenzugabe zu schwerlöslichem $\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_2$ ^[22].

Die Zugabe eines Überschusses an Polyol oder einer Hydroxycarbonsäure zu einer wässrigen Eduktlösung bewirkt keine Komplexierung und beim Zutropfen wässrig alkalischer Lösungen entsteht Rheniumdioxid. Nur bei Zugabe von D-Mannitol im schwach basischen entsteht eine tiefrote Lösung. Allerdings kann im ¹³C-NMR-Spektrum kein CIS der Liganden, der eine Koordination anzeigen würde, festgestellt werden. Anders verhält es sich in Methanol. Beim Rühren bei 80 °C unter Rückfluß einer äquimolaren Mischung von Chlororhenat, Anhydroerythritol und Natriumhydroxid entsteht eine dunkelgrüne Lösung. Die Resonanzen im ¹³C-NMR-Spektrum lassen auf eine Koordination des Anhydroerythritols schließen. Die Signale bei $\delta = 92.9$ und 94.2 entsprechen den CH- und die bei 75.1 und 75.5 ppm den CH₂-Kohlenstoffen. Daraus ergibt sich ein CIS von $\Delta\delta = 22.4/21.1$ bzw. $\Delta\delta = 4.6/4.2$, der, wie später noch ausführlich gezeigt wird, charakteristisch für komplexierte Kohlenhydrate ist. Leider konnte der Komplex nicht als Feststoff isoliert werden.

2.1.2 Rhenium(V)-Verbindungen

Zur methanolischen Lösung von $\text{BzNEt}_3[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]$ wurden verschiedene Kohlenhydrate bzw. deren Derivate gegeben. Die entstehenden Lösungen wurden ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht, um die Wechselwirkung zwischen Rhenium(V) und sauerstoffdonierenden Liganden zu untersuchen. Dabei wurde ein Überschuss an Ligand eingesetzt und als Base LiOMe oder NaOH verwendet. Bei Zugabe der Polyole wurde die anfangs grüne Lösung rot (Anhydroerythritol, Ethandiol, D-Mannose, L-Gulon-säure- γ -lacton, 1,2-*cis*-Cyclopentandiol, Methyl- β -D-ribofuranosid), blau (Glycerin, D-Talose, D-Mannitol, Xylitol) oder dunkelgrün (L-Weinsäure, D-Threitol, Methyl- α -D-galacto-

pyranosid, L-Ascorbinsäure). Im ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Lösungen konnte bei Verwendung der Polyole Ethandiol, Glycerin, Methyl- α -D-galactopyranosid, L-Weinsäure, Methyl- β -D-ribofuranosid, D-Mannose, D-Talose oder L-Gulonsäure- γ -lacton durch einen tieffeldverschobenen CIS eine Wechselwirkung von Metall und Ligand nachgewiesen werden. Es wurde jedoch kein Produkt isoliert. Lösungen mit den Liganden Anhydroerythritol, Xylitol, D-Mannitol, 1,3-Propandiol, 1,2-*cis*-Cyclopentandiol, L-Ascorbinsäure und D-Threitol zeigten zwar farbliche Veränderung, aber im ^{13}C -NMR-Spektrum wurde außer den Eduktresonanzen kein Komplexsignal detektiert. Ansätze mit D-Lyxose, D-Xylose und D-Ribose zeichneten sich durch ihre tiefrote Farbe aus. Allerdings konnten auch hier NMR-spektroskopisch keine Rhenium(V)-Kohlenhydrat-Komplexe nachgewiesen werden. Das Zutropfen einer Basenlösung zu diesen Komplexlösungen bewirkte meistens eine Farbvertiefung, jedoch keine signifikante Änderung des ^{13}C -NMR-Spektrums.

Ein weiteres sehr gängiges Rhenium(V)-Edukt ist der grüne Komplex $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$. So dient dieser beispielsweise als Edukt bei der Synthese von Re^{V} - bzw. Re^{VII} -catecholato-Komplexen.^[9e] Allerdings erschwert seine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln eine Umsetzung. Versuche zur Koordination von D-Mannitol in Methanol unter Basenzugabe oder Natriumoxalat waren erfolglos.

Weiterhin wurde versucht, ein $[\text{O}=\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}]^+$ -Fragment mit der Vorstufe $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2\text{py}_2]\text{Cl}^{[23]}$ einzuführen. Auch hier zeigten die NMR-Spektren der basisch methanolischen Edukt-Lösungen, denen Dulcitol, D-Mannitol bzw. α -, β - oder γ -Cyclodextrin zugesetzt wurden, keine Komplexbildung der Polyole.

2.1.2.1 Umsetzung von Oxalsäure mit $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$

Oxalsäure und $\text{BzNEt}_3[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]$ wurde im Verhältnis 2:1 in Aceton gerührt. Nach wenigen Minuten entstand eine tiefgrüne Lösung, in der sich nach einigen Stunden grüne Kristallnadeln von $(\text{BzNEt}_3)_2[(\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3)_2(\text{ox})]$ (**1**) bildeten (Abbildung 2.1).

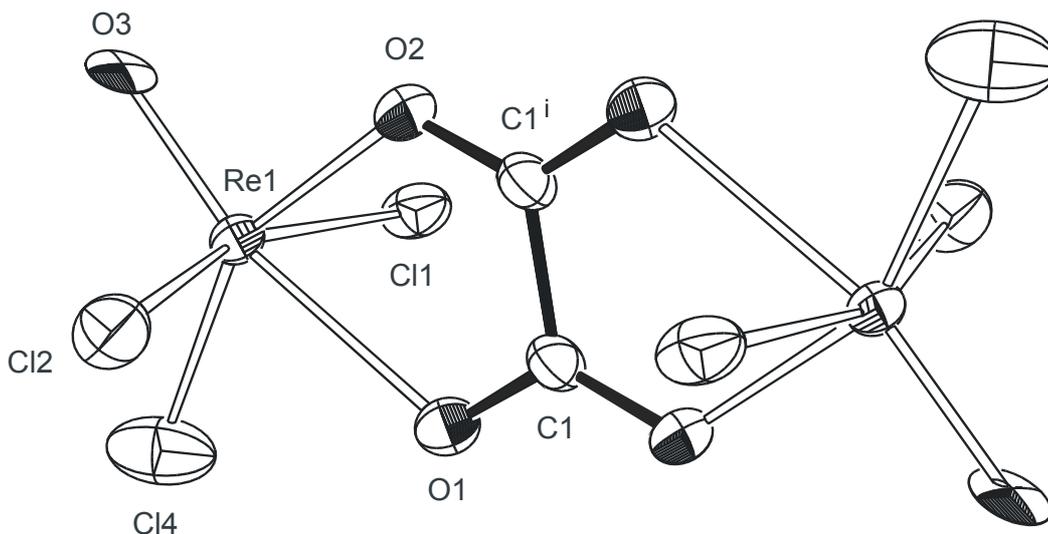


Abbildung 2.1: ORTEP-Darstellung des Anions von **1**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re1–O3 1.74(3), Re1–O2 2.012(8), Re1–O1 2.391(7), Re1–Cl1 2.452(4), Re1–Cl2 2.250(4), Re1–Cl4 2.235(14), O1–C1ⁱ 1.258(12), O2–C1 1.229(12), C1–C1ⁱ 1.50(2), O3–Re1–O2 92.6(7), O3–Re1–Cl4 115.1(8), O2–Re1–Cl4 151.7(4), O3–Re1–Cl2 99.5(11), O2–Re1–Cl2 89.9(2), Cl4–Re1–Cl2 91.3(3), O3–Re1–O1 165.5(8), O2–Re1–O1 73.1(3), Cl4–Re1–O1 79.0(4), Cl2–Re1–O1 82.98(19), O3–Re1–Cl1 98.2(11), O2–Re1–Cl1 85.7(2), Cl4–Re1–Cl1 84.5(3), Cl2–Re1–Cl1 161.93(13), O1–Re1–Cl1 78.97(18), C1–O1–Re1 110.4(7), C1ⁱ–O2–Re1 121.3(7), O2–C1ⁱ–C1 120.4(14), O1–C1–C1ⁱ 114.4(13).

Abstände (Å) und Winkel (°) des nicht abgebildeten, fehlgeordneten Anions mit Re2: Re2–O4 1.92(2), Re2–O1 2.031(7), Re2–Cl1 2.261(4), Re2–Cl3 2.281(9), Re2–O2 2.334(8), Re2–Cl2 2.446(4), O4–Re2–Cl3 84.6(6), O1–Re2–Cl3 163.4(4), O4–Re2–O2 163.4(6), O1–Re2–O2 74.0(3), Cl1–Re2–O2 83.3(2), Cl3–Re2–O2 89.4(3), O1–Re2–Cl2 86.3(2), Cl1–Re2–Cl2 161.20(16), Cl3–Re2–Cl2 89.5(3), O2–Re2–Cl2 78.2(2), C1–O1–Re2 122.0(7), C1ⁱ–O2–Re2 109.2(7).

Symmetrieschlüssel: ⁱ 2–x, –y, –z.

Der oxalat-verbrückte Komplex **1** kristallisierte in der Raumgruppe $P2_1/c$. In der asymmetrischen Einheit der inversionssymmetrischen Verbindung befindet sich ein halbes Molekül, da die Verbindung inversionssymmetrisch ist. Das Oxalat hat ein Chloratom verdrängt und koordiniert *trans* zur Re=O-Doppelbindung. Da es verbrückend bindet, entsteht ein C_i -symmetrischer dinuklearer Komplex mit einem Inversionszentrum auf der Mitte der C–C-Bindung. Bei der Strukturlösung ergeben sich zwei halbbesetzte Rheniumlagen, wobei bei einem fehlgeordneten Molekül O4 nahe bei Cl4 und Cl3 nahe bei O3 liegt. Dieser Teil der Struktur wird wegen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Durch die Komplexbildung bleibt die quadratisch pyramidale Anordnung der Liganden um das Rhenium erhalten (O3–Re1–Cl: 99.5–115.1°).

Der Bindungsabstand zwischen dem Rhenium-Atom und dem Carboxylatsauerstoff ist selbst unter Berücksichtigung seiner *trans*-Stellung zum terminalen Oxoliganden mit

2.39 Å relativ hoch. Ein anderes Beispiel für eine Verbindung mit *trans*-ständiger Carboxylatgruppe ist das $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{S}_2)(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2)]^{[24]}$. Der Bindungsabstand beträgt hier 2.13 Å. Der Grund für die lange Bindung bei **1** mag in der Komplexierung der Carboxylatgruppe an ein weiteres Rhenium liegen. Dadurch wird Elektronendichte abgezogen und die Bindung verlängert sich.

2.1.2.2 Umsetzung von Kojisäure mit $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$

Aus einer methanolischen Lösung von Kojisäure und $\text{BzNET}_3[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]$ im Verhältnis 2:1 entstanden, nach kurzem Rühren bei 80 °C unter Rückfluß, grüne Kristallnadeln von $\text{BzNET}_3[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{KojiH}_{-1})]$ (**2**). Die Qualität des Datensatzes aus röntgendiffraktometrischen Untersuchungen lässt nur auf die Geometrie des Anions schließen (Abbildung 2.2).

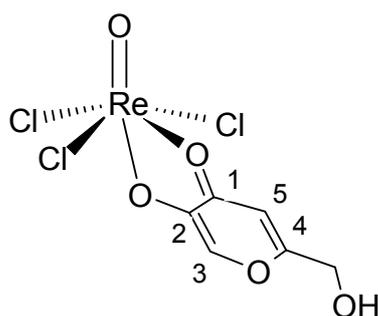


Abbildung 2.2: Das Anion von **2**.

Tabelle 2.1: Verschiebungen der Signale des Kojisäureliganden(1-) im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) einer $[\text{D}_4]$ -methanolischen Lösung von **2**. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand sind als $\Delta\delta$ angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
$[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{KojiH}_{-1})]^-$	δ	175.5	169.1	109.4	146.0	139.7
	$\Delta\delta$	7.6	1.9	-0.2	—	2.6

Das Monoanion der Säure bindet mit der Alkoholatfunktion *trans* zum Oxo-Liganden. Dieser Angriff ist vergleichbar mit dem des Oxalats bei Komplex **1**.

2.1.2.3 Reaktion von Methanol mit $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$

Durch Rühren von $\text{BzNEt}_3[\text{ReOCl}_4]$ in Methanol entstand über Nacht eine dunkle Lösung. Nachdem die Lösung mit Diethylether versetzt wurde, bildeten sich nach einigen Stunden bei 4 °C violette Nadeln von $\text{BzNEt}_3[\{\text{Re}^{\text{V}}(\text{MeO})_2\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-MeO})]$ (**3**) (Abbildung 2.3).

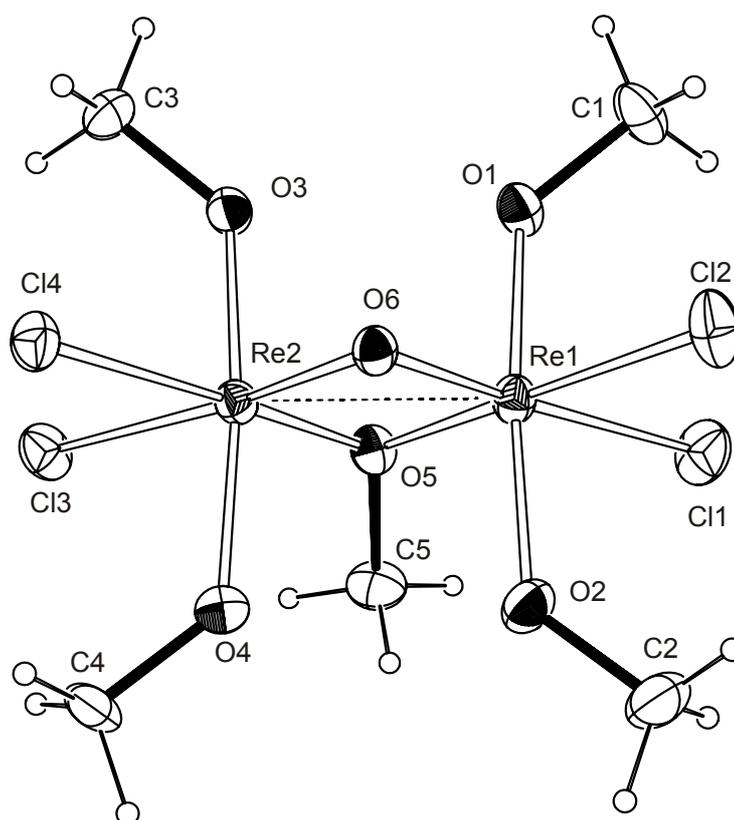


Abbildung 2.3: ORTEP-Darstellung des Anions von **3**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re1–O1 1.881(3), Re1–O2 1.890(4), Re1–O6 1.916(3), Re1–O5 2.066(3), Re1–Cl2 2.3629(12), Re1–Cl1 2.4133(12), Re1–Re2 2.4649(3), O1–C1 1.426(6), O5–C5 1.459(5), O2–C2 1.407(6), O1–Re1–O2 170.92(15), O1–Re1–O6 96.04(14), O2–Re1–O6 93.03(14), O1–Re1–O5 87.21(14), O2–Re1–O5 90.53(14), O6–Re1–O5 102.69(13), O1–Re1–Cl2 89.64(11), O2–Re1–Cl2 91.71(11), O6–Re1–Cl2 83.27(9), O5–Re1–Cl2 173.52(9), O1–Re1–Cl1 85.51(11), O2–Re1–Cl1 85.57(12), O6–Re1–Cl1 171.10(9), O5–Re1–Cl1 86.13(9), Cl2–Re1–Cl1 87.98(4), O1–Re1–Re2 93.20(10), O2–Re1–Re2 92.44(12), O6–Re1–Re2 49.80(8), O5–Re1–Re2 52.90(8), Cl2–Re1–Re2 133.03(3), Cl1–Re1–Re2 138.99(3), C1–O1–Re1 130.6(3), C5–O5–Re1 121.9(3), C2–O2–Re1 130.9(3), Re2–O5–Re1 73.58(9), Re2–O6–Re1 80.20(1).

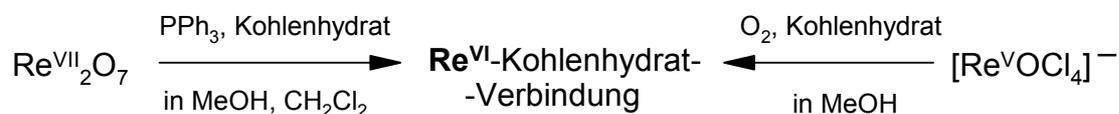
3 kristallisierte in der Raumgruppe $Pna2_1$. Der annähernd C_s -symmetrische dinukleare Komplex bildet eine verzerrte, kantenverknüpfte bioktaedrische Einheit und besitzt eine nichtkristallographische Spiegelebene mit O6, O5 und C5. Die Kantenverknüpfung der Oktaeder mit Re1 und Re2 führt zu einer Annäherung der beiden Rheniumatome von

2.46 Å. Vermutlich bildet sich dabei und eine Metall-Metall-Wechselwirkung aus, welche in der Abbildung durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet ist. In der Literatur wird bei einem solchen Rhenium(V)-Rhenium(V)-Abstand sogar von einer Metall-Metall-Doppelbindung gesprochen^[25,26]. In der Diskussion wird ausführlicher auf diese Wechselwirkung eingegangen.

Das Ergebnis von zahlreichen Ansätzen zur Synthese von Rhenium(V)-Kohlenhydrat-Verbindungen unter Ausschluss eines Hilfsliganden zeigt, dass diese keine ausgeprägte Neigung zur Kristallisation besitzen. Dies korrespondiert mit einer Vielzahl von isomeren Komplexen. Mit der ¹³C-NMR-Spektroskopie kann meistens kein diskreter Komplex charakterisiert werden. Allenfalls können Isomerengemische nachgewiesen werden. Es können also mit dieser Methode kaum Aussagen über die Art der Koordination der Kohlenhydrate an Rhenium(V) gemacht werden.

2.1.3 Rhenium(VI)-Verbindungen

Rhenium(VI) ist die instabilste der hohen Oxidationsstufen des Rheniums. Deswegen sind Rhenium(VI)-Verbindungen nicht relevant für die Nuklearmedizin. Aus dem Blickwinkel der Grundlagenforschung allerdings ist die Untersuchung der Wechselwirkungen von Rhenium(VI) mit Kohlenhydraten von großem Interesse. Denn bis jetzt wurden noch keine Rhenium(VI)-Kohlenhydrat-Komplexe veröffentlicht und, wie bereits erwähnt, gibt es kaum Verbindungen mit Liganden, die eine Diolato-Einheit besitzen.



Schema 2.1: Wege zur Synthese von Re^{VI}-Kohlenhydrat-Verbindungen ausgehend von Re(V) bzw. Re(VII).

Rhenium(VI) besitzt eine hohe Oxophilie. Die Oxidationsstufe VI bewirkt eine höhere Lewis-Acidität des Rheniums als es bei Rhenium(V) der Fall ist. Sauerstoffdonoren sind typische harte Lewis-Basen. Die „Härte“ des Metallzentrums ist der Grund für das Bestreben der Kohlenhydrate, an Rhenium(VI) zu binden.

Da die Acidität des Rhenium(VI) sehr groß ist, muss bei den Versuchen keine externe Base zugegeben werden.

Re^{VI}-Kohlenhydrat-Verbindungen, deren Lösungen tiefrot sind, lassen sich auf zwei verschiedenen Wegen synthetisieren (Schema 2.1).

2.1.3.1 Rhenium(VI)-Verbindungen durch Reduktion

Bei der Reduktion von Rhenium(VII)-oxid in einem Dichlormethan/Methanol-Gemisch durch Triphenylphosphan in Anwesenheit eines Zuckeralkohols entstanden dunkelrote Lösungen. Unter Einsatz von Anhydroerythritol bildeten sich bei Überschichtung der Reaktionslösung mit Pentan oder bei langsamer Eindiffusion von Diethylether orange Kristalle von $[\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{AnErytH}_2)\}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-MeOH})]$ (**4**).

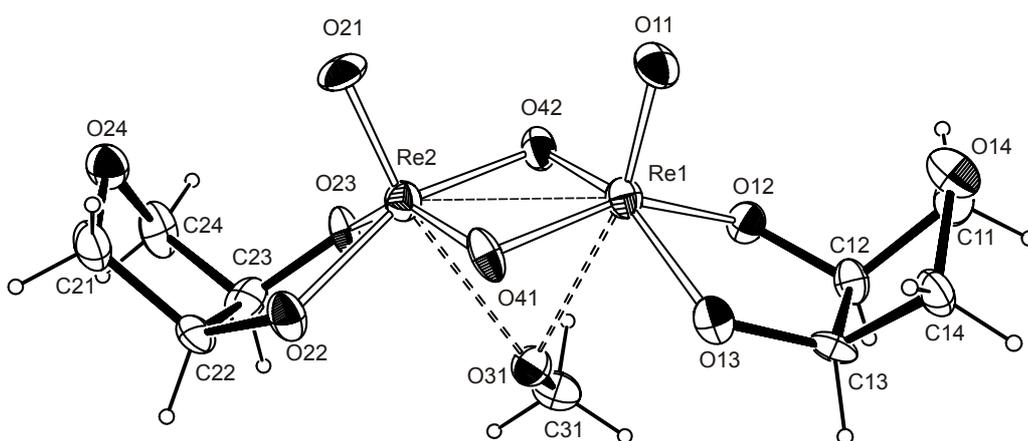


Abbildung 2.4: ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes **4**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Wasserstoffatom an O31 wurde nicht gefunden. Abstände (Å) und Winkel (°): Re1–O11 1.678(12), Re1–O12 1.886(13), Re1–O13 1.918(12), Re1–O42 1.919(11), Re1–O41 1.955(12), Re1–O31 2.457(12), Re1–Re2 2.5396(9), Re2–O21 1.663(13), Re2–O22 1.899(11), Re2–O23 1.900(13), Re2–O41 1.922(12), Re2–O42 1.931(10), Re2–O31 2.464(13), O11–Re1–O12 104.0(8), O11–Re1–O13 106.5(6), O12–Re1–O13 80.3(6), O11–Re1–O42 102.2(6), O12–Re1–O42 85.8(5), O13–Re1–O42 150.3(6), O11–Re1–O41 101.4(7), O12–Re1–O41 153.1(7), O13–Re1–O41 84.1(5), O42–Re1–O41 97.5(5), O11–Re1–O31 167.1(6), O12–Re1–O31 86.3(5), O13–Re1–O31 82.7(5), O42–Re1–O31 70.2(5), O41–Re1–O31 70.1(6), Re1–O31–Re2 62.1(3), Re1–O42–Re2 82.5(4), Re2–O41–Re1 81.8(5), O41–Re2–O42 98.2(5). Torsionswinkel (°): O12–C12–C13–O13: –18.0(2), O23–C23–C22–O22: –1.7(2).



Schema 2.2: Synthese von **4**.

Die Kristalle (Raumgruppe $Pna2_1$) sind an Luft instabil. Die Anwesenheit von Wasser in der Synthese (Schema 2.2) zeugt für eine relative hydrolytische Stabilität von **4**. Werden die Kristalle allerdings in Wasser gelöst oder zu lange ohne Schutzgas gelagert, hydrolysiert die Verbindung.

Die Strukturlösung zeigt, dass die verbrückenden Oxo- und Methoxo-Liganden die gemeinsamen Ecken zweier flächenverknüpfter Oktaeder bilden. Dadurch kommen sich die Rheniumatome auf 2.54 Å nahe. Diese Wechselwirkung wird in der Diskussion ausführlicher beschrieben.

Der große Abstand O31–Re (2.46 Å) deutet darauf hin, dass das Methanol, bei dem der Alkohol-Wasserstoff in der Strukturlösung nicht gefunden werden konnte, nicht deprotoniert ist (Re^{VI}–OMe: 1.87 Å (**5**)). Das Methanol komplettiert die apicale Position beider Oktaeder.

Tabelle 2.2: Verschiebungen der Signale des Oxolandiolato(2-)-Liganden im ¹³C-NMR-Spektrum (δ) einer [D₃]-nitromethanischen Lösung von **4**. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand sind als $\Delta\delta$ in angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atomen sind fett dargestellt.

		CH ₂	CH
$(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-MeOH})[\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{AnErytH-}_2)]_2$	δ	76.4/76.4/76.5	93.7/94.4/94.5
	$\Delta\delta$	5.1/5.2	23.6–22.8

Obwohl bekannt ist, dass paramagnetische Metallionen die Auflösung von NMR-Spektren erheblich verschlechtern, beeinflusst bei diesem Beispiel das d¹-Metallzentrum die Spektren nicht (vergleiche dazu die Diskussion). Es zeigt sich auch im ¹³C-NMR-Spektrum, dass der dinukleare Komplex in Lösung nicht symmetrisch gebaut ist. Nach Betrachtung der Röntgenstruktur werden für die Methin- und Methylen-Kohlenstoffe jeweils vier Resonanzen erwartet. Da der CIS sich jedoch innerhalb dieser Kohlenstoffgruppen kaum unterscheidet, können keine diskreten Signale erhalten werden.

Mit D-Lyxose als Kohlenhydratkomponente entstanden nach zwei Monaten bei 4 °C aus der Reaktionslösung orange Kristalle von [$\{(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{MeO})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Lyxf}2,3\text{H-}_2)\}\}_2\{(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Lyxf}2,3\text{H-}_2)\}_2\}$] (**5**). Die an Luft instabilen Kristalle kristallisierten

in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Strukturlösung (Abbildung 2.5) zeigt einen tetranuklearen Komplex mit nichtkristallographischer C_2 -Achse durch O37, bei dem die Rheniumatome über Sauerstoffbrücken im Stil eckenverknüpfter Oktaeder verbunden sind. Die an O1 methylierte D-Lyxose koordiniert an jedes Rheniumatom in der α -Furanose-Form. Infolge einer Fischer-Glykosid-Synthese^[27] wird D-Lyxose durch Methanol an O1 methyliert. Damit wird die α -Furanose-Ringstruktur fixiert. Die so stabilisierte Furanose-Form ermöglicht eine *faciale* Komplexierung des Liganden über O2, O3 und O5, wobei O5 nicht deprotoniert ist. Der große Re1–O15-Abstand mit 2.37 Å weist auf ein Proton am axial komplexierenden Sauerstoff hin.

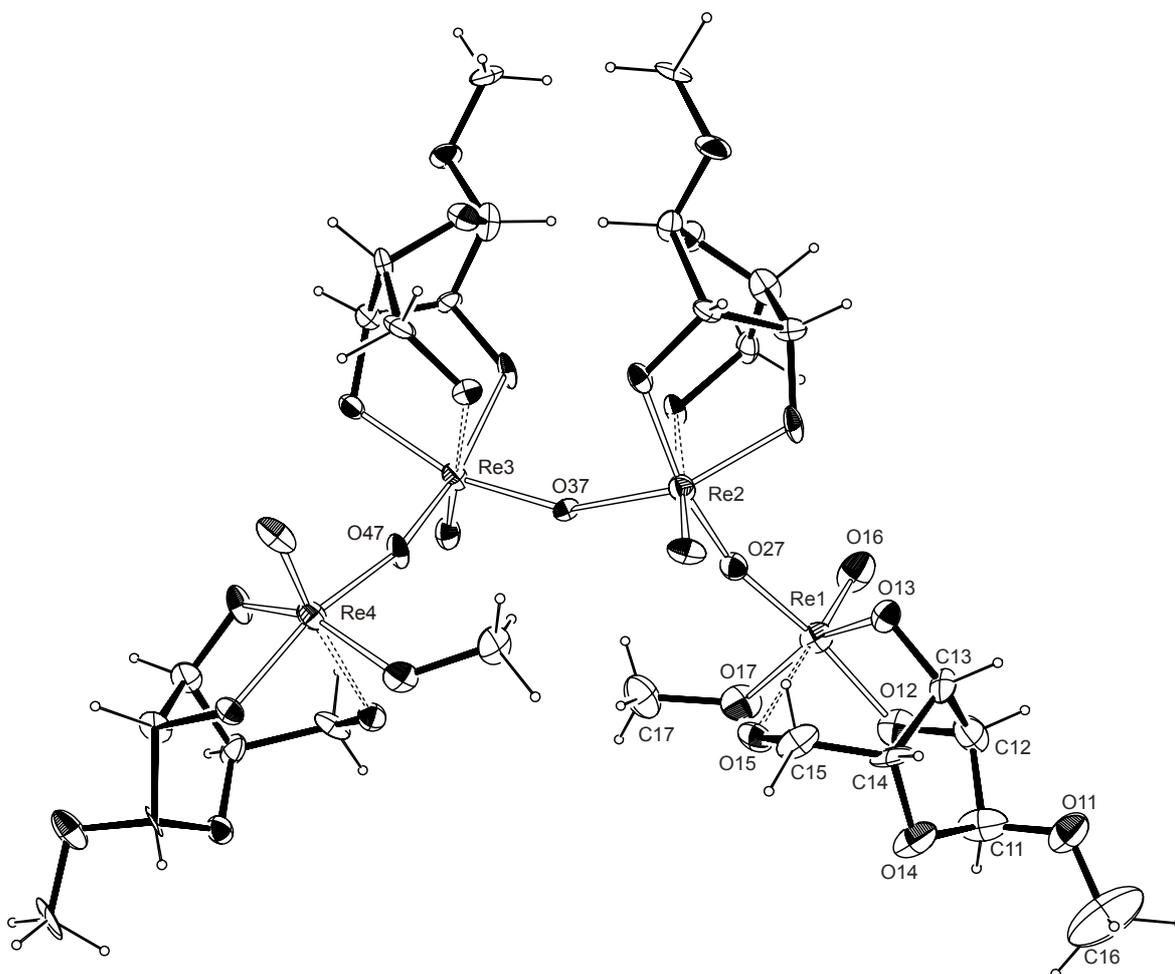


Abbildung 2.5: ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes von **5**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Wasserstoff an O15 konnte nicht gefunden werden. Abstände (Å) und Winkel (°): Re1–O16 1.713(19), Re1–O27 1.843(17), Re1–O17 1.870(18), Re1–O12 1.89(2), Re1–O13 1.938(17), Re1–O15 2.370(15), O16–Re1–O27 100.3(9), O16–Re1–O17 100.6(11), O27–Re1–O17 97.0(8), O16–Re1–O12 98.9(10), O27–Re1–O12 159.0(8), O17–Re1–O12 87.9(9), O16–Re1–O13 106.4(10), O27–Re1–O13 85.7(7), O17–Re1–O13 151.9(8), O12–Re1–O13 80.7(8), O16–Re1–O15 176.8(10), O27–Re1–O15 80.7(7), O17–Re1–O15 76.2(8), O12–Re1–O15 80.7(8), O13–Re1–O15 76.7(7), Re1–O27–Re2 158.1(9). Torsionswinkel (°): O13–C13–C12–O12: –35(3).

Bemerkenswert ist das Vorkommen der methylierten α -Lyxofuranose. *J. Lehmann*^[28] erwähnt die Umsetzung von D-Lyxose in MeOH/HCl zu 1% α -Methylfuranosid und 99% Methylpyranosid. Die ungünstige Wechselwirkung der *cis*-ständigen OH-Gruppen der Furanosid-Form wird augenscheinlich von der Bildungsenergie von **5** überkompensiert.

Die Koordinationssphäre um die vier Rheniumatome ähnelt sich sehr. An Re1 und Re4 koordiniert ein Methoxo-Ligand und an Re2 und Re3 sind jeweils zwei verbrückende Oxo-Liganden gebunden. Da sich die Abstände der Rhenium-Sauerstoff-Atome und die Winkel am Rhenium kaum unterscheiden werden in Abbildung 2.5 exemplarisch nur die Abstände und Winkel um Re1 aufgeführt.

Die Dreizähigkeit des Liganden führt zu einem Chelat-Sechs- und -Fünfring. Die NMR-Spektren von Komplex **5** zeigten keine zuordenbaren Signale.

Unter Verwendung anderer Kohlenhydrat-Liganden wie Erythritol, D-Threitol, D-Arabit, Xylitol und D-Ribose entstanden ebenfalls die charakteristisch tiefroten Lösungen, welche im selben sichtbaren Bereich $\lambda_{\max} = 455\text{--}457$ wie die Rhenium(VI)-Verbindungen **4** mit 453 und **5** mit 457 nm absorbieren. Trotz zahlreicher Kristallisationsansätze konnten aus den Lösungen keine Einkristalle erhalten werden.

2.1.3.2 Rhenium(VI)-Verbindungen durch Oxidation

Ein anderer Weg, um den Rhenium(VI)-Oxidationszustand zu erreichen, ist die Oxidation eines Rhenium(V)-Eduktes. Nachdem einige Stunden Sauerstoff in eine methanolische Lösung von Oxotetrachlororhenat(V) und offenkettigen Zuckeralkoholen eingeleitet worden war, entstanden rötliche Lösungen. Beim Ansatz mit Anhydroerythritol bildeten sich in der Reaktionslösung bei 4 °C nach einer Woche rötliche Kristalle von $[(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{OCl}(\text{AnErytH}_2) \cdot \text{MeOH}\}_2]$ (**6**), welche sich an Luft als instabil erweisen.

Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und wird bestimmt durch das Inversionszentrum O5. Zwei oktaedrische Einheiten sind über O5 eckenverknüpft. In der Strukturabbildung ist eine Rheniumeinheit symmetriegenert (Abbildung 2.6). Der Chelat-Fünfring ist im Rahmen der Standardabweichung planar mit einem O2–C2–C3–O3-Torsionswinkel von $-0.2(6)$. Wie auch bei der Rhenium(VI)-Verbindung **5** konnten in NMR-Untersuchungen keine diskreten Resonanzen dem Komplex zugeordnet werden.

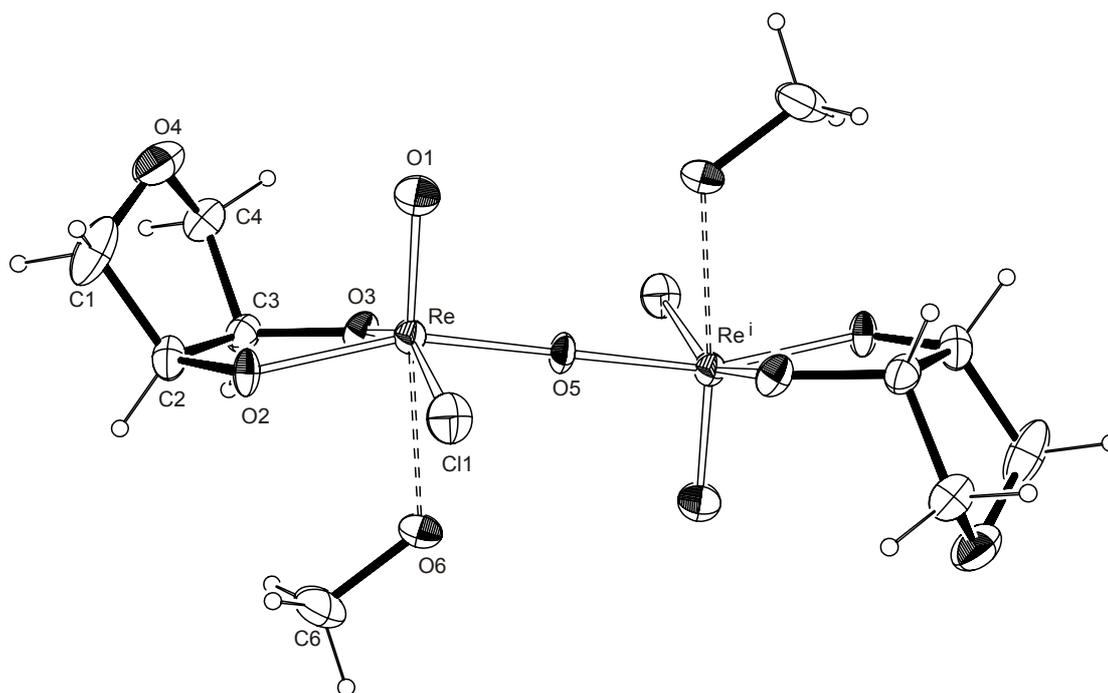
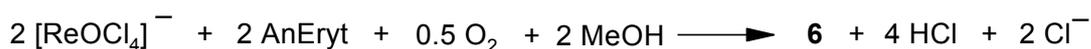


Abbildung 2.6: ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes **6**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Wasserstoff an O6 konnte nicht gefunden werden. Abstände (Å) und Winkel (°): Re–O1 1.661(4), Re–O5 1.8529(19), Re–O3 1.889(4), Re–O2 1.889(3), Re–O6 2.285(4), Re–Cl1 2.3612(15), O4–Re–O5 98.71(15), O4–Re–O3 105.94(19), O5–Re–O3 89.00(11), O4–Re–O2 102.16(19), O5–Re–O2 158.64(11), O3–Re–O2 80.99(16), O4–Re–O6 171.51(17), O5–Re–O6 77.59(10), O3–Re–O6 81.78(14), O2–Re–O6 82.31(15), O4–Re–Cl1 94.09(16), O5–Re–Cl1 95.00(4), O3–Re–Cl1 158.76(12), O2–Re–Cl1 88.04(12), O6–Re–Cl1 78.75(10), O1–Re–O5 98.71(15), O1–Re–O3 105.93(19), O1–Re–O2 102.16(19), O1–Re–O6 171.52(17), O1–Re–Cl1 94.10(16), Re–O5–Reⁱ 180.00(10). Torsionswinkel (°): O2–C2–C3–O3: –0.2(6). Symmetrieschlüssel: ⁱ –x, –y, –z.



Schema 2.3: Synthese von **6**.

Erstaunlicherweise konnte dieselbe zweikernige Verbindung auch isoliert werden, indem $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$ und wasserhaltiges Anhydroerythritol in Methanol umgesetzt wurde. Bei 4 °C kristallisierte die Verbindung **6** aus. Die bekannte und übliche hydrolytische Disproportionierung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$ -Verbindungen zu $\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_2$ und $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ findet nicht statt.

Nach dem Vorbild dieser Reaktion wurden auch die Liganden D-Threitol, D-Arabitrol, Xylitol und D-Lyxose eingesetzt. Bei allen Ansätzen entstanden wieder tiefrote Lösungen mit Absorptionen in einem Wellenlängenbereich zwischen $\lambda_{\text{max}} = 455\text{--}461 \text{ nm}$ (**6**: 452 nm). Bei diesen Ansätzen konnten leider keine Einkristalle zur Strukturanalyse erhalten werden.

2.2 Rhenium(v)-Komplexe mit Hilfsliganden

Das größte Problem bei der Isolierung von Kohlenhydrat-Verbindungen mit Rhenium in den Oxidationsstufen IV, V und VI ist das Entstehen von mehreren Produktisomeren. Weitere Hindernisse sind die geringe Kristallisationsneigung und die Instabilität mancher Verbindungen. Die Analytik dieser Verbindungen zeigt eindeutig, dass sich Kohlenhydrate in der Koordinationssphäre des Rheniums befinden. Um die Isomerenbildung einzuschränken und die Stabilität der Rhenium-Kohlenhydrat-Verbindungen zu erhöhen, werden die organischen Stickstoff-Liganden en, phen, tpb und dien eingesetzt. Diese Hilfsliganden bilden stabilere Bindungen zu Rhenium(V) aus als Kohlenhydrate. Sie verdrängen deshalb die sauerstoffdonierenden Liganden teilweise aus der Koordinationssphäre von Rhenium(V). Die Affinität der basischen Stickstoff-Liganden zu Rhenium(V) ist jedoch nicht so stark, dass sie alle Kohlenhydrat-Liganden verdrängen würden. Als Resultat entstehen Komplexe mit einem sauerstoff- und einem stickstoffdonierenden Liganden, die an den $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}]^{3+}$ -Kern koordinieren.

Bei diesen Umsetzungen wird sich auf die Oxidationsstufe V des Rheniums beschränkt, da sie von Rhenium(VII) ausgehend leicht zugänglich ist. Dies ist im Hinblick auf eine Anwendung in der Nuklearmedizin von Relevanz, da dort bei der Synthese von Radiopharmazeutika immer von siebenwertigen Radionukliden des Rheniums ausgegangen werden muss. Ein weiterer Grund ist das Vorliegen einer Vielzahl von bekannten Rhenium(V)-Edukten.

Der $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}]^{3+}$ -Kern ist bei den folgenden Verbindungen das bestimmende Strukturfragment. Rhenium(V) ist ein relativ kleines Ion mit hoher Ladungsdichte und daher nach dem HSAB-Prinzip eine harte Säure. Zusammen mit dem O^{2-} -Ion, das einer harten Base entspricht, bildet es ein Ion mit hoher Stabilität.

2.2.1 Oxobis{dichloroethylendiamin-oxorhenat(v)}

Anfangs wurde die Darstellung einer Substanz mit einem $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{en})]$ -Fragment angestrebt. Motiviert wurde die Synthese eines solchen Eduktes durch die von *Kunte* erfolgreich durchgeführte Koordination von Kohlenhydraten an $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{en})]$.^[29]

Beard et al.^[23] und *Chakravorti et al.*^[30] beschrieben bereits vor 30 Jahren die Synthese der Verbindung $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})(\text{en})\text{Cl}_2]$. Dabei wurde $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ mit einem Überschuss en ^[31] zu $[(\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{en})_2)]\text{Cl}$ umgesetzt, welches anschließend in 2 M HCl zur gewünschten Chloro-Verbindung reagierte. Bei Nacharbeiten der Synthese entstehen die in der Literatur erwähnten grünen Kristalle. Die bei tiefer Temperatur durchgeführte Kristallstrukturanalyse der Verbindung $[(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{en})\}_2]$ (7) zeigt allerdings keine terminale OH-Gruppe, sondern das entsprechende Anhydrid. Das in Abbildung 2.7 dargestellte Molekül besitzt eine kristallographische Inversionssymmetrie. Die Struktur, bei der zwei verzerrte Oktaeder eckenverknüpft sind, wurde in der Raumgruppe $P2_1/n$ gelöst. Das Molekül ist um die Achse $\text{O}=\text{Re}^{\text{V}}-\text{O}-\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ aufgebaut, welche signifikant von einer linearen Verknüpfung abweicht ($\text{O}=\text{Re}^{\text{V}}-\text{O}$: 171.6°). Die Chlor- und Stickstoffatome befinden sich an den Ecken der äquatorialen Ebenen und sind hinsichtlich des verbrückenden Sauerstoffatoms in *cis*-Position. Die Blickrichtung entlang der Re-Re-Achse zeigt, dass die Chloratome einer $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2\text{N}_2]$ -Einheit beinahe ekliptisch über den Stickstoff-Atomen des anderen Teils liegen (Torsionswinkel $\text{Cl}-\text{Re}-\text{Re}-\text{S}$: 4.0° , 6.3°). Ähnliche Komplexe mit dem $[(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2\}_2]$ -Fragment wurden bereits intensiv studiert.^[32]

Das Edukt ist in organischen Lösungsmitteln kaum löslich. In Wasser entstanden bei seiner Umsetzung mit einem Überschuss an Anhydroerythritol mit oder ohne der Base Triethylamin dunkle Lösungen, aus denen es nicht gelang, Kristalle zu züchten; des weiteren konnten die Lösungen auch nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

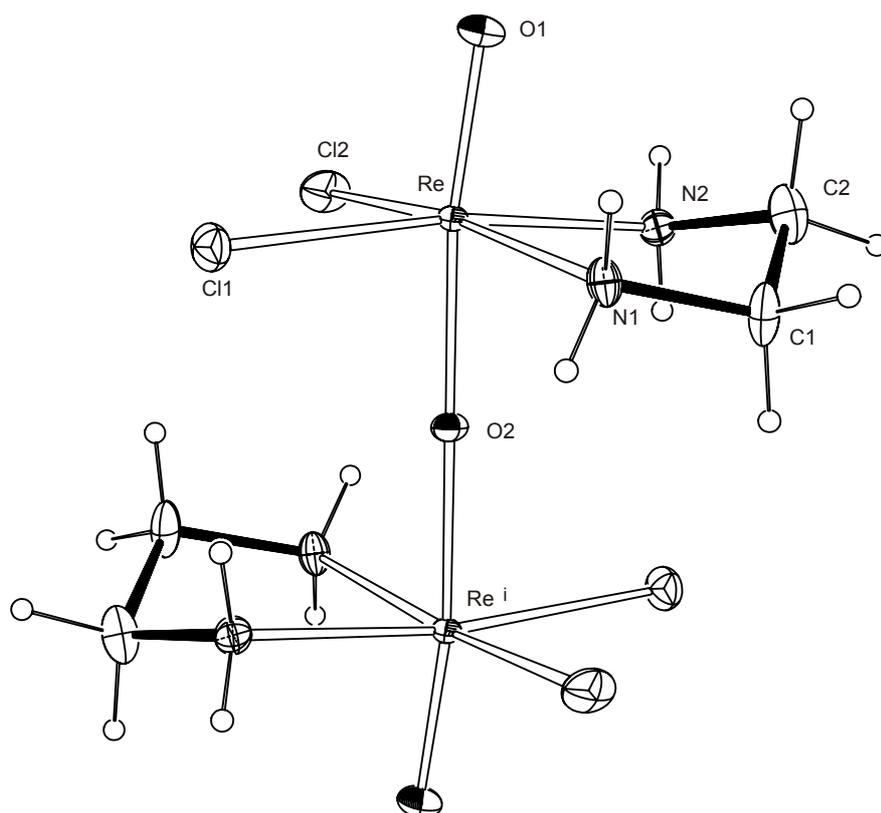


Abbildung 2.7: ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes **7**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re–O1 1.698(5), Re–O2 1.9081(3), Re–N1 2.129(6), Re–N2 2.155(6), Re–Cl1 2.3909(19), Re–Cl2 2.4122(17), O1–Re–O2 171.65(19), O1–Re–N1 90.1(2), O2–Re–N1 84.63(15), O1–Re–N2 90.1(3), O2–Re–N2 82.58(16), N1–Re–N2 80.3(2), O1–Re–Cl1 98.1(2), O2–Re–Cl1 88.65(4), N1–Re–Cl1 92.73(17), N2–Re–Cl1 169.23(16), O1–Re–Cl2 97.05(19), O2–Re–Cl2 87.66(4), Re–O2–Re 180.0. Torsionswinkel (°): N2–C2–C1–N1: 50.7(8). Symmetrieschlüssel: ⁱ –x, –y, 1–z.

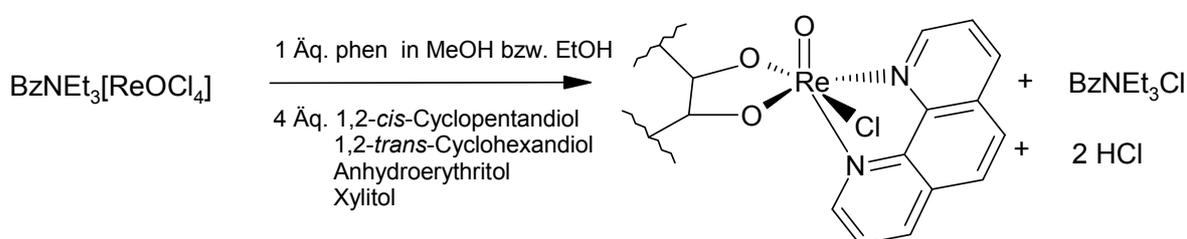
2.2.2 Rhenium(v)-Kohlenhydrat-Verbindungen mit phen

Der Hilfsligand phen ist ein zweizähniger Ligand. Mit seiner Koordination und der einer Diolato-Einheit eines Kohlenhydrates an Rhenium(v) soll das sog. „2 + 2“-Konzept (zwei zweizählige Liganden koordinieren an ein Metall) verwirklicht werden. Der C_{2v} -symmetrische Ligand wird häufig verwendet, da seine starre Struktur (der N–C–N-Torsionswinkel ist immer nahe Null) eine Komplexierung begünstigt.

Er könnte zum einen durch seine Symmetrie und zum anderen durch seine Fähigkeit, sich im Kristallverband übereinander zuschichten, die Kristallisationsneigung der Kohlenhydrat-Verbindungen begünstigen.

2.2.2.1 Komplexe mit dem $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})]^{2+}$ -Fragment

Die Synthesewege der Komplexe mit einem $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})]^{2+}$ -Fragment können wie folgt allgemein beschrieben werden (Schema 2.4). Zu einer alkoholischen Lösung aus $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$ und dem Kohlenhydrat wird phen zugegeben. Bei der Reaktion wird keine Base benötigt. Aus den tiefroten Lösungen entstehen bei 4 °C die im Folgenden beschriebenen kristallinen Verbindungen. Ein ähnlicher Syntheseweg wurde für die Darstellung von Technetium(v)-phen-Verbindungen publiziert.^[33] Nach einer verwandten Vorschrift synthetisierten *Pearlstein et al.* die Verbindung $[\text{ReOCl}(\text{eg})(\text{phen})]$, um deren thermische Umwandlung in den Komplex $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_3\text{Cl}(\text{phen})]$ zu untersuchen.^[8h]



Schema 2.4: Reaktionsschema zur Herstellung der kristallisierten Koordinationsverbindungen von Kohlenhydraten an $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})]^{2+}$.

Ein Problem bei der Synthese der Koordinationsverbindungen von Kohlenhydraten an $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})]^{2+}$ ist das Entstehen des grünen Nebenproduktes $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{phen})(\text{OR})]$ (OR = Alkoholat). Es entsteht vermehrt bei höherer Temperatur; aber auch bei tiefen Temperaturen kann seine Bildung nicht ganz vermieden werden. Eine weitere Konkurrenzreaktion führt zum Nebenprodukt $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{phen})]$. Da es nicht gelingt diese Nebenprodukte vom Zielprodukt abzutrennen, ist es nicht möglich, verlässliche Ausbeuten für die Kohlenhydrat-phen-Verbindungen anzugeben.

Die größere Koordinations-Affinität des zweizähligen phen im Vergleich zu Diolato-Liganden lässt sich auch mit massenspektroskopischen Untersuchungen der heteroleptischen Komplexe belegen. Dabei werden keine $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{diolato})]$ -, wohl aber $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})]$ -Fragmente gefunden.

Durch die Komplexierung von phen an Rhenium(v) (Schema 2.4) geht seine Symmetrie verloren. Dieser Symmetrieverlust kann sehr gut mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden. So sind nach der Reaktion acht Resonanzen des phen-Liganden im ^{13}C -Spektrum zu erkennen.

Ein Beleg für die Komplexierung der Diolato-Einheit ist der hohe CIS der an die komplexierenden Sauerstoffe bindenden Kohlenstoffe im ^{13}C -Spektrum von bis zu 31.4.

Bei der Strukturlösung zeigt sich, dass die Diolato-Liganden in der äquatorialen Ebene und das phen *trans* zum terminalen Oxo-Liganden komplexiert. Ein unsubstituiertes Chloratom vervollständigt den verzerrten Oktaeder.

Die gut getrockneten Verbindungen sind an Luft stabil und in organischen Lösungsmitteln gut löslich. In Wasser hydrolysieren sie allerdings zu $\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_2$, da die Metall-Chlor-Bindung leicht gespalten wird.

Die intensiven Absorptionsbanden der $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ -Doppelbindung des IR-Spektrums ($\nu = 952\text{-}967\text{ cm}^{-1}$) liegen im literaturbekannten Frequenzbereich.

2.2.2.1.1 Umsetzung mit 1,2-*cis*-Cyclopentandiol

Kristalle von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(1,2\text{-}cis\text{-CptdH}_2)]$ (**8**) bildeten sich bei Raumtemperatur aus methanolischen Lösungen von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$ und 1,2-*cis*-Cyclopentandiol. Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe $P2_1/n$. Sie zeigt, dass der Cyclopentandiolato-Ligand in *syn*-Stellung koordiniert (*syn* ist durch die Ausrichtung des Ringes des Liganden zur $[\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}]$ -Gruppe definiert; *anti* würde eine Stellung festlegen, bei der der Ligand um 180° gedreht wäre).

Durch ^1H - und ^{13}C -Spektroskopie sowie 2D-NMR-Techniken gelingt eine relative Zuordnung der Kohlenstoffe und Wasserstoffe des Komplexes (Tabelle 2.3). Die absolute Zuweisung der Resonanzen ist durch NOE-Untersuchungen möglich. Entscheidend ist die räumliche Nähe von H3 und H15 mit 2.7 \AA und die von dem weiter entfernten H2 mit H15 ($\text{H2}\cdots\text{H15}$: 4.0 \AA). Wird nun bei der Frequenz von H15 eingestrahlt, so bewirkt diese eine Resonanzverstärkung des H3 Signals (keine Verstärkung des H2-Signals). Somit können auch die Wasserstoffatome H15 und H6 des symmetrischen phen-Liganden eindeutig ihren Signalen zugeordnet werden.

Auch die Resonanzen des phen-Gerüsts im Komplex und ihr CIS werden in Tabelle 2.3 aufgeführt. Da sie in den folgenden Komplexen nicht entscheidend von den hier vorgestellten abweichen, werden sie im Verlauf nicht weiter erwähnt.

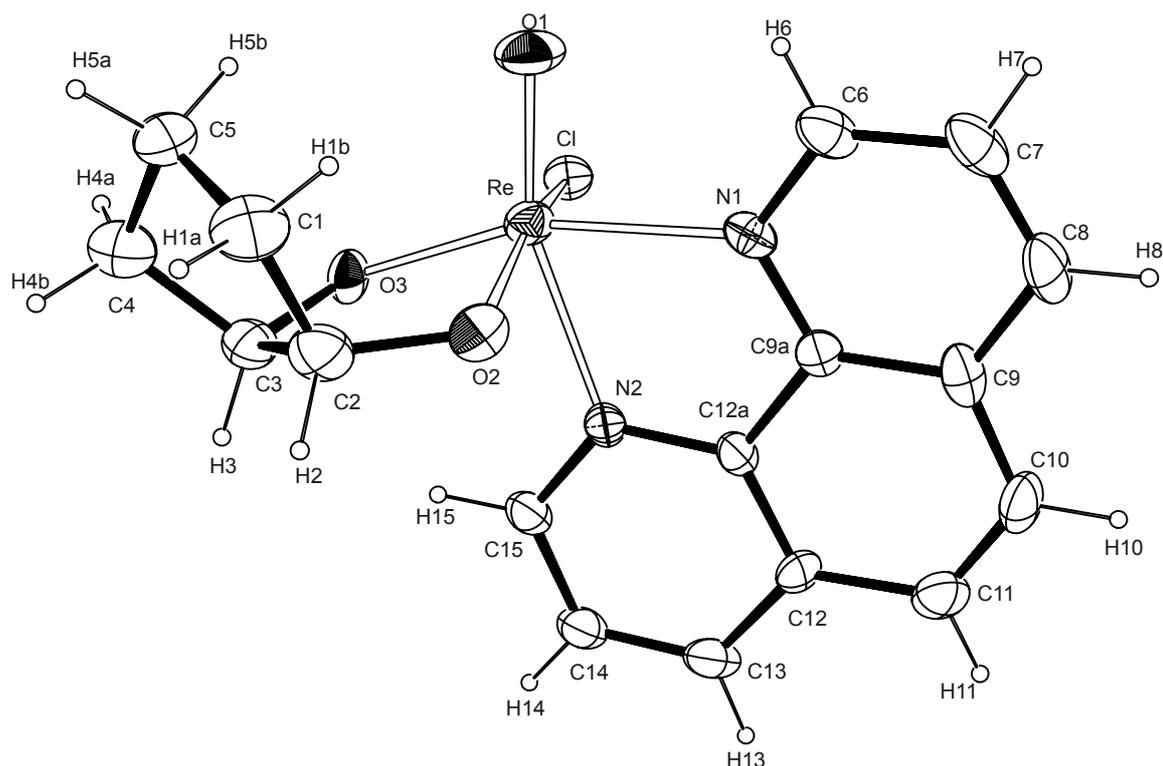


Abbildung 2.8: ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes **8**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re–O1 1.715(7), Re–O3 1.926(7), Re–O2 1.959(7), Re–N1 2.170(9), Re–N2 2.263(9), Re–Cl 2.433(3), O1–Re–O3 110.6(4), O1–Re–O2 104.5(4), O3–Re–O2 82.1(3), O1–Re–N1 88.7(4), O3–Re–N1 160.6(3), O2–Re–N1 91.1(3), O1–Re–N2 160.2(4), O3–Re–N2 88.5(3), O2–Re–N2 82.6(3), N1–Re–N2 72.5(3), O1–Re–Cl 96.1(3), O3–Re–Cl 86.7(2), O2–Re–Cl 158.9(2), N1–Re–Cl 93.7(2), N2–Re–Cl 79.4(2). Torsionswinkel (°): O2–C2–C3–O3: 18.39, N1–C9a–C12a–N1: 1.60.

Tabelle 2.3: Verschiebungen der Signale des phen- und des 1,2-*cis*-Cyclopentandiolato(2-)–Liganden (L1) im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum (δ) einer [D1]-chloroformischen Lösung von **8**. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand sind als $\Delta\delta$ angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atomen und deren H-Atomen sind fett dargestellt. Unter dem $\Delta\delta$ der ^1H -Signale sind die Spinmultiplizität und die 3J -Kopplung in [Hz] angegeben.

		C6	C7	C8	C9/C12	C9a/C12a	C10/C11	C13	C14	C15
[Re ^V OCl (phen)(L1)]	δ	151.0	121.8	141.2	130.5/ 128.1	145.4/ 140.2	128.1/ 126.1	137.3	124.7	147.4
	$\Delta\delta$	0.9	-1.1	5.4	2.0/-0.4	-0.7/-6.0	1.8/-0.3	1.5	-0.3	-2.8
		H6	H7	H8			H10/H11	H13	H14	H15
	δ	9.30	7.93	7.66			8.00/7.83	8.36	7.56	8.91
	$\Delta\delta$	0.3	0.2	-0.7			-0.1/0.1	0.0	-0.1	-0.1
		d, 5.2	dd	d, 7.6			d, 8.8	d, 7.6	dd	d, 4.8

Tabelle 2.3(Fortsetzung):

		C1	C2	C3	C4	C5
[Re ^V OCl(phen)(L1)]	δ	33.2	99.8	103.9	36.9	24.1
	$\Delta\delta$	2.3	25.9	29.9	5.9	4.3
		H1	H2	H3	H4	H5
	δ	2.00/1.86	5.05	5.75	2.30	1.86/1.56
	$\Delta\delta$	0.2	1.1	1.8	0.5	0.1
		m	m	m	m	m

2.2.2.1.2 Umsetzung mit Anhydroerythritol

Kristalle von [Re^VOCl(phen)(AnErytH₋₂)] (**9**) bildeten sich bei Raumtemperatur aus methanolischen Lösungen von [Re^VOCl₄]⁻ und Anhydroerythritol. Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe $P2_1/n$. Wie bei **8** koordiniert der Oxolandiolo-Ligand in *syn*-Stellung. Anders als beim Cyclopentandiolo-Komplex **8** konnten im ¹³C- und ¹H-NMR Spektrum nur relative Zuordnungen für den Oxolandiolo-Komplex **9** getroffen werden (Tabelle 2.4). Im ¹³C-NMR-Spektrum einer bei 80 °C unter Rückfluß gerührten Lösung von **9** lässt sich ein zweiter Signalsatz erkennen. Dies kann mit der Entstehung des *anti*-Produktes erklärt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum überlagern sich die Resonanzen der Diastereomere, so dass kein Verhältnis angegeben werden kann. Es gelang nicht, das *anti*-Isomer zu kristallisieren.

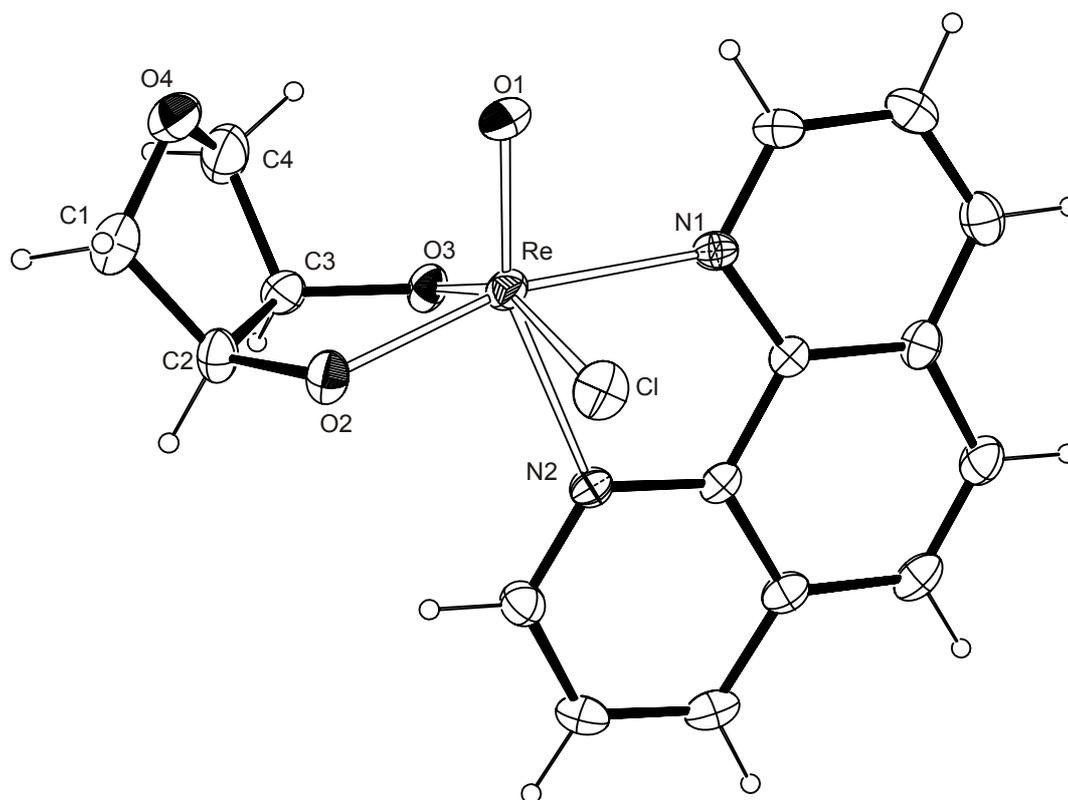


Abbildung 2.9: ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes *syn-9*. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re–O1 1.681(4), Re–O2 1.923(4), Re–O3 1.946(4), Re–N1 2.161(4), Re–N2 2.249(4), Re–Cl 2.405(14), O1–Re–O2 110.17(18), O1–Re–O3 104.30(18), O2–Re–O3 81.20(15), O1–Re–N1 85.53(17), O2–Re–N1 164.25(16), O3–Re–N1 96.43(15), O1–Re–N2 158.36(18), O2–Re–N2 91.30(16), O3–Re–N2 81.00(15), N1–Re–N2 72.96(16), O1–Re–Cl 97.08(15), O2–Re–Cl 87.34(12), O3–Re–Cl 158.16(12), N1–Re–Cl 89.58(12), N2–Re–Cl 80.74(11). Torsionswinkel (°): O2–C2–C3–O3: 7.2(6).

Tabelle 2.4: Verschiebungen der Signale des Oxolandiolato(2⁻)-Liganden im ¹³C-NMR-Spektrum und ¹H-NMR-Spektrum (δ) einer [D1]-chloroformischen Lösung von **9**. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand sind als $\Delta\delta$ in angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atomen und deren H-Atomen sind fett dargestellt.

		C2/C3	C1/C4
<i>syn</i> -[Re ^V OCl(phen)(AnEryth ₂)]	δ	102.7/100.0	76.1/75.8
	$\Delta\delta$	31.4/28.7	3.5/3.2
		H2/H3	
	δ	5.93/5.27	
	$\Delta\delta$	1.8/1.1	

2.2.2.1.3 Umsetzung mit *rac*-1,2-*trans*-Cyclohexandiol

Aus ethanolischen Lösungen von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$ und *rac*-1,2-*trans*-Cyclohexandiol entstanden über Nacht bei 4 °C Kristalle von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{rac}\text{-}1,2\text{-trans}\text{-ChxdH}_2)]$ (**10**). Die in der Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöste Struktur zeigt, dass in der asymmetrischen Einheit beide Enantiomere kristallisieren. Ein Isomer ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Der Cyclohexandiolato-Ligand ist im Vergleich zu dem Oxolandiolato- und dem Cyclopentandiolato-Liganden weniger stabil an das Rhenium koordiniert. Dies zeigt sich an der notwendigen Syntheseführung bei 4 °C, da bei höherer Temperatur die Bildung des kinetisch inertem Nebenproduktes $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{phen})(\text{OR})]$ zu sehr begünstigt sein würde; je höher die Temperatur bei der Reaktion ist, desto mehr Nebenprodukt wird isoliert.

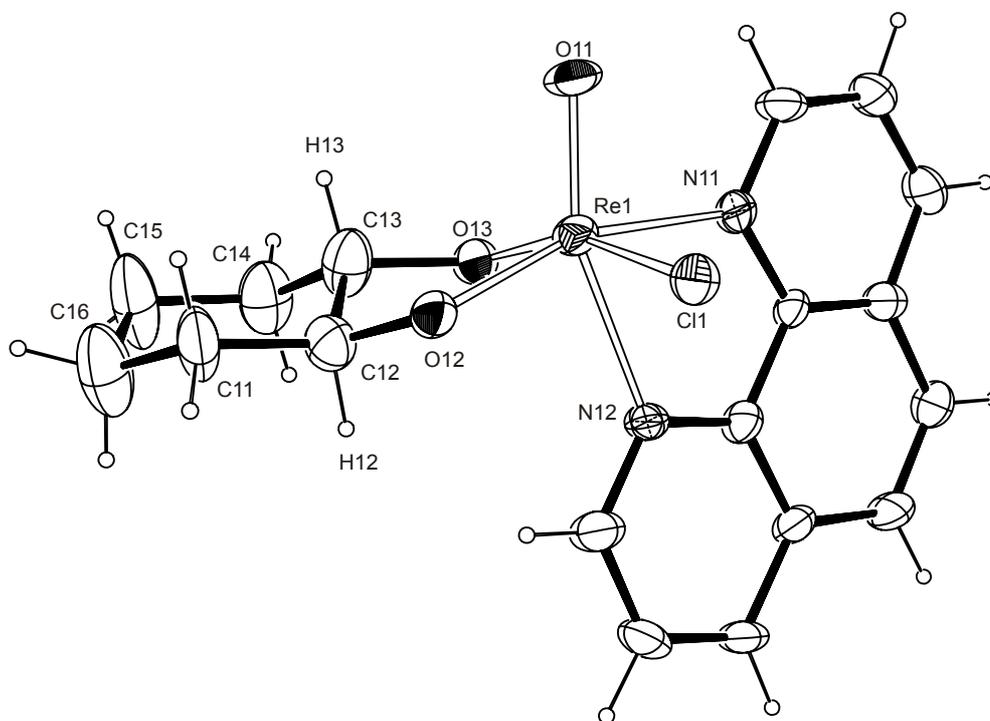


Abbildung 2.10: ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes **10**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re1–O11 1.687(6), Re1–O12 1.923(6), Re1–O13 1.946(7), Re1–N11 2.155(7), Re1–N12 2.241(7), Re1–Cl1 2.402(3), O11–Re1–O12 111.9(3), O11–Re1–O13 102.5(3), O12–Re1–O13 83.3(3), O11–Re1–N11 86.7(3), O12–Re1–N11 161.4(3), O13–Re1–N11 92.3(3), O11–Re1–N12 158.7(3), O12–Re1–N12 89.2(3), O13–Re1–N12 82.5(3), N12–Re1–N11 72.3(3), O11–Re1–Cl1 96.6(3), O12–Re1–Cl1 84.0(2), O13–Re1–Cl1 159.98(19), N11–Re1–Cl1 94.8(2), N12–Re1–Cl1 81.8(2). Torsionswinkel (°): O12–C12–C13–O13: 43.4(13).

Der Grund könnte der erzwungene O12–C12–C13–O13-Torsionswinkel (43.4°) des Komplexes **10** sein, der den heteroleptischen Komplex destabilisiert. Dabei verringert sich der Torsionswinkel um 18.0° bezogen auf den des freien Liganden^[34], was zu erhöhter Spannung führt.

Tabelle 2.5: Verschiebungen der Signale des 1,2-*trans*-Cyclohexandiolato(2-)-Liganden im ¹H-NMR-Spektrum (δ) einer [D1]-chloroformischen Lösung von **10**. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand sind als $\Delta\delta$ in angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von H-Atomen von an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atomen sind fett dargestellt.

		H12/H13
[Re ^V OCl(phen)(1,2- <i>trans</i> -ChxdH ₂)]	δ	4.49/3.79
	$\Delta\delta$	1.9/1.2

Das ¹³C-Spektrum von **10** ist nicht aussagekräftig, da keine diskreten Signale Atomen aus der Strukturlösung zugeordnet werden konnten.

2.2.2.1.4 Umsetzung mit Xylit

Aus methanolischen Lösungen von [Re^VOCl₄]⁻ und Xylit entstanden nach drei Tagen bei Raumtemperatur Kristalle von [Re^VOCl(phen)(Xylt2,3H₂)] **11**. Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$. Es zeigt sich, dass Xylit über O2 und O3 an Rhenium koordiniert. Der O2–C2–C3–O3-Torsionswinkel beträgt 27.5°. Der 60.2°-Winkel der Diol-Einheit der energetisch gesehen günstigen gestaffelten Konformation im freien Xylit^[35] verringert sich bei Koordination an das Rhenium somit um 32.7°.

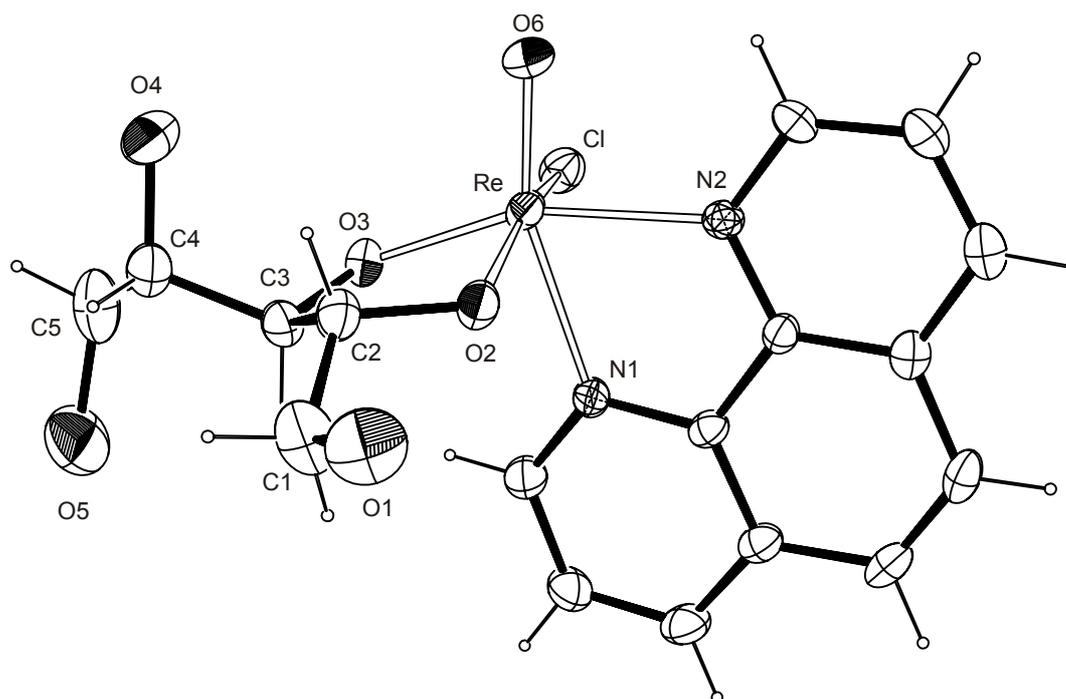


Abbildung 2.11: ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes **11**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffe an O1, O4 und O5 wurden nicht gefunden. Abstände (Å) und Winkel (°): Re–O6 1.687(4), Re–O3 1.914(4), Re–O2 1.934(5), Re–N2 2.148(5), Re–N1 2.246(5), Re–Cl 2.4092(18), O6–Re–O3 112.7(2), O6–Re–O2 103.8(2), O3–Re–O2 81.60(19), O6–Re–N2 87.4(2), O3–Re–N2 159.66(19), O2–Re–N2 90.97(19), O6–Re–N1 160.3(2), O3–Re–N1 86.80(19), O2–Re–N1 80.36(19), N2–Re–N1 73.25(18), O6–Re–Cl 96.23(18), O3–Re–Cl 86.58(14), O2–Re–Cl 159.49(14), N2–Re–Cl 94.47(14), N1–Re–Cl 82.32(14). Torsionswinkel (°): O2–C2–C3–O3: –27.5(8)

2.2.2.1.5 Ansätze mit reduzierenden Kohlenhydraten

Bei der Umsetzung des Eduktes $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$ mit phen und reduzierenden Kohlenhydraten wie D-Erythrose^[36], D-Ribose, D-Xylose, D-Lyxose, D-Glucose, D-Mannose, D-Fructose bzw. L-Ascorbinsäure entstanden dunkelrote Lösungen. Während des Entfernens des Lösungsmittels im Hochvakuum fielen braune Niederschläge aus. Die Produkte wurden mit Hilfe der ICP untersucht. Da die Rhenium-Gehalte innerhalb der Standardabweichung liegen, lässt sich vermuten, dass die Kohlenhydrate an das Fragment $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})]^{2+}$ koordinierten.

Beim Ansatz mit D-Ribose gelang es sogar, einen Komplex mit der formalen Zusammensetzung $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{D-RiboseH}_{-2})]$ mittels MS ($m/z = 566 [M^+]$) nachzuweisen. Verblieben die Produkte allerdings ein paar Tage in Lösung (Kristallisationsansätze), so

entstand vermehrt das rot-braune Nebenprodukt $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{phen})]$, welches durch ICP und MS identifiziert werden konnte. Häufig entstand auch das bereits oben erwähnte grüne Nebenprodukt $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{phen})(\text{OMe})]$ aus methanolischer Lösung. Verbindungen von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})]$ mit reduzierenden Kohlenhydraten erscheinen deshalb unter den genannten Bedingungen als nicht lange stabil.

2.2.2.2 Syntheseveruche neuer Edukte

Da die $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})]^{2+}$ -Verbindungen nicht die gewünschte Stabilität aufwiesen, wurde versucht, andere Substanzen mit einem $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{phen})]^{3+}$ -Kern darzustellen. Das Edukt für die Synthese dieser Substanzen sollte den Hilfsliganden phen und zwei Abgangsgruppen wie Chlorid enthalten. Eine weitere Eigenschaft des angestrebten Eduktes wäre seine Wasserlöslichkeit und Hydrolysestabilität, um Komplexierungsversuche im wässrigen Milieu durchführen zu können.

Eine Substanz mit oben genannten Eigenschaften könnte, analog zu **7**, ein $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{phen})]$ -Fragment enthalten. Eine theoretische Möglichkeit zu seiner Darstellung wäre ausgehend von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{phen})_2]^+$ die Umsetzung mit HCl. Es wurden verschiedene Synthesewege eingeschlagen, um diesen Dioxo-di(phen)-Komplex darzustellen. Ein Ansatz war gemäß der Synthese von **7** die Reaktion von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ mit phen in Methanol. Doch der ausgefallene tiefviolette Niederschlag konnte nicht analytisch erfasst werden.

Ein anderer Syntheseveruch war die Umsetzung von phen mit $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$. Dabei war die Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{py})_4]^+$ das Vorbild.^[37] Wiederum entstand ein tiefvioletter Niederschlag. In der Literatur wird von erfolglosen Versuchen berichtet, einen Di-Phenanthrolin-Komplex mit dieser Methode darzustellen.^[38] Die hierbei ausgefallenen violetten Niederschläge konnten damals nicht analytisch charakterisiert werden.

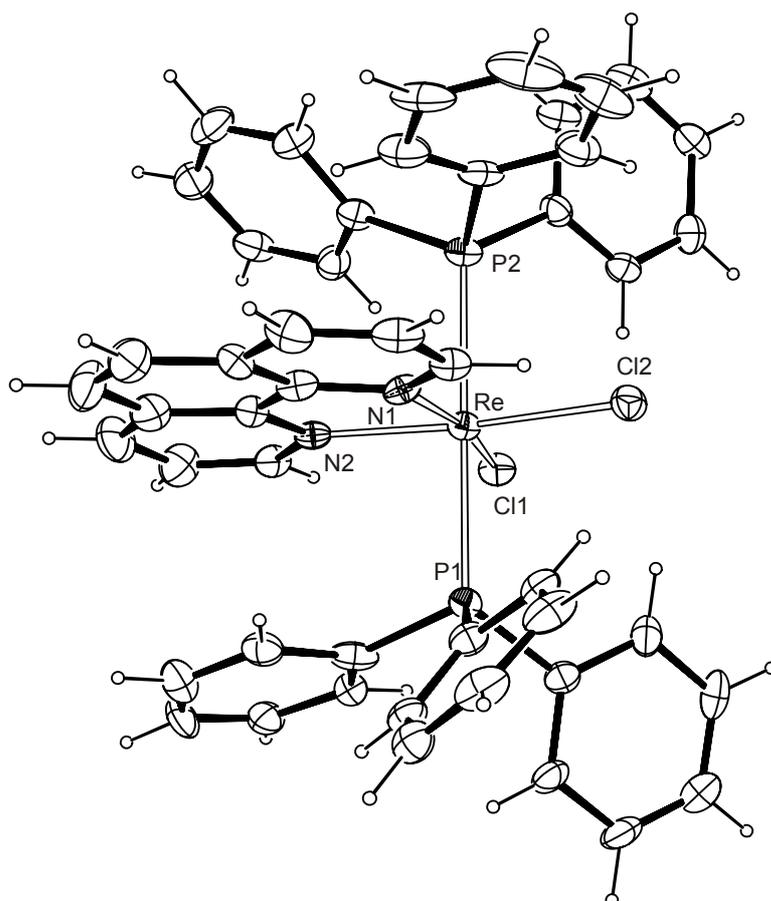


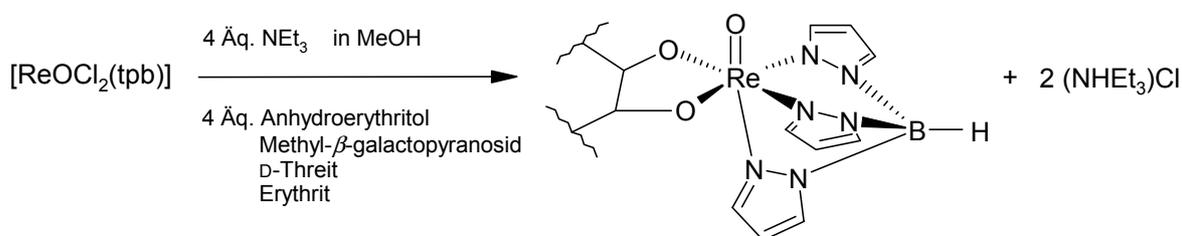
Abbildung 2.12: ORTEP-Darstellung des Kations von **12**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re–N2 2.112(9), Re–N1 2.129(10), Re–Cl2 2.362(3), Re–Cl1 2.363(3), Re–P2 2.482(3), Re–P1 2.489(3) N2–Re–N1 78.1(4), N2–Re–Cl2 168.8(3), N1–Re–Cl2 90.7(3), N2–Re–Cl1 93.3(3), N1–Re–Cl1 171.2(3), Cl2–Re–Cl1 97.91(11), N2–Re–P2 91.6(3), N1–Re–P2 89.4(3), Cl2–Re–P2 87.21(11), Cl1–Re–P2 93.07(11), N2–Re–P1 87.8(3), N1–Re–P1 91.1(3), Cl2–Re–P1 93.47(11), Cl1–Re–P1 86.39(11), P2–Re–P1 179.18(11).

Es gelingt jedoch, diesen tiefvioletten Niederschlag zu kristallisieren. Nach mehreren Wochen werden aus acetonischen Lösungen rote Kristalle von $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4[\text{Re}^{\text{III}}(\text{phen})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**12**) erhalten. Aus der Röntgenstrukturanalyse (Raumgruppe $P4_2/n$) wird ersichtlich, dass bei der Umsetzung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit phen Rhenium(v) in Rhenium(III) (Abbildung 2.12) und Rhenium(VII) disproportioniert. Die Verbindung besitzt zwar ein phen und zwei Chlor-Atome, aber wegen der niedrigen Rhenium-Oxidationsstufe (III) ist diese Substanz als Edukt für Koordinationsversuche nicht von Interesse.

2.2.3 Rhenium(v)-Kohlenhydrat-Verbindungen mit tpb

Bei der Synthese von Rhenium(v)-Kohlenhydrat-Verbindungen nach dem „2 + 2“-Konzept konnten keine Produkte mit der gewünschten Hydrolysestabilität dargestellt werden. Um deren Beständigkeit in Wasser zu erhöhen, wurde der dreizählige Ligand tpb als Hilfsligand verwendet („3 + 2“-Konzept).

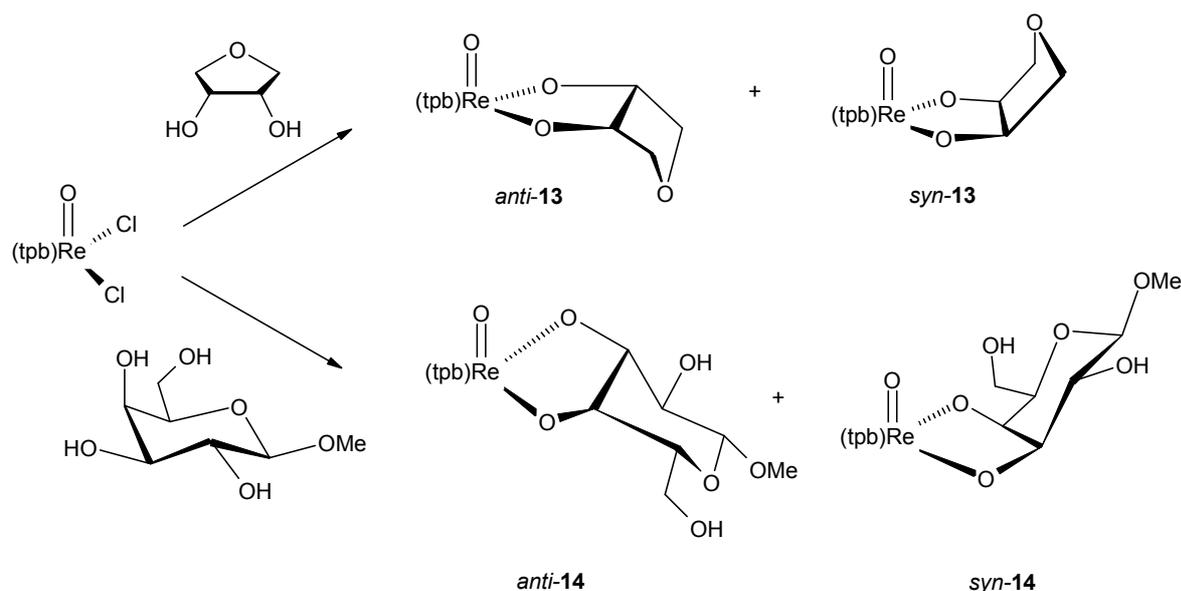
In der Koordinationschemie ist tpb ein sehr gebräuchlicher Ligand; er koordiniert facial an den Ecken eines Oktaeders. In der Rheniumchemie findet er häufig Anwendung in der Synthese von mit verschiedenen Liganden stabilisierten Komplexen, deren Redox-eigenschaften untersucht werden.^[39] Im Folgenden wird gezeigt, dass er Rhenium-Kohlenhydrat-Verbindungen stabilisiert.



Schema 2.5: Reaktionsschema zur Herstellung der kristallisierten Koordinationsverbindungen von Kohlenhydraten an $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})]^{2+}$.

Die aufgeführten Verbindungen wurden gemäß einer Modifikation der Methode von *Brown* und *Mayer*^[8e] synthetisiert (Schema 2.5). Es wurden Dichloro[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxorhenium(v), Triethylamin und die Kohlenhydrate in Methanol unter Rückfluß umgesetzt. Um die Bildung von oligomeren Rhenium-Komplexen zu verhindern, wurde ein vierfacher Überschuß des Kohlenhydrates eingesetzt. Die Ausbeute der Produkte betrug 60 %. Kristallisationsversuche waren mit den Liganden Anhydroerythritol, Methyl- β -D-galactopyranosid, D-Threitol und Erythritol erfolgreich. Die Bildung von diastereomeren Produkten (Schema 2.6) wurde bei den Verbindungen **13** und **14** genauer untersucht.

Die intensiven Absorptionsbanden der $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ -Doppelbindung des IR-Spektrums ($\nu = 966\text{--}970\text{ cm}^{-1}$) liegen im literaturbekannten Frequenzbereich.



Schema 2.6: Reaktionsschema der Umsetzung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{tpb})]$ mit den Liganden Anhydroerythritol und Methyl- β -D-galactopyranosid.

2.2.3.1 Umsetzung mit Anhydroerythritol

Blaue Kristalle von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{AnErytH}_2)]$ (**13**) entstehen nach Umkristallisation aus Toluol/*n*-Pentan(1:1). Die Strukturlösung gelingt in der Raumgruppe Cc . Die Kristalle sind aus gleichen Anteilen des *anti*- und des *syn*-Isomers aufgebaut. Abbildung 2.13 zeigt die Molekülstruktur des *anti*-Isomers mit einer intramolekularen Wasserstoff-Bindung des Typs C–H \cdots O, mit dem Ether-Sauerstoff-Atom O14 als Akzeptor. Dies führt zu einem Übertrag der Symmetrie aus dem $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})]^{2+}$ -Fragment in das Oxolandiolato-Fragment. Das Diastereomer *anti*-13 besitzt beinahe C_s -Symmetrie (O12–C12–C13–O13-Torsionswinkel: -1.2°), wohingegen *syn*-13 beträchtlich davon abweicht (O22–C22–C23–O23-Torsionswinkel: -19.3°).

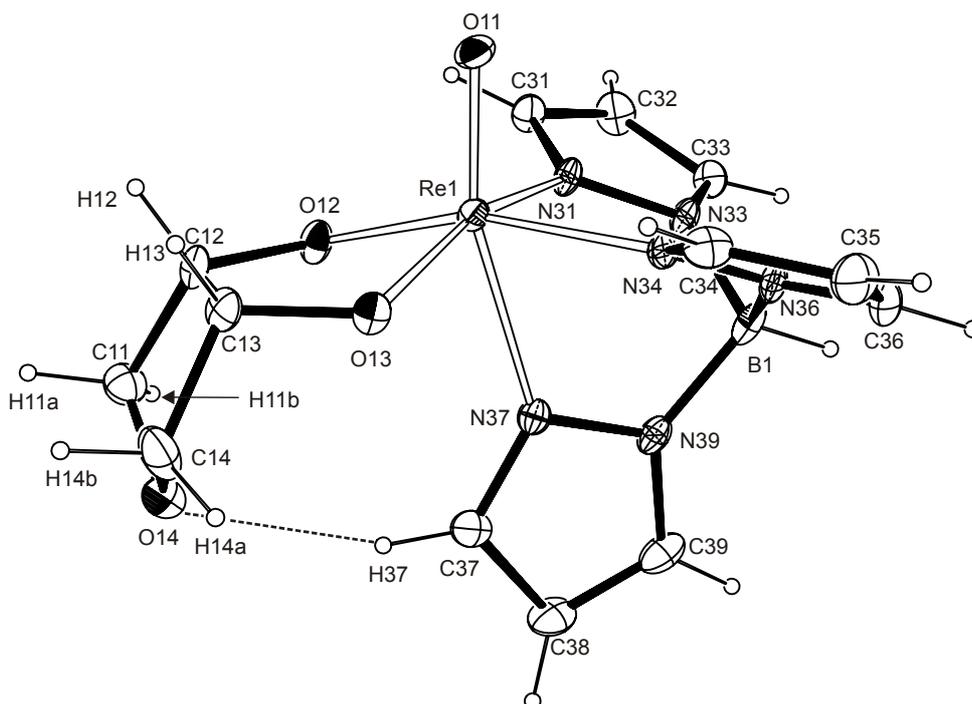


Abbildung 2.13: ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes von *anti*-13. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re1–O11 1.683(4), Re1–O13 1.929(4), Re1–O12 1.930(4), Re1–N31 2.095(4), Re1–N34 2.122(4), Re1–N37 2.291(4), O11–Re1–O13 106.10(17), O11–Re1–O12 107.13(18), O13–Re1–O12 82.30(16), O11–Re1–N31 93.04(18), O13–Re1–N31 160.62(18), O12–Re1–N31 89.28(17), O11–Re1–N34 91.12(17), O13–Re1–N34 91.86(17), O12–Re1–N34 161.72(16), N31–Re1–N34 90.77(17), O11–Re1–N37 163.55(16), O13–Re1–N37 84.74(15), O12–Re1–N37 86.28(16), N31–Re1–N37 77.30(17), N34–Re1–N37 75.92(15). Torsionswinkel (°): O12–C12–C13–O13: –1.2(6). Wasserstoffbrückenbindung C37–H37...O14 3.218(7) Å, H37...O14 2.319 Å, C37–H37...O14 157.8°.

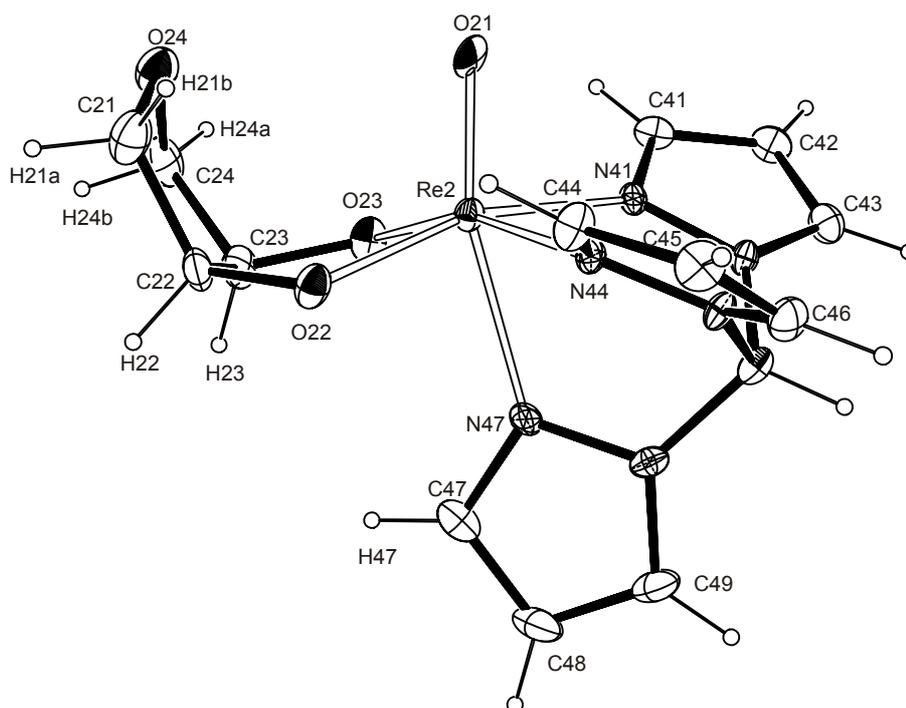


Abbildung 2.14: ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes von *syn-13*. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re2–O21 1.660(4), Re2–O23 1.930(4), Re2–O22 1.932(4), Re2–N44 2.112(4), Re2–N41 2.119(4), Re2–N47 2.261(4), O21–Re2–O23 108.65(17), O21–Re2–O22 105.83(18), O23–Re2–O22 81.75(16), O21–Re2–N44 90.53(17), O23–Re2–N44 160.68(19), O22–Re2–N44 91.00(17), O21–Re2–N41 92.01(17), O23–Re2–N41 91.84(16), O22–Re2–N41 162.14(17), N44–Re2–N41 89.71(17), O21–Re2–N47 163.93(16), O23–Re2–N47 83.58(16), O22–Re2–N47 85.83(16), N44–Re2–N47 78.02(16), N41–Re2–N47 76.87(15). Torsionswinkel (°): O22–C22–C23–O23: –19.3(6).

Im NMR-Experiment zeigt sich, dass beide Isomere in Lösung C_s -Symmetrie besitzen und somit beispielsweise C21 und C24 magnetisch äquivalente Kohlenstoff-Atome sind (Tabelle 2.7).

Obwohl die Diastereomere *anti-13* und *syn-13* zu gleichen Anteilen in der asymmetrischen Einheit vorkommen, bilden sie sich in unterschiedlicher Quantität während der Reaktion. Nach zweistündigem Rühren unter Rückfluß in Methanol wird ein *anti/syn*-Verhältnis von 3:2 erhalten. Die beiden Signalsätze werden im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet. Mit 2D-NMR-Techniken können die Resonanzen zugeordnet werden. Eine eindeutige Zuweisung der beiden Signalsätze zu ihren Isomeren gelingt durch ein NOE-Experiment. Durch Einstrahlung bei der Frequenz des H47-Signals wird eine Resonanzverstärkung bei der Frequenz des H22/H23-Signals erhalten (der mittlere Abstand H47⋯H23 und H47⋯H22 ist 3.0 Å in der Kristallstruktur). Solch ein Effekt tritt bei der Frequenz des

H12/H13-Signals nicht auf. Genauso wird die Resonanz des H47-Signals durch Einstrahlung bei der Frequenz des H22/H23-Signals verstärkt.

Tabelle 2.6: Verschiebungen der Signale des *tpb*-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum (δ) einer [D6]-dimethylsulfoxidischen Lösung von *anti*-**13**. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand sind als $\Delta\delta$ in angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atomen und deren H-Atomen sind fett dargestellt. Unter dem $\Delta\delta$ der ^1H -Signale sind die Spinmultiplizität und die Kopplung in [Hz] angegeben.

		C31/C34	C32/C35	C33/C36	C37	C38	C39
<i>anti</i> -							
[Re ^V O(<i>tpb</i>) (AnEryth ₋₂)]	δ	147.9	108.3	139.4	142.5	105.7	134.8
	$\Delta\delta$	9.0	5.1	6.0	3.6	2.2	1.4
		H31/H34	H32/H35	H33/H36	H37	H38	H39
	δ	7.90	6.54	8.30	8.30	6.05	7.66
	$\Delta\delta$	0.6	0.5	1.0	1.0	0.0	0.3
		m	m	m	m	dd, 2.0 (3J)	m

Tabelle 2.6 (Fortsetzung): Verschiebungen des Oxolandiolato(2-)-Liganden.

		C11/C14	C12/C13	
<i>anti</i> -[Re ^V O(<i>tpb</i>)(AnEryth ₋₂)]	δ	75.4	98.8	
	$\Delta\delta$	3.4	28.1	
		H11b/H14a	H11a/H14b	H12/H13
	δ	4.51	4.21	5.58
	$\Delta\delta$	0.8	0.7	1.6
		d, 11.0 (2J)	m	d, 11.0 (2J)

Das Molverhältnis der Isomere hängt von dem eingesetzten Lösungsmittel ab. In Acetonitril erhöht sich das *anti/syn*-Verhältnis auf 4:1, wohingegen in Wasser als Medium einer heterogenen Reaktion, gefolgt von der Lösung des Produkts in Dimethylsulfoxid, ein *anti/syn*-Verhältnis von 5:1 erhalten wird. Es muss erwähnt werden, dass aufgrund der kinetischen Inertheit der Komplexe diese Werte offensichtlich nicht das Gleichgewichtsverhältnis repräsentieren. Bei längerem Erhitzen der Lösungen variiert das Isomerenverhältnis und es steht in Konkurrenz zu gleichzeitigen Abbaureaktionen.

Wie bei *Paulo et al.* beschrieben^[40] können dabei pyrazolylverbrückende dinukleare Verbindungen entstehen.

Tabelle 2.7: Verschiebungen der Signale des tpb-Liganden im ¹³C-NMR-Spektrum und ¹H-NMR-Spektrum (δ) einer [D6]-dimethylsulfoxidischen Lösung von *syn-13*. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand sind als $\Delta\delta$ in angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atomen und deren H-Atomen sind fett dargestellt. Unter dem $\Delta\delta$ der ¹H-Signale sind die Spinnmultiplizität und die ³J-Kopplung in [Hz] angegeben.

		C41/C44	C42/C45	C43/C46	C47	C48	C49
<i>syn-Re^VO(tpb)</i> (AnErytH ₋₂)	δ	147.7	108.2	139.4	142.1	105.6	134.6
	$\Delta\delta$	8.8	5.0	6.0	3.2	2.4	1.2
		H41/H44	H42/H45	H43/H46	H47	H48	H49
	δ	7.90	6.54	8.28	7.58	6.06	7.66
	$\Delta\delta$	0.5	0.5	0.9	0.2	0.0	0.3
		m	m	d, 2.0	d, 2.0	dd, 2.0	m

Tabelle 2.7 (Fortsetzung): Verschiebungen des Oxolandiolato(2-)-Liganden.

		C21/C24	C22/C23	
<i>syn-[Re^VO(tpb)(AnErytH₋₂)]</i>	δ	75.0	97.9	
	$\Delta\delta$	3.0	27.1	
		H21b/H24a	H21a/H24b	H22/H23
	δ	3.86	4.02	5.67
	$\Delta\delta$	0.4	0.3	1.7
		m	m	m

2.2.3.2 Umsetzung mit Methyl- β -D-galactopyranosid

Blaue Kristalle von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H-}_2)]$ (**14**) entstanden nach Umkristallisation aus Chloroform/ *n*-Pentan (1:1). Die Strukturlösung (Raumgruppe $P2_12_12_1$) zeigt die Komplexierung des *syn*-gebundenen Kohlenhydrat-Liganden über O3 und O4. Der O3–C3–C4–O4-Torsionswinkel beträgt 32.3° , wohingegen der zwischen dem freien O2 und dem gebundenem O3 75.7° beträgt. Der freie Ligand besitzt bei den Diol-Torsionswinkeln O2–C2–C3–O3 und O3–C3–C4–O4 die Werte 62.9 und 56.0° .^[41] Somit ergeben sich für die Galactosid-Einheit eine Zunahme von 12.8° bei der freien und eine Abnahme von 23.7° bei der komplexierenden Diol-Einheit.

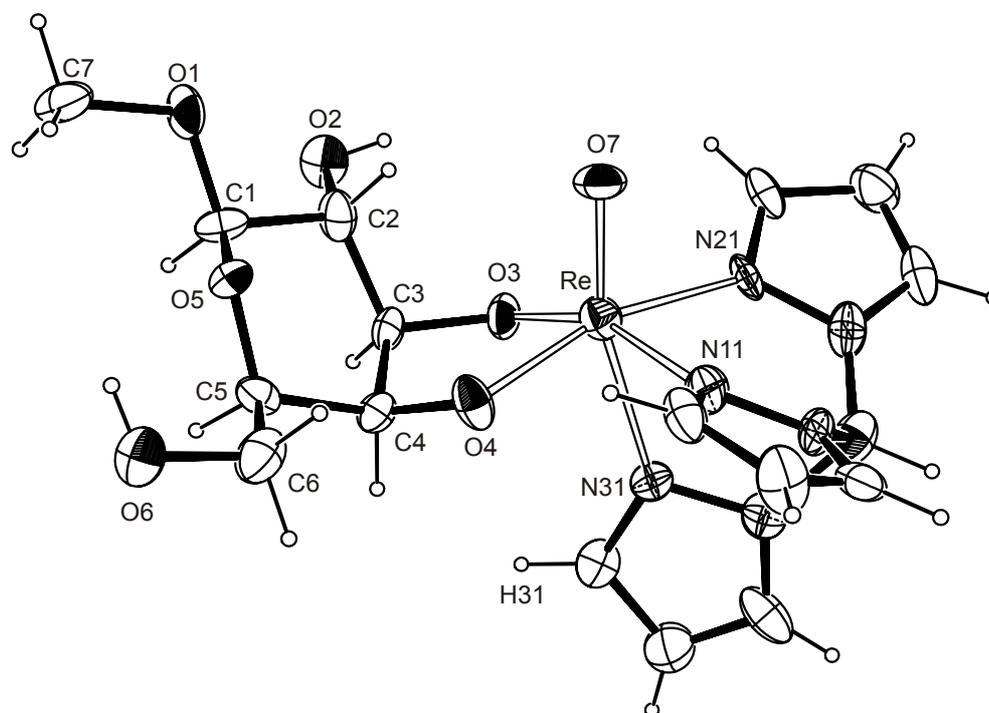


Abbildung 2.15: ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes **14**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Re–O7 1.709(11), Re–O4 1.927(10), Re–O3 1.960(11), Re–N11 2.087(15), Re–N21 2.125(13), Re–N31 2.242(12), O7–Re–O4 108.5(5), O7–Re–O3 106.5(5), O4–Re–O3 82.5(5), O7–Re–N11 95.6(5), O4–Re–N11 86.7(6), O3–Re–N11 157.5(5), O7–Re–N21 88.6(5), O4–Re–N21 162.6(5), O3–Re–N21 95.3(5), N11–Re–N21 89.1(6), O7–Re–N31 164.4(6), O4–Re–N31 85.0(5), O3–Re–N31 82.6(5), N11–Re–N31 76.9(6), N21–Re–N31 77.7(5). Torsionswinkel ($^\circ$): O3–C3–C4–O4: 32.4(17), O3–C3–C2–O2: 75.6(16). Faltungsparameter des Pyranoserings:^[42] $Q = 0.541(16)$ Å, $\theta = 20.3(17)$, $\varphi_2 = 29(5)^\circ$.

Durch die Komplexierung des unsymmetrischen Kohlenhydratmoleküls verliert der Komplex seine Symmetrie. Somit werden in den NMR-Spektren neun Resonanzen für jedes Kohlenstoff- und Wasserstoffatom des Hilfsliganden tpb detektiert.

Tabelle 2.8: Verschiebungen der Signale des Methyl- β -D-galactopyranosidato(2-)-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum (δ) einer [D4]-methanolischen Lösung von *anti*-**14**. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand sind als $\Delta\delta$ in angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atomen und deren H-Atomen sind fett dargestellt. Unter dem $\Delta\delta$ der ^1H -Signale sind die Spinmultiplizität und die 3J -Kopplung in [Hz] angegeben.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
<i>anti</i> - 14	δ	105.4	71.8	94.9	91.6	78.9	62.7	57.2
	$\Delta\delta$	-0.9	-1.0	19.7	21.1	2.0	-0.1	-0.3

Tabelle 2.8 (Fortsetzung): Verschiebungen von *syn*-**14**. Die Wasserstoffresonanzen stammen aus Lösungen von reinem *syn*-**14**, welches mit einer alternativen Synthesemethode dargestellt wird, bei der Wasser als Reaktionsmedium dient.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	
<i>syn</i> - 14	δ	106.0	72.4	94.8	93.0	78.0	63.7	57.5	
	$\Delta\delta$	-0.3	-0.4	19.6	22.5	1.1	0.9	0.0	
		H1	H2	H3	H4	H5	H61	H62	H7
	δ	4.39	3.56	4.80	5.20	4.50	4.01	3.91	3.57
	$\Delta\delta$	0.4	-0.1	1.1	1.9	0.8	n.b.	n.b.	0.2
		d, 8.0	dd, 8.0	dd, 8.0 ^d , 6.0 ^e	dd, 6.0 ^e , 2.0 ^c	ddd, 7.0 ^a , 5.0 ^b , 2.0 ^c	dd, 5.0, 11.0 (² J)	dd, 7.0, 11.0 (² J)	s

^a H5,H62, ^b H5,H61, ^c H5,H4, ^d H3,H2, ^e H3,H4

Im Spektrum der methanolischen Reaktionsmischung können zwei Signalsätze *anti*- O^3, O^4 - und *syn*- O^3, O^4 -**14** zugeordnet werden. Eine eindeutige Zuweisung der beiden Signalsätze zu ihren Isomeren gelingt durch ein NOE-Experiment. Durch Einstrahlung bei der Frequenz des H31-Signals wird eine Resonanzverstärkung bei der Frequenz des H4-Signals (der Abstand H31 \cdots H4 ist 2.3 Å in der Kristallstruktur) erhalten. Genauso tritt eine Resonanzverstärkung des H31-Signals durch Einstrahlung bei der Frequenz des H4-Signals auf. Es wurden keine Resonanzen gefunden, die auf ein Isomer mit O^2, O^3 -Bindungsmuster hinweisen. Trotz der Beobachtung der *syn/anti*-Isomerisierung unterstützen alle Experimente die Erkenntnis, dass kein Lösungsgleichgewicht mit signifikanten Mengen beider Isomere vorliegt. Stattdessen scheint die *syn*-Form erheblich stabiler zu sein als das *anti*-Isomer, welches sich wohl nur als instabiles Intermediat bildet. Das reine Diastereomer *syn*-**14** ist auf mehreren Wegen zugänglich. Wird die ursprüngliche methanolische Lösung

mit beiden Isomeren bei Raumtemperatur für zwei Wochen stehen gelassen, so kann nur noch *syn*-**14** im NMR detektiert werden. Reines *syn*-**14** entsteht auch, wenn der methanolischen Reaktionsmischung vor dem Erhitzen Wasser zugesetzt wird. Dasselbe Ergebnis stellt sich bei Verwendung von ausschließlich Wasser als Reaktionsmedium in einer heterogenen Reaktion ein.

2.2.3.3 Umsetzung mit D-Threit

Blaue Kristalle von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{D-Thre2,3H}_2)]$ (**15**) werden durch Umkristallisation aus Chloroform/*n*-Pentan (1:1) erhalten. Die Strukturlösung (Raumgruppe $P2_12_12_1$) zeigt, dass D-Threit über O2 und O3 an das Rhenium koordiniert. Die möglichen Bindungsmodi O^1, O^2 bzw. O^3, O^4 konnten kristallographisch nicht nachgewiesen werden. Der O2–C2–C3–O3-Torsionswinkel der koordinierenden Sauerstoffatome beträgt 34.1° . Er weicht um 24° von der O2, O3-Diol-Einheit im freien D-Threit ^[43] ab.

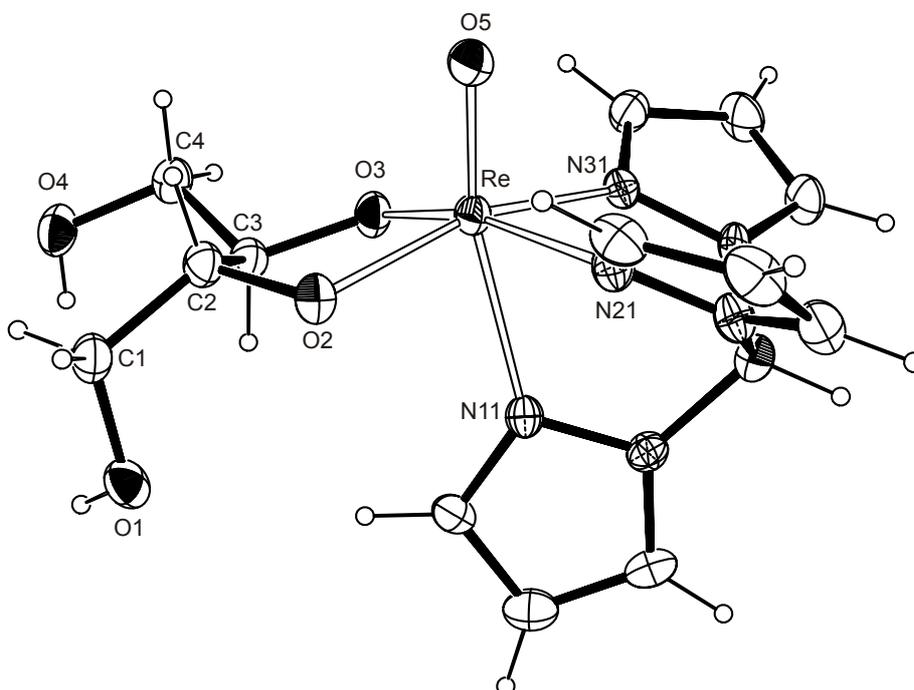


Abbildung 2.16: ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes von **15**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Re–O5 1.688(3), Re–O3 1.918(3), Re–O2 1.966(3), Re–N31 2.087(4), Re–N21 2.154(4), Re–N11 2.266(4), O5–Re–O3 107.91(18), O5–Re–O2 104.26(15), O3–Re–O2 81.76(14), O5–Re–N31 96.82(16), O3–Re–N31 86.16(14), O2–Re–N31 158.08(14), O5–Re–N21 87.15(17), O3–Re–N21 164.58(14), O2–Re–N21 98.04(15), N31–Re–N21 88.82(15), O5–Re–N11 162.91(16), O3–Re–N11 88.66(14), O2–Re–N11 81.78(13), N31–Re–N11 79.71(14), N21–Re–N11 76.10(15). Torsionswinkel ($^\circ$): O2–C2–C3–O3: $-34.1(5)$.

Da in den NMR-Spektren nur ein Signalsatz zu sehen ist, kann auch in Lösung eine mögliche Komplexierung über O1/O2 bzw. O3/O4 ausgeschlossen werden. Die exakte Zuordnung der Resonanzen zu den Atomen aus der Kristallstruktur geschieht wiederum über 2D-NMR-Experimente und NOE-Untersuchungen.

Tabelle 2.9: Verschiebungen der Signale des D-Threitolato(2-)-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum (δ) einer [D1]-chloroformischen Lösung von **15**. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand (gemessen in D_2O) sind als $\Delta\delta$ angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atomen und deren H-Atomen sind fett dargestellt. Die Spinmultiplizität aller ^1H -Signale ist ein Multiplett.

		C1	C2	C3	C4
[Re ^V O(tpb)(D-Thre2,3H ₂)]	δ	66.0	96.0	94.2	63.7
	$\Delta\delta$	3.4	24.4	22.6	1.1
		H1	H2	H3	H4
	δ	3.98/4.20	4.48	5.15	4.28/4.44
	$\Delta\delta$	n.b.	1.0	1.7	n.b.

2.2.3.4 Umsetzung mit Erythrit

Blaue Kristalle von [Re^VO(tpb)(Eryt1,2H₂)] (**16**) werden durch Umkristallisation aus Chloroform/*n*-Pentan (1:1) erhalten. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c*. Aus der Strukturlösung geht hervor, dass Erythrit mit den beiden endständigen Sauerstoffen O1 und O2 an das Rhenium bindet.

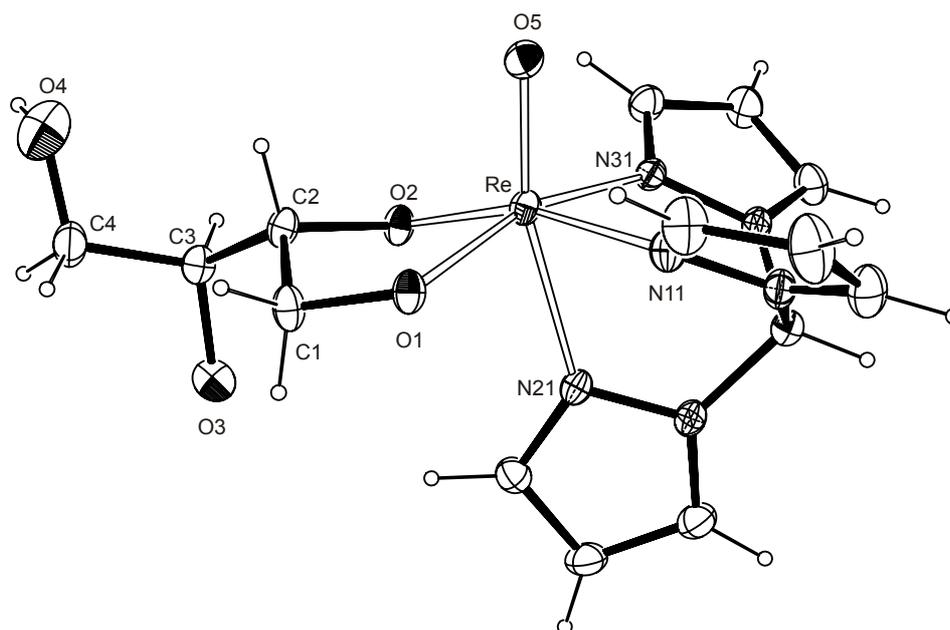


Abbildung 2.17: ORTEP-Darstellung des Neutralkomplexes von **16**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re–O5 1.684(4), Re–O1 1.927(4), Re–O2 1.947(4), Re–N11 2.090(5), Re–N31 2.121(5), Re–N21 2.263(4), O5–Re–O1 109.28(19), O5–Re–O2 103.86(19), O1–Re–O2 81.45(15), O5–Re–N11 94.7(2), O1–Re–N11 89.23(17), O2–Re–N11 161.12(18), O5–Re–N31 88.74(18), O1–Re–N31 161.98(17), O2–Re–N31 94.42(16), N11–Re–N31 89.39(18), O5–Re–N21 164.07(18), O1–Re–N21 85.59(16), O2–Re–N21 83.52(16), N11–Re–N21 79.40(18), N31–Re–N21 76.50(17). Torsionswinkel (°): O2–C2–C1–O1: 35.3(6).

Der O1–C1–C2–O2-Torsionswinkel der koordinierenden Sauerstoffatome beträgt 35.3°. Er weicht um 23.9° von der O2, O3-Diol-Einheit im freien *meso*-Erythrit^[44] ab.

Im ¹³C-Spektrum des in Chloroform gelösten blauen feinkristallinen Produktes lassen sich zwei Signalsätze erkennen, die auf zwei Isomere hinweisen. Da allerdings die ¹H-Resonanzen dieser Lösungen nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, gelang es ebenfalls nicht, die ¹³C-Resonanzen auf ein Isomer zu beziehen.

Tabelle 2.10: Verschiebungen der Signale des Erythritolato(2-)-Liganden im ¹³C-NMR-Spektrum (δ) einer [D1]-chloroformischen Lösung von *anti*- und *syn*-**16**. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand (gemessen in D₂O) sind als $\Delta\delta$ angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4
[Re ^v O(tpb)(Eryt 1,2H - ₂)]	δ	87.6/85.5	95.8/93.2	73.8/73.2	65.3/64.8
	$\Delta\delta$	23.8/21.7	22.7/20.1	0.7/0.1	1.5/1.0

Im NMR-Spektrum wird deutlich, dass, wie bei der Galactosid-Verbindung **14** und dem Threitolato-Komplex **15**, die C_s -Symmetrie des $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})]^{2+}$ -Fragments durch den Kohlenhydrat-Liganden gebrochen wird. Das Vorliegen von neun ^{13}C -Resonanzen für tpb ist also schon ein erstes Indiz für die Koordination eines nicht C_s -symmetrischen Liganden an $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})]^{2+}$.

2.2.3.5 Umsetzung mit weiteren Kohlenhydraten

Unter Einsatz von reduzierenden Zuckern wie D-Erythrose und D-Ribose entstanden blaue Feststoffe, deren Massenpeaks mit den theoretisch berechneten ($m/z = 534 [M^+]$ bzw. $m/z = 564 [M^+]$) übereinstimmen. Obwohl die Kristallisationsansätze in Chloroform/*n*-Pentan- bzw. Dichlormethan/*n*-Pentan-Mischungen erfolglos waren, kann durch MS das Entstehen von Komplexen der formalen Zusammensetzung $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{D-EryH}_{-2})]$ bzw. $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{D-RibH}_{-2})]$ nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Reaktion mit reduzierenden Kohlenhydraten scheinen zu zeigen, dass das $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})]^{2+}$ -System nicht anfällig gegenüber reduzierenden Bedingungen ist. Demnach konnten erstmalig neben dem Komplex $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{D-RibH}_{-2})]$ reduzierende Kohlenhydrate an Rhenium stabilisiert werden. Nach den MS-Ergebnissen ist es wahrscheinlich, dass die Kohlenhydrate, wie bei den vorgestellten Komplexen gezeigt werden konnte, in einer zweifach deprotonierten Form an Rhenium(v) gebunden sind.

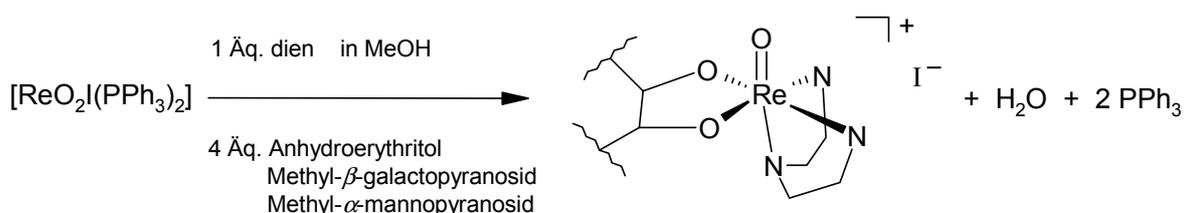
Auch bei Einsatz der Methylglycoside Methyl- β -D-ribofuranosid und Methyl- β -D-xylopyranosid entstanden bei der Synthese blaue Niederschläge. Im Massenspektrum zeigt sich der jeweilige Molekülpeak ($m/z = 578 [M^+]$), der eine Koordination dieser Liganden an Rhenium(v) nahe legt. Aber auch hier waren die Kristallisationsansätze erfolglos.

Das gleiche Ergebnis erhält man bei Verwendung der Nucleoside Cytidin und Uridin. Die berechneten Massenpeaks ($m/z = 658 [M^+]$) stimmen mit den gemessenen überein. Die blauen Substanzen konnten ebenfalls nicht kristallisiert werden.

Die NMR-Spektren der Lösungen dieser blauen Feststoffe ergaben keine Erkenntnisse über die genauere Komplexierung der Liganden an Rhenium(v), da keine diskreten Signale bestimmten Atomen zugeordnet werden können.

2.2.4 Rhenium(v)-Kohlenhydrat-Verbindungen mit dien

Der Hilfsligand dien ist wie tpb ein dreizähliger Ligand. Der Einsatz eines gemischten Liganden-Systems mit einem Kohlenhydrat und dien, welche den $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}]^{3+}$ -Kern komplexieren, entspricht wiederum dem ‚3 + 2‘-Konzept. Der wesentliche Unterschied zu den tpb-Komplexen besteht in dem kationischen Charakter der dien-Komplexe. Dadurch werden die Rhenium(v)-Kohlenhydrat-Komplexe wasserlöslich. So entstehen oxidationsstabile, in Wasser lösliche und hydrolysestabile Verbindungen. Diese Eigenschaften entsprechen den Vorgaben der Nuklearmedizin an *in vivo* einsetzbare Substanzen. Weiterhin ist im Vergleich zu tpb dien kostengünstiger und einfacher gebaut. Auch fand der Ligand dien bereits Eingang in die Tumorforschung. So wurden Platin(II)- und Palladium(II)-dien-Komplexe und deren Derivate für die Verwendung zur DNA- und RNA-Struktur-Untersuchung und als Antitumor-Medikament synthetisiert.^[45]



Schema 2.7: Reaktionsschema zur Herstellung der kristallisierten Koordinationsverbindungen von Kohlenhydraten an $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})]^{3+}$.

Ähnlich der Synthese von Rhenium(v)-dien-Aminosäure-Komplexen^[46] wurde als Rhenium-Vorstufe $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ verwendet. Zu der methanolischen Suspension dieser Vorstufe wurde ein Überschuss eines Kohlenhydrates gegeben und bei Raumtemperatur langsam eine methanolische Lösung eines Äquivalents dien dazugetropft. Nach ca. 30 Minuten entstanden rosa Niederschläge der Produkte mit Ausbeuten von 50%. Eine Konkurrenzreaktion war die Bildung des braunen Nebenproduktes $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{dien})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ ^[46]. Der dien-Ligand koordiniert hier meridional. Bei zu schneller Zugabe von dien oder Zugabe mehrerer Äquivalente des dreizähligen Liganden entstand vermehrt Nebenprodukt. Ebenfalls wichtig ist, einen Überschuss an Kohlenhydrat zu verwenden, um das Gleichgewicht in die Richtung des Kohlenhydrat-Produktes zu lenken. Wurde der Ansatz mehrere Tage bei 4 °C in methanolischer Lösung stehen gelassen, entstanden grüne Nadeln der Verbindung $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{PPh}_3)(\text{OMe})]\text{I}_2$, welche mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie vermessen werden konnten. Da der Datensatz zu schlecht ist, kann die Struktur nicht vollständig ausverfeinert werden. Allerdings kann die Formel und

Geometrie des Komplexes angegeben werden (dien koordiniert meridional und Methanolat *trans* zum Oxo-Liganden).

Nach Beendigung der Reaktion und Extraktion von PPh₃ mit Diethylether entstanden aus methanolischer Lösung oder nach Umkristallisation aus Methanol/Ethanol bzw. Methanol/Acetonitril rosa Kristalle. Bei der Stukturlösung zeigt sich, dass das dien facial und als Neutralligand an das Rhenium koordiniert; im Gegensatz dazu koordiniert bei den oben erwähnten Aminosäure-Komplexen das dien meridional. Die Diolato-Einheit des Kohlenhydrates bindet *cis* zum terminalen Oxo-Liganden. Die intensiven Absorptionsbanden der Re^V=O-Doppelbindung des IR-Spektrums ($\nu = 967\text{--}981\text{ cm}^{-1}$) liegen im literaturbekannten Frequenzbereich.

Der äquimolare Einsatz von dien und der Überschuss an Kohlenhydrat sind entscheidend für eine gute Ausbeute bei der Synthese von heteroleptischen, kationischen Rhenium(V)-dien-Kohlenhydrat-Komplexen. Da keine externe Basenzugabe nötig ist, fungiert ein O²⁻-Ion des Eduktes [Re^VO₂I(PPh₃)₂] als Base. Die Verbindungen sind in Wasser löslich, hydrolyse- und oxidationsstabil. Damit wird eine wichtige Voraussetzung für die Verwendung dieser Verbindungen *in vivo* erfüllt.

2.2.4.1 Umsetzung mit Anhydroerythritol

2.2.4.1.1 Struktur- und NMR-Studien

Kristalle von [Re^VO(dien)(AnErytH₂)]I (**17**) entstanden bei 4 °C aus methanolischen Lösungen von [Re^VO₂I(PPh₃)₂], dien und Anhydroerythritol. Die Stukturlösung zeigt, dass, ähnlich zu dem Oxolandiolato-Komplex **13**, zwei Diastereomere in der asymmetrischen Einheit vorliegen. Die *syn*- und *anti*-Konfiguration des Komplexes, der in der Raumgruppe *P*2₁/*n* kristallisierte, ist zu gleichen Teilen im Kristall enthalten. Das Isomer *anti*-**17** weist eine geringere Spannung im Re–O–C₂–O-Fünfring (O22–C22–C23–O23-Torsionswinkel: –6.1°) als *syn*-**17** (O13–C13–C12–O12-Torsionswinkel: 29.7°) auf.

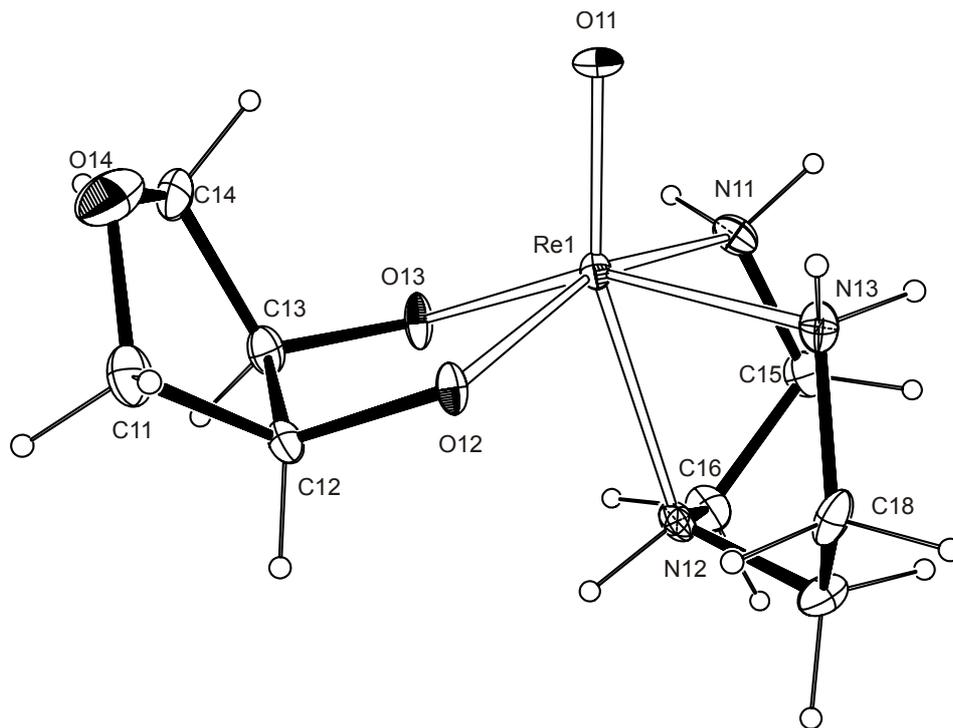


Abbildung 2.18: ORTEP-Darstellung des Kations von *syn-17*. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re1–O11 1.691(4), Re1–O13 1.936(4), Re1–O12 1.953(4), Re1–N13 2.161(5), Re1–N11 2.184(6), Re1–N12 2.269(5), O11–Re1–O13 109.0(2), O11–Re1–O12 110.1(2), O13–Re1–O12 82.72(19), O11–Re1–N13 95.1(2), O13–Re1–N13 155.7(2), O12–Re1–N13 87.1(2), O11–Re1–N11 89.8(2), O13–Re1–N11 88.1(2), O12–Re1–N11 159.9(2), N13–Re1–N11 94.3(2), O11–Re1–N12 161.2(2), O13–Re1–N12 82.6(2), O12–Re1–N12 85.54(19), N13–Re1–N12 74.7(2), N11–Re1–N12 75.6(2). Torsionswinkel (°): O13–C13–C12–O12: 29.7(7).

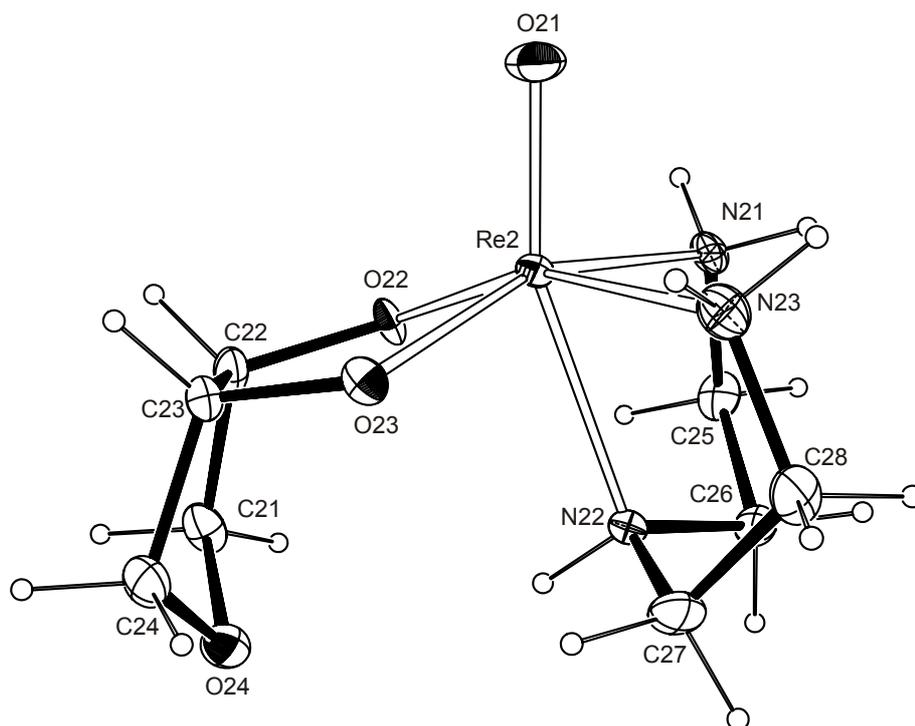


Abbildung 2.19: ORTEP-Darstellung des Kations von *anti*-**17**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re2–O21 1.695(5), Re2–O23 1.929(5), Re2–O22 1.931(4), Re2–N21 2.166(6), Re2–N23 2.175(6), Re2–N22 2.280(5), O21–Re2–O23 110.7(2), O21–Re2–O22 109.8(2), O23–Re2–O22 82.74(19), O21–Re2–N21 92.3(2), O23–Re2–N21 156.8(2), O22–Re2–N21 86.9(2), O21–Re2–N23 91.6(2), O23–Re2–N23 87.7(2), O22–Re2–N23 158.5(2), N21–Re2–N23 94.7(2), O21–Re2–N22 160.2(2), O23–Re2–N22 83.7(2), O22–Re2–N22 84.9(2), N21–Re2–N22 74.8(2), N23–Re2–N22 74.9(2). Torsionswinkel (°): O22–C22–C23–O23: –6.1(7).

Rosa Lösungen der in D₂O gelösten Verbindung **17** blieben bei Raumtemperatur eine Woche lang stabil, ehe sie sich braun verfärbten. Aufgrund des Vorkommens der beiden Diastereomeren auch in Lösung erhält man im NMR-Spektrum zwei Signalsätze, die allerdings nicht eindeutig den jeweiligen Diastereomeren zugeordnet werden können. Da die beiden Konfigurationsisomere in Lösung im zeitlichen Mittel spiegelsymmetrisch sind, wird eine Resonanz für C1 und C4 bzw. C2 und C3 des Oxolandiolo-Liganden detektiert. Das Diastereomerenverhältnis in methanolischer Lösung betrug unabhängig von der Anzahl an Anhydroerythritol-Äquivalenten und der Temperatur 1:1.

Tabelle 2.11: Verschiebungen der Signale des Oxolandiolo(2-)-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum (δ) einer [D2]-wässrigen Lösung von **17**. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand sind als $\Delta\delta$ in angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atomen und deren H-Atomen sind fett dargestellt. Die *kursiv* gesetzten Werte gehören zu einem Signalsatz. Unter dem $\Delta\delta$ der ^1H -Signale sind die Spinmultiplizität und die 2J -Kopplung in [Hz] angegeben.

		C2/C3	C1/C4
[Re ^V O(dien)(AnErytH ₋₂)]	δ	99.4/99.1	76.0/75.5
	$\Delta\delta$	29.2/28.9	5.4/4.9
		H2/H3	H1/H4
	δ	5.35/5.24	4.25/4.00 // 3.85/3.75
	$\Delta\delta$	1.2/1.1	0.3/0.4 // -0.1/0.1
		m	ddd, 10.4

Tabelle 2.11 (Fortsetzung): Verschiebungen des dien-Liganden

		C6/C7	C5/C8
[Re ^V O(dien)(AnErytH ₋₂)]	δ	49.6/49.3	43.6/43.3
	$\Delta\delta$	-1.3/-1.6	3.5/3.2
		H6/H7	H5/H8
	δ	2.34/2.63 // 2.39/2.70	3.03/2.94 // 2.96
	$\Delta\delta$	-0.2/0.1 // -0.2/0.1	0.5/0.4 // 0.5
		m	m

2.2.4.1.2 Quantenchemische Berechnungen

Eine bisher ungeklärte Frage ist, warum das dreizählige dien nicht meridional koordiniert. Dieses so konfigurierte Fragment findet sich bei den oben erwähnten Aminosäure-Komplexen. Auch entsteht das *mer*-[Re^VO(dien)]³⁺-Fragment bei Zugabe von dien zu [Re^VO₂I(PPh₃)₂] unter Bildung von [Re^VO₂(dien)(PPh₃)]I und bei längerem Verweilen der heteroleptischen Kohlenhydrat-Komplexe in Methanol unter Bildung von [Re^VO(dien)(PPh₃)(OMe)]I₂. Um die Energieunterschiede zwischen den theoretisch möglichen Isomeren herauszufinden, wurden mit der Methode PBE1PBE/6-31G(d,p)(Re:ECP+6s5p3d) die Energien des *syn*-, des *anti*-Isomers und einer

isomeren Verbindung gleicher Konstitution mit dem mer -[Re^VO(dien)]³⁺-Fragment berechnet und deren Geometrien optimiert (Abbildung 2.20).

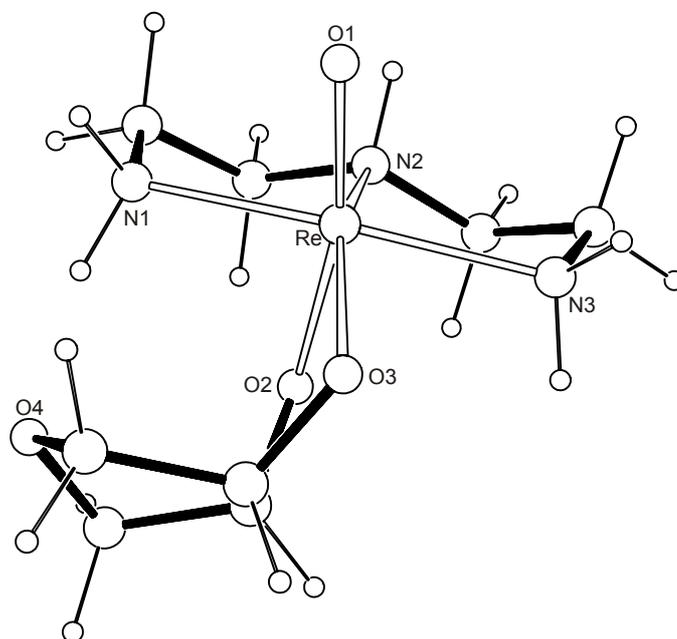


Abbildung 2.20: Ergebnis der Geometrieoptimierung für das Kation von mer -[Re^VO(dien)(AnErythH₂)]⁺ (**18**) nach der DFT-Rechnung. Abstände (Å): Re–O1 1.705, Re–O2 2.003, Re–O3 1.964, Re–N1 2.191, Re–N2 2.138, Re–N3 2.186.

Beim Vergleich der Bindungsabstände und der Winkel des *anti*-Isomers mit der berechneten *anti*-Form (Tabelle 2.12), lässt sich erkennen, dass diese relativ gut übereinstimmen. Lediglich der Re2–N22-Abstand und der N21–Re2–N23-Winkel weisen eine etwas größere Abweichung auf. Dies kann mit den im Kristall ausgebildeten Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Stickstoff-gebundenen Wasserstoffatomen und dem Iodid-Ion erklärt werden (N21⋯I1 2.81, N22⋯I1 3.17, N23⋯I1 2.87 Å). Die Übereinstimmung des *syn*-Isomers mit der berechneten *syn*-Form ist ebenfalls gut.

Tabelle 2.12: Vergleich der Röntgenstruktur von *anti*-[Re^VO(dien)(AnErytH₋₂)]⁺ und der geometrieoptimierten Struktur nach DFT-Rechnung.

Bindungen (Å) und Winkel (°)	Röntgenstruktur	DFT-Rechnung
Re2–O21	1.695(5)	1.689
Re2–O23	1.929(5)	1.919
Re2–O22	1.931(4)	1.922
Re2–N21	2.166(6)	2.219
Re2–N23	2.175(6)	2.207
Re2–N22	2.280(5)	2.357
O21–Re2–O23	110.7(2)	113.3
O21–Re2–O22	109.8(2)	112.2
O21–Re2–N21	92.3(2)	92.7
O21–Re2–N23	91.6(2)	93.8
O21–Re2–N22	160.2(2)	159.4
O23–Re2–N21	156.8(2)	153.5
O23–Re2–O22	82.74(19)	83.1
O23–Re2–N22	83.7(2)	82.0
N21–Re2–N23	94.7(2)	104.1
N21–Re2–N22	74.8(2)	74.3
O22–C22–C23–O23	-6.1(7)	2.6

Bei beiden berechneten Isomerstrukturen weist der O–C–C–O-Torsionswinkel des Chelat-Fünfringes den Wert 2.6° auf. Den großen Unterschied zum *syn*-Isomer mit einem Torsionswinkel von 29.7° kann mit Packungseffekten im Kristall erklärt werden.

Tabelle 2.13: Vergleich der DFT-berechneten relativen Energien der drei möglichen Isomere

	<i>syn-17</i>	<i>anti-17</i>	18
$\Delta E + \Delta ZPE$ in kJ mol ⁻¹	19.5	0.0	53.6

Die berechneten Energien der drei DFT-optimierten Isomere sind in Tabelle 2.13 zusammengestellt. Die Energien wurden um die Nullpunktsenergien (ZPE) korrigiert, bei denen ein empirisch bestimmter Skalierungsfaktor von 0.93 eingerechnet ist.

Die Berechnungen zeigen, dass das Isomer *anti-17* das stabilste und Komplex **18** mit meridional koordiniertem dien energetisch am ungünstigsten ist.

Bei einer NBO-Analyse erniedrigt sich die $\text{Re}^{\text{V}}\text{-O}$ -Bindungsordnung des theoretischen Komplexes **18** im Vergleich zu Verbindung **17** von 0.84 nach 0.75, wohingegen die $\text{Re}^{\text{V}}\text{-N}$ -Bindungsordnung sich von 0.20 nach 0.29 erhöht. Von dieser Analyse ausgehend lässt sich keine Erklärung für den errechneten Energieunterschied machen.

Das Ergebnis stimmt gut mit einem experimentellen Befund überein. So gelang es nicht, $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{dien})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ mit Anhydroerythritol in Methanol mit oder ohne Basenzugabe zur Zielverbindung **18** umzusetzen.

2.2.4.2 Umsetzung mit Methyl- α -D-mannopyranosid

Rosa Kristalle von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}_{2,3}\text{H}_{-2})]\text{I}$ (**19**) entstanden nach Umkristallisation aus Methanol/Acetonitril (1:1). Die Strukturlösung, die in der Raumgruppe $P2_1$ gelang, zeigt, dass der Pyranosid-Ligand über die *cis*-Diol-Gruppe mit O2 und O3 an Rhenium gebunden ist. Im Gegensatz zum Oxolandiolato-Komplex **17** enthält die asymmetrische Einheit nur das *syn*-Isomer.

Wie in der Kristallstruktur ist auch in Lösung nur ein Isomer zu beobachten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist nur ein Signalsatz zu erkennen. Da durch den Pyranosid-Ligand die Symmetrie des Rhenium-Eduktes abgebaut wird, ergeben sich vier Resonanzen für den dien-Liganden. Diese sind exemplarisch für $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})]^{3+}$ -Komplexe mit unsymmetrischen Kohlenhydraten in Tabelle 2.14 aufgelistet.

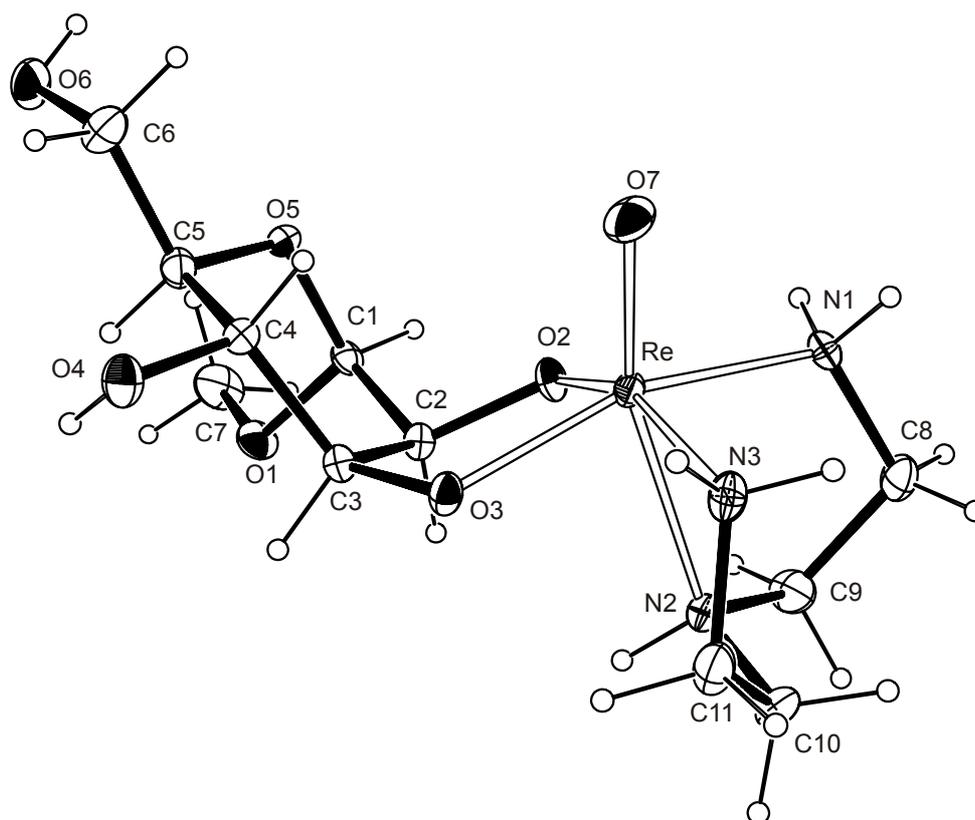


Abbildung 2.21: ORTEP-Darstellung des Kations von **19**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re–O7 1.695(4), Re–O2 1.920(4), Re–O3 1.935(4), Re–N1 2.166(4), Re–N3 2.173(5), Re–N2 2.290(4), O7–Re–O2 111.7(2), O7–Re–O3 110.4(2), O2–Re–O3 82.68(17), O7–Re–N1 94.3(2), O2–Re–N1 81.74(17), O3–Re–N1 154.38(19), O7–Re–N3 90.5(2), O2–Re–N3 157.69(16), O3–Re–N3 87.69(17), N1–Re–N3 99.33(17), O7–Re–N2 160.13(19), O2–Re–N2 84.28(18), O3–Re–N2 82.46(17), N1–Re–N2 75.9(2), N3–Re–N2 74.51(17). Torsionswinkel (°): O2–C2–C3–O3: –32.5(6). Faltungsparameter des Pyranoseringes:^[42] $Q = 0.493 \text{ \AA}$, $\theta = 20.4$, $\varphi_2 = 341^\circ$.

Tabelle 2.14: Verschiebungen der Signale des dien- und Methyl- α -D-mannopyranosidato(2-)-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) einer [D2]-wässrigen Lösung von **19**. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand sind als $\Delta\delta$ angegeben.

		C1	C2/C3	C4	C5	C6	C7
[Re ^V O(dien) (Me- α -D-Manp2,3H ₂)]	δ	101.4	94.5/92.7	68.1	71.2	61.3	55.3
	$\Delta\delta$	0.2	*	0.9	-1.6	0.0	0.2

* C2 und C3 des Eduktes bei $\delta = 70.3$ bzw. 70.9 . Deswegen ist keine Aussage über ein $\Delta\delta$ möglich.

Tabelle 2.14 (Fortsetzung):

		C9/C10	C8/C11
[Re ^V O(dien)(Me- α -D-Manp2,3H ₋₂)]I	δ	51.0/49.3	44.6/43.2
	$\Delta\delta$	0.1/-1.6	4.5/3.1

Um die hydrolytische Stabilität von **19** zu untersuchen, wurde der Komplex und freies Mannosid in D₂O gelöst und ¹H-NMR spektroskopisch untersucht. Dabei wurde die Resonanz bei $\delta = 5.15$ (H2 oder H3 des Pyranosids) mit der des freien Glycosids verglichen. Erst nach sechs Tagen bei Raumtemperatur zeigte sich ein signifikanter Abfall der Intensität des Komplexsignals und die anfangs rosa Lösung wurde bräunlich.

2.2.4.3 Umsetzung mit Methyl- β -D-galactopyranosid

Rosa Kristalle von [Re^VO(dien)(Me- β -D-Galp3,4H₋₂)]I (**20**) entstanden nach Umkristallisation aus Methanol/Ethanol (1:1). Die Strukturlösung (Raumgruppe *P2₁2₁2*) zeigt, dass der Pyranosid-Ligand von **20** wie bei dem Galactopyranosidato-Komplex **14** über die *cis*-Diol-Gruppe mit O3 und O4 an das Rhenium gebunden ist. Auch hier enthält die asymmetrische Einheit nur das *syn*-Isomer. Das Sauerstoffatom O6 ist fehlgeordnet und befindet sich auf zwei Lagen O6A und O6B.

Im ¹³C-Spektrum ist neben den Edukten nur ein Signalsatz zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass auch in Lösung nur ein Isomer vorliegt und somit andere mögliche Komplettierungsmuster wie das der *trans*-stehenden Sauerstoffatome O2 und O3 ausschließt.

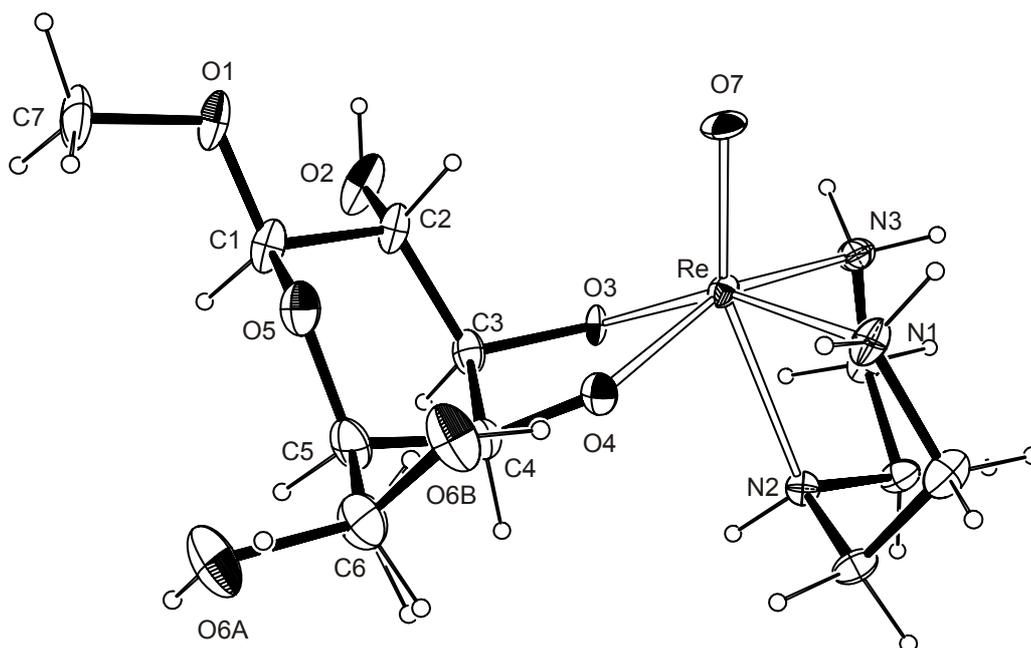


Abbildung 2.22: ORTEP-Darstellung des Kations von **20**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Re1–O7 1.698(4), Re1–O4 1.925(4), Re1–O3 1.945(4), Re1–N1 2.158(5), Re1–N3 2.167(6), Re1–N2 2.267(6), O7–Re1–O4 113.2(2), O7–Re1–O3 109.4(2), O4–Re1–O3 83.13(17), O7–Re1–N1 93.9(3), O4–Re1–N1 82.5(2), O3–Re1–N1 156.1(2), O7–Re1–N3 89.0(2), O4–Re1–N3 157.6(2), O3–Re1–N3 86.9(2), N1–Re1–N3 99.5(2), O7–Re1–N2 158.5(2), O4–Re1–N2 84.5(2), O3–Re1–N2 83.97(18), N1–Re1–N2 75.7(2), N3–Re1–N2 74.6(2). Torsionswinkel (°): O3–C3–C4–O4: 38.0(7). Faltungsparameter des Pyranosringes:^[42] $Q = 0.541(7)$ Å, $\theta = 14.9(7)$, $\varphi_2 = 11(3)^\circ$.

Tabelle 2.15: Verschiebungen der Signale des Methyl- β -D-galactopyranosidato(2-)-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) einer methanolischen Lösung von **20**. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand sind als $\Delta\delta$ angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atomen sind fett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
[Re ^V O(dien) (Me- β -D-Galp3,4H ₂)]	δ	104.1	72.2	94.6	93.6	75.4	61.7	55.6
	$\Delta\delta$	-0.2	1.3	21.2	24.9	0.4	0.8	0.0

2.2.4.4 Umsetzung mit weiteren Kohlenhydraten

Eine erfolgreiche Umsetzung gelang ebenfalls mit Adenosin, D-Arabitol und D-Mannitol. Da sich allerdings bei keinem der Ansätze Kristalle bildeten, wurde versucht, die Koordination der Liganden mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu klären.

Aufgrund der bisher gesammelten Ergebnisse über den CIS der Kohlenhydrat-Liganden, die in dem bekannten $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{diolato})]^+$ -Strukturmuster zugrunde liegen, kann auf Basis der Resonanzen der komplexierten Kohlenhydrate im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 2.16) deren Koordination an das Rhenium erläutert werden (Abbildung 2.23).

Ein interessantes Beispiel ist der Adenosin-Komplex **21**. Da sich in der Synthese bei 80 °C nur ein Isomer bildet, ist das Spektrum übersichtlich (Abbildung 2.24). Bei dessen Auswertung zeigt sich, dass die Chelat-Brücken zwischen N7 bzw. N1 und dem Aminstickstoff nicht an Rhenium koordinieren, da der CIS für C5, C6 bzw. C8 sehr klein ist. Zugleich beträgt der CIS für C2' und C3' 26.8 und 28.0, was eindeutig auf eine Koordination des Adenosins über die Diolfunktion des Furanosringes hinweist. Für die Verbindung des komplexierten Adenosins kann demnach die Formel $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{AdoH}_{-2})]\text{I}$ postuliert werden. Diese Zusammensetzung kann durch MS bestätigt werden ($m/z = 571 [M^+]$).

Methanolische Lösungen des Arabitol-Produktes enthalten zwei Isomere. Dies lässt sich aus zwei Signalsätzen im ^{13}C -NMR-Spektrum schließen. Die Koordination über die *threo*-Diol-Funktion kann mit dem CIS des komplexierten Liganden gezeigt werden. Damit wird die bevorzugte Komplexbildung der *threo*-Funktion anstelle der *erythro*-Funktion nachgewiesen.

Dieses Komplexbildungsmuster tritt auch beim Mannitol-Komplex auf. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Mannitols in Methanol wird auch hier in der Synthese bei 80 °C gerührt.

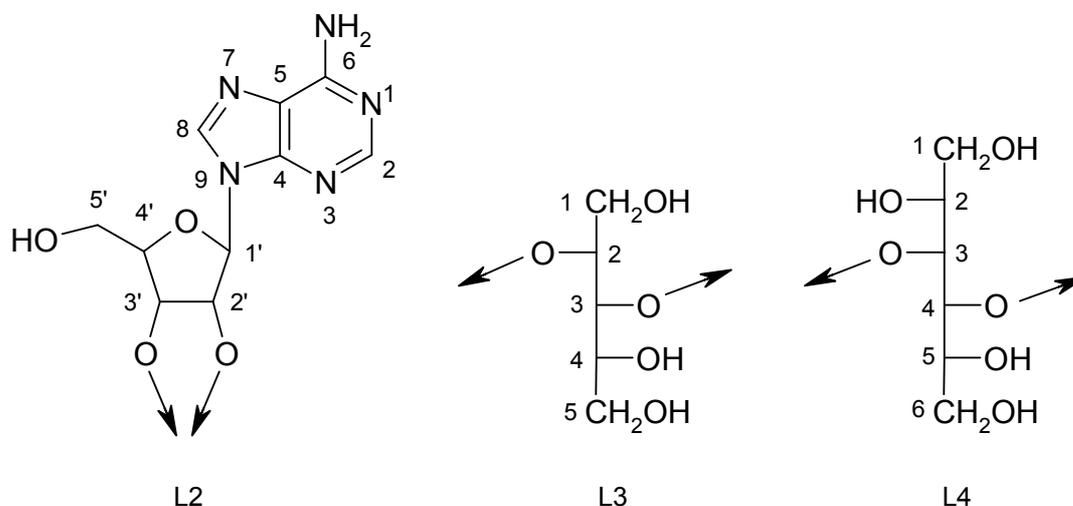


Abbildung 2.23: Liganden Adenosin (L2), D-Arabit (L3) und D-Mannit (L4). Die Pfeile kennzeichnen die vermuteten Koordinationsstellen.

Tabelle 2.16: Verschiebungen der Signale des koordinierenden Liganden L2 im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ) einer methanolischen Lösung. Die relativen Verschiebungen im Vergleich zu unkomplexiertem Ligand sind als $\Delta\delta$ angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atomen sind fett dargestellt.

		C1'	C2'	C3'	C4'	C5'	C2	C4	C5	C6	C8
L2*	δ	88.9	100.0	98.0	85.7	61.3	151.6	147.4	118.0	154.4	139.8
	$\Delta\delta$	1.2	26.8	28.0	0.6	0.4	0.2	0.0	0.2	0.0	0.0

* Spektrum in D_2O gemessen

Tabelle 2.16 (Fortsetzung): Verschiebungen von L3

		C1	C2	C3	C4	C5
L3	δ	66.0/65.3	97.0/96.7	94.7/94.0	75.0/73.7	64.2/63.4
	$\Delta\delta$	2.6/1.8	26.6/26.2	23.9/23.2	4.4/3.5	1.0/0.1

Tabelle 2.16 (Fortsetzung): Verschiebungen von L4

		C1/C6	C2/C5	C3/C4
L4	δ	63.3/62.2	73.8/64.5	97.1/93.1
	$\Delta\delta$	-0.3/-1.5	3.9/-5.4	25.5/21.6

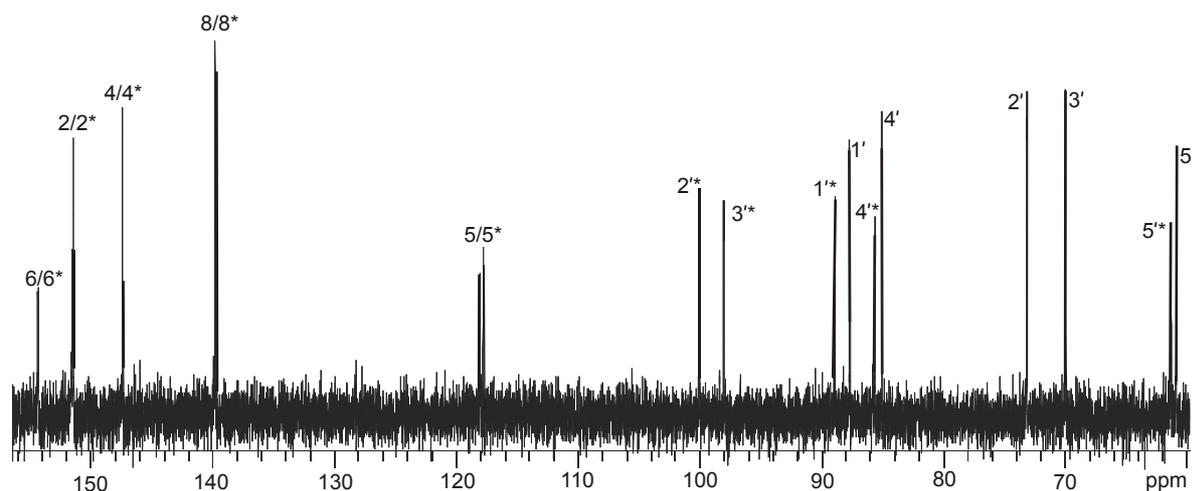


Abbildung 2.24: ^{13}C -NMR-Spektrum in D_2O von freiem und komplexiertem (*) Adenosin von **21**.

Weniger erfolgreich waren die Umsetzungen den reduzierenden Kohlenhydraten D-Lyxose bzw. D-Xylose. Bei diesen Syntheseversuchen entstanden keine rosa Niederschläge sondern grünbraune Lösungen, aus denen schwerlösliche Niederschläge ausfielen, die analytisch nicht charakterisiert werden konnten. Bei Verwendung von Methyl- α -D-glucopyranosid oder Methyl- β -D-xylopyranosid, die nur *trans*-Diol-Gruppen besitzen, fielen rotbraune Niederschläge aus. Die Resonanzen der ^{13}C -NMR-Spektren der gelösten Niederschläge ließen keine Zuordnung zu.

2.2.4.5 Nachweis radioaktiver Rhenium(V)-Kohlenhydrat-Verbindungen durch HPLC-Untersuchungen

Die gute Wasserlöslichkeit sowie die Oxidations- und Hydrolysestabilität dieser Verbindungen sind die Grundlage für deren Verwendung in der Nuklearmedizin. Sowohl bei Applikation der Radiopharmaka als auch bei deren meist „vor-Ort“-Synthese werden kleinste Substanzmengen verwendet. Um diese radioaktiven Verbindungen analytisch erfassen zu können, ist eine Methode nötig, die kleinste Substanzmengen detektieren kann. Die analytische Methode, die sich hierzu bewährt hat, ist die HPLC-Chromatographie. Daher müssen die für die Anwendung relevanten nichtradioaktiven Verbindungen chromatographiert werden, um Referenzwerte und ein typisches chromatographisches Profil der Verbindungen zu erhalten.

Für die kationischen dien-Verbindungen wurde eine Kationen-Austauscher-Säule verwendet. Als Eluent wurde eine 0.05 M Na_2SO_4 -Lösung eingesetzt (Methode A). Abbildung 2.25 zeigt ein Chromatogramm des rosa Rückstandes am Ende der Synthese des Mannopyranosid-Komplexes **19**. Die Retentionszeiten (t_R) sind von der jeweiligen Konzentration abhängig – bei geringerer Stoffkonzentration erhöht sich t_R ; sie sind hinter den t_R in [min] angegeben. Die Peaks können folgendermaßen zugeordnet werden:

Die Retentionszeit (t_R) des kationischen Komplexes **19** beträgt 7.6 Minuten [33.7]. Der Peak bei 9.7 Minuten [1.0] lässt sich dem Perrhenat zuordnen. Das Nebenprodukt $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{dien})(\text{PPh}_3)]^+$ besitzt eine t_R von 2.3 Minuten [5.0].

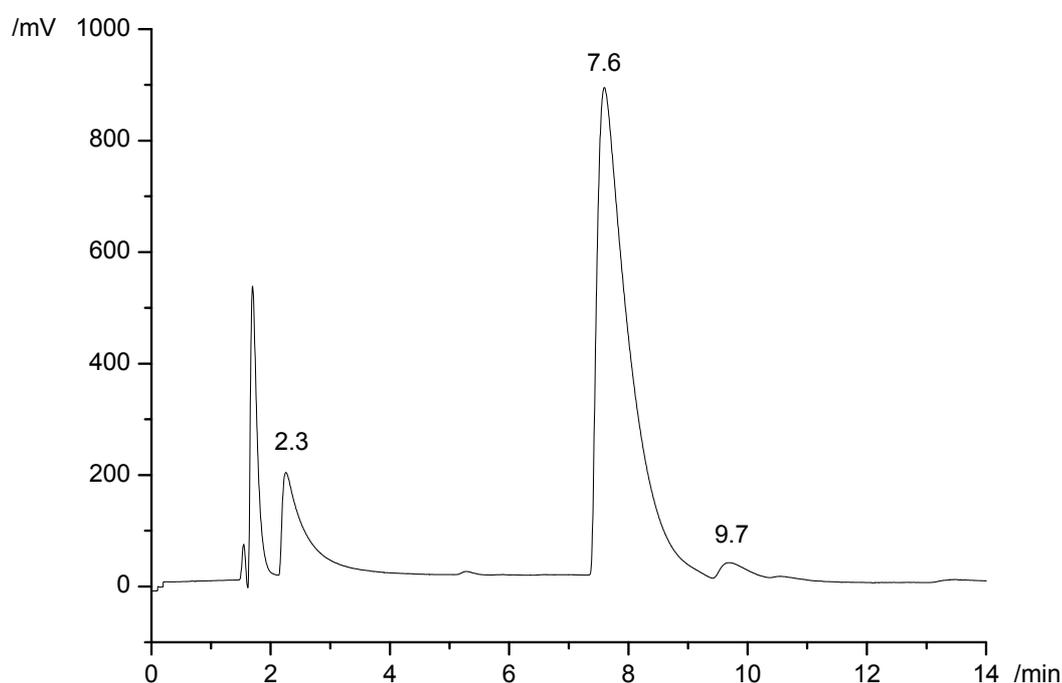


Abbildung 2.25: HPLC-Chromatogramm (Absorption bei 255 nm) des rosa Rückstandes am Ende der Synthese von **19** nach Methode A.

Die HPLC-Chromatogramme der dien-Verbindungen **17** und **20** besitzen ein ähnliches Profil. Nur die die Retentionszeiten der Zielverbindungen sind unterschiedlich:

im Fall der Oxolandiolato-Verbindung **17** liegt sie bei 10.5 Minuten [41.7] und im Fall der Galactopyranosid-Verbindung **20** bei 6.4 Minuten [18.6].

Aufgrund der sehr guten Stabilität der dien-Verbindungen in Wasser und der Möglichkeit, sie durch HPLC nachzuweisen, kann der nächste Schritt erfolgen. Hierbei soll versucht

werden, radioaktive Rhenium(v)-Kohlenhydrat-Verbindungen zu synthetisieren und nachzuweisen.

So wurde die Synthese des Mannopyranosid-Komplexes **19** mit radioaktivem Rhenium, ausgehend von $^{188}\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$, reproduziert. Die Syntheseführung unterscheidet sich von der mit „kaltem“ (nichtradioaktivem) Rhenium dahingehend, dass die Stöchiometrien nicht mehr eingehalten werden können, da die eingesetzten Mengen radioaktiven Rheniums im nanomolaren Bereich liegen.

Das Profil des erhaltenen HPLC-Chromatogramms in Abbildung 2.26 gleicht dem der kalten Verbindung in Abbildung 2.25. Da diese Messung an einer HPLC-Anlage mit längeren Flusswegen durchgeführt wurde, verschieben sich die Retentionszeiten. Weiter lässt sich beobachten, dass bei der Synthese vermehrt das Nebenprodukt $[\text{}^{188}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{dien})(\text{PPh}_3)]^+$ ($t_{\text{R}} = 3.5$ Minuten) entstand. $^{188}\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ wird bei 12.2 Minuten detektiert und das Zielprodukt $[\text{}^{188}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H-2})]^+$ (Kation von **22**) kann mit einer Retentionszeit von 10.1 Minuten identifiziert werden.

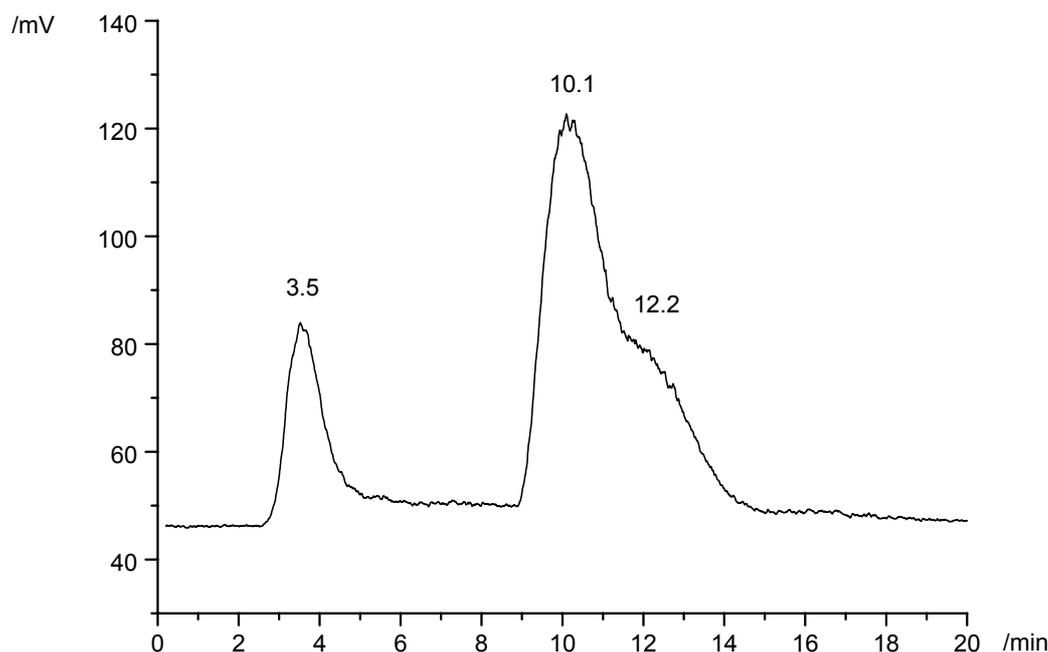


Abbildung 2.26: n.c.a. HPLC-Chromatogramm (γ -Detektion) des Rückstandes am Ende der ^{188}Re -Synthese von **22** nach Methode A.

Es gelang also, radioaktive Rhenium(v)-Kohlenhydrat-Verbindungen zu synthetisieren und mit der oben beschriebenen Methode nachzuweisen. Um nun solche Verbindungen in die

Nuklearmedizin einzuführen, muss nach der Methode des *Prelabeling* ein *Linker* gefunden werden, der das Rhenium mit dem Tenascin-Antikörper verbindet. Der Kohlenhydrat-Ligand könnte nun so modifiziert werden, dass er mit der Kohlenhydratkomponente das Rhenium komplexiert und über einen *Spacer* mit einer funktionellen Gruppe wie einer Säuregruppe an den Antikörper gekoppelt werden kann.

Ein anderer Ansatz für die Verwendung radioaktiver dien-Verbindungen wäre ihre direkte Applikation auf Tumorzellen. Sie besitzen aufgrund ihres hohen Stoffwechsels einen vermehrten Bedarf an Nukleosiden als das umliegende Gewebe. Ein Ansatz in dieser Richtung ist die Verwendung von Nukleosiden als Liganden für eine radioaktive Verbindung. Der Adenosin-Komplex **21** kommt solchen Voraussetzungen sehr nahe. Deshalb soll auch diese Verbindung mit der HPLC nachgewiesen werden. **21** wurde ebenfalls mit Methode A chromatographiert, allerdings kam der Produktpeak sehr nahe der Lösungsmittelfront und seine Absorption wurde von der des Adenosins überlagert.

Bei Verwendung einer RP-Säule mit polarem *Endcapping* (Eluent: 0.05 M KH_2PO_4 /0.03 M H_3PO_4 (pH: 2.5)) gelang die Trennung der verschiedenen Substanzen (Abbildung 2.27), die in dem rosa Rückstand am Ende der Synthese von **21** vorhanden sind. Die Retentionszeiten sind unter Verwendung dieser RP-Säule nicht abhängig von den Konzentrationen der Verbindungen. Die Retentionszeit des Adenosin-Komplexes **21** beträgt 12.9 Minuten; t_R des freien Adenosins liegt bei 7.8 Minuten. Der Peak bei 5.3 Minuten konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Da diese Substanz wie **21** bei 505 nm absorbiert, handelt es sich wohl um ein Re^V -dien-Adenosin-Isomer; sein molarer Anteil entspricht ungefähr einem Zehntel des Komplexes **21**. Ein geringer Anteil an Perrhenat ($t_R = 1.3$ Minuten) ist auch vorhanden. Auffällig ist, dass bei der Synthese kein $[\text{Re}^V\text{O}_2(\text{dien})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ entstand. Dies entspricht auch der Beobachtung, dass die Ausbeute bei der Darstellung der Adenosin-Verbindung **21** mit 70% um einiges höher war als bei den übrigen dien-Verbindungen.

Um die Hydrolysestabilität und die Oxidationsempfindlichkeit von **21** zu untersuchen, wurde der rosa Rückstand in Wasser gelöst und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Der Zerfall des Komplexes wurde durch HPLC detektiert. Nach 24 Stunden verringerte sich der Peak des Adenosin-Komplexes um ein Drittel, nach zwei Tagen um zwei Drittel und nach sechs Tagen konnte nur noch ungefähr ein Prozent des Produktes erfasst werden. Gleichzeitig mit dem Abfall der Intensität des Produkt-Peaks wurde der Perrhenat-Peak größer. Mit dieser Untersuchung kann gezeigt werden, dass Rhenium(v) unter den obigen Bedingungen zu Rhenium(vii) oxidiert. Dieser Prozess kann nicht durch Einrühren von Luft-Sauerstoff beschleunigt werden.

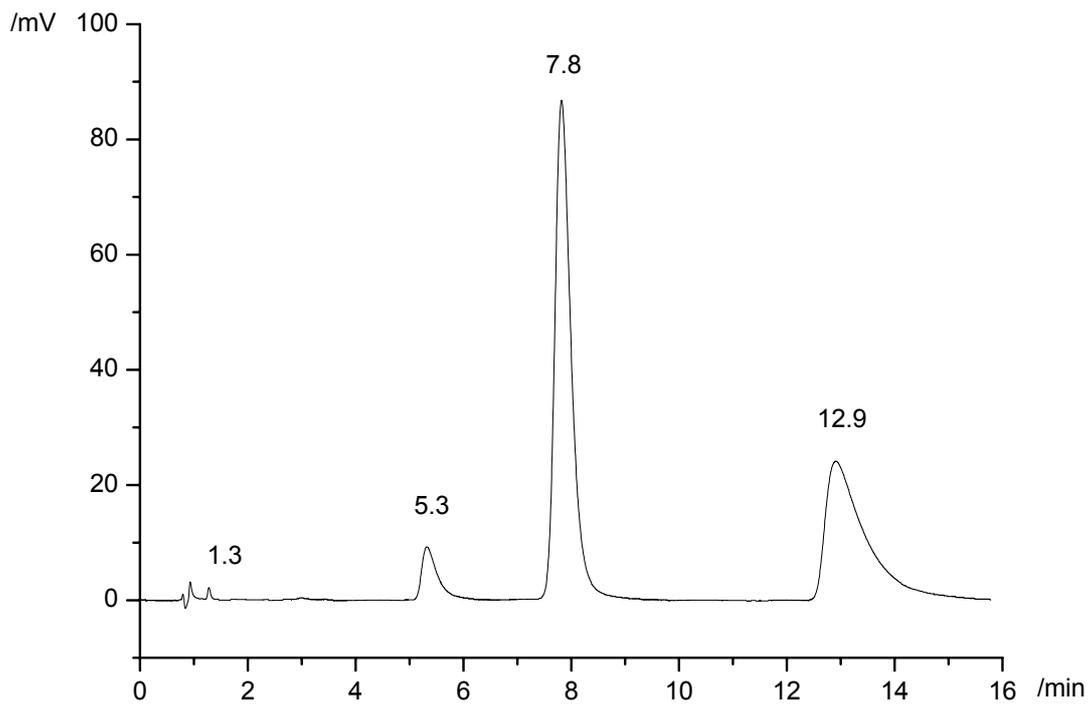


Abbildung 2.27: HPLC-Chromatogramm (Absorption bei 255 nm) des rosa Rückstandes am Ende der Synthese von **21** nach Methode B.

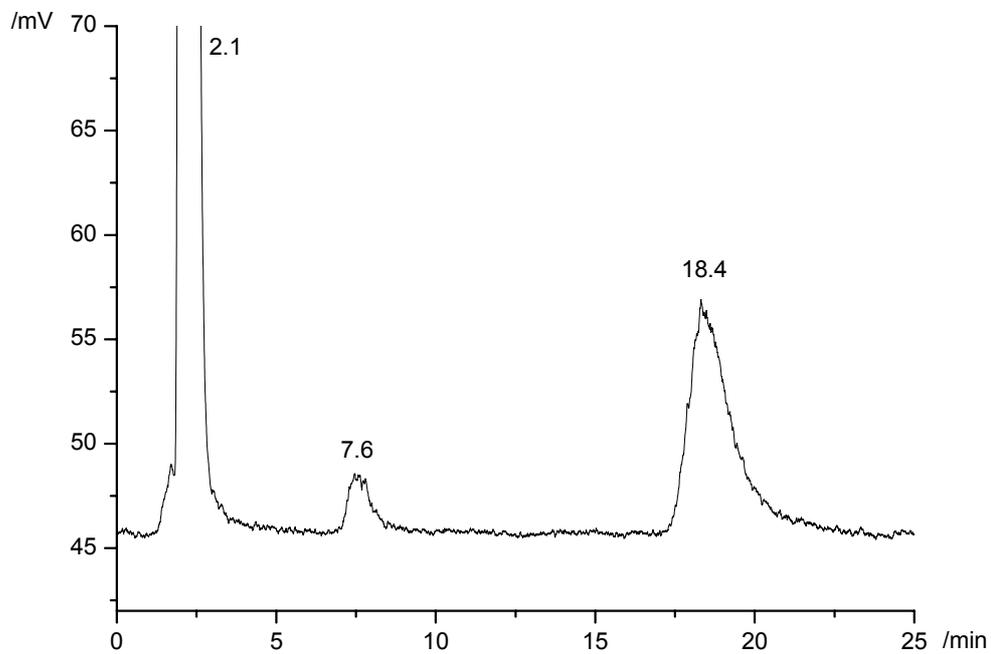


Abbildung 2.28: n.c.a. HPLC-Chromatogramm (γ -Detektion) des Rückstandes am Ende der ^{188}Re -Synthese von **23** nach Methode B.

Nun waren die Grundlagen vorhanden, $[\text{}^{188}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{AdoH}_{-2})]^+$ (Kation von **23**), analog zur Synthese von **22**, herzustellen. Anhand des Chromatogramms (Abbildung 2.28) kann unter Berücksichtigung der längeren Flusswege die Existenz von **23** ($t_{\text{R}} = 18.4$ Minuten) nachgewiesen werden. Leider ist die radiochemischen Ausbeute sehr gering, was an der hohen Intensität des Perrhenat-Signals ($t_{\text{R}} = 2.1$ Minuten) abgelesen werden kann. Wahrscheinlich lag die Ursache für die geringe Ausbeute in einer ungenügenden Qualität der Edukte. Der Versuch konnte noch nicht wiederholt werden, da die Verfügbarkeit von ${}^{188}\text{ReO}_4^-$ begrenzt ist.

3 Diskussion

3.1 Rhenium-Rhenium-Wechselwirkung

Bei kanten- oder flächenverknüpften Oktaedern kommen sich die Zentralatome nahe. Dies kann Wechselwirkungen zwischen den Metallorbitalen (σ -, π - und δ -Bindungen) zur Folge haben. Im Folgenden wird auf die Korrelation des Re-Re-Abstandes und der Bindungsordnung mit dem Rhenium-Oxidationszustand eingegangen.

Der Re-Re-Abstand des bimolekularen Rhenium(V)-Komplexes **3** (Abbildung 2.3), dem die $[(\mu\text{-O})(\mu\text{-MeO})\text{Re}^{\text{V}}_2]$ -Einheit zugrunde liegt, beträgt 2.46 Å. Neben dem Metallabstand ist auch der spitze Re–O6–Re-Winkel mit 80.2° bzw 73.6° für den Re–O5–Re-Winkel und der stumpfe O5–Re1–O6-Winkel mit 102.7° laut *Böhm et al.*^[25] und *Cotton*^[26] ein eindeutiges Anzeichen für eine Metall-Metall-Bindung. Rhenium(V) besitzt eine d^2 -Elektronenkonfiguration und wäre daher fähig, eine Doppelbindung (σ^2, π^2) zwischen zwei Metallatomen dieser Oxidationsstufe auszubilden. Beispiele aus der Literatur für $\text{Re}^{\text{V}}\text{-Re}^{\text{V}}$ -Bindungen sind Moleküle mit der $[(\mu\text{-O})_2\text{Re}^{\text{V}}_2]$ -Einheit wie $\text{Nd}_4\text{Re}_2\text{O}_{11}$ ^[47] und $\text{La}_6\text{Re}_4\text{O}_{18}$ ^[48]. Auch hier wird eine Re-Re-Doppelbindung diskutiert, da die Länge der Metall-Metall-Bindung zwischen 2.42–2.46 Å liegt.

Eine Wechselwirkung zwischen zwei Rhenium-Atomen in der Oxidationsstufe VI wird bei **4** (Abbildung 2.4) realisiert. Aufgrund der d^1 -Elektronenkonfiguration von Rhenium(VI) ist nur eine Einfachbindung (σ^2) zwischen zwei Rhenium-Atomen möglich. Der Metallabstand von 2.54 Å ist größer als bei **3**. Der längere Abstand begünstigt ein weniger gespanntes und rautenförmiges Re-O-Viereck. Die spitzen Winkel an den Sauerstoffatomen sind mit 82.5° und 81.8° größer und die Bindungslängen beispielsweise von O42–Re2 und O42–Re1 mit 1.93 bzw. 1.92 Å gleichmäßiger. Auch der Umstand, dass die Verbindung NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte, spricht für eine Spinkopplung. Die beobachteten Verschiebungen des Oxolandiolo-Liganden entsprechen denen der in dieser Arbeit vorgestellten diamagnetischen Verbindungen. Die Kopplung der beiden Elektronen am Rhenium würde den Diamagnetismus erklären. Ein Beispiel für eine $\text{Re}^{\text{VI}}\text{-Re}^{\text{VI}}$ -Wechselwirkung aus der Literatur ist der dinukleare Komplex $\text{Re}^{\text{VI}}_2\text{O}_3(\text{OMe})_6$, der in seiner Struktur **4** sehr ähnelt.^[49] Der Re-Re-Abstand von 2.56 Å liegt dementsprechend nahe an dem Wert von **4**. Zwei Methoxo- und ein Oxo-Ligand verbrücken die zwei Re^{VI} -Atome. Der Re–O–Re-Winkel beträgt 83.8° und die Re–(μ)O-Abstände 1.92 Å.

Der von *Ikari et al.*^[50] publizierte anionische $(\mu\text{-O})_2[\text{Re}^{\text{IV}}_2(\text{edta})_2]$ -Komplex ist ein weiterer Beleg für die Korrelation des Oxidationszustandes mit dem Re-Re-Abstand in einem dinuklearen, mit Oxo-Liganden verbrückten Komplex. Der $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-Re}^{\text{IV}}$ -Abstand beträgt 2.36 Å und ist damit kleiner als die vorgestellten $\text{Re}^{\text{V}}\text{-Re}^{\text{V}}$ -Abstände. Die Wechselwirkung der 3d-Elektronen am Rhenium macht diesen kurzen Metallabstand möglich.

3.2 Stabilität der Rhenium(v)-Verbindungen in Abhängigkeit von ihren Liganden

Bei der Synthese von Kohlenhydrat- $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})]$ -Komplexen entstehen Produkte unterschiedlicher Stabilität. Die Beständigkeit der Verbindungen in Lösung ist von dem Unterschied der O–C–O-Torsionswinkel zwischen dem freien Diol und dem des an Rhenium(v) koordinierten Liganden abhängig.

Die Liganden Anhydroerythritol und 1,2-*cis*-Cyclopentandiol begünstigen durch ihren flexiblen Torsionswinkel die Stabilität von **8** und **9**. Um an das Rhenium zu koordinieren, muss keine konformative Spannung in den Liganden erzeugt werden. Dies äußert sich in dem verminderten Auftreten der Nebenprodukte $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{phen})(\text{OR})]$ und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{phen})]$ in ihrer Synthese im Vergleich zur Herstellung von **10** und **11**. Die Erniedrigung des Torsionswinkels (Tabelle 3.1) in der Cyclohexandiolato-Verbindung **10** und der Xylitolato-Verbindung **11** erzeugt die oben erwähnte konformative Spannung in den Liganden. Das vermehrte Auftreten von Nebenprodukten bei ihrer Synthese verursacht wenig aussagekräftige NMR-Spektren. Ein interessanter Aspekt ist, dass **11** im Gegensatz zu **10** bei 80 °C in Methanol synthetisiert werden konnte, obwohl er einen größeren Torsionswinkelunterschied besitzt als **10**. Der Grund ist die flexiblere Konformationsänderung des offenkettigen Alkohols im Vergleich zum Cyclohexandiol. Die Flexibilität offenkettiger Alkohole ist auch bei der Threitolato-tpb-Verbindung **15** und der Erythritolato-tpb-Verbindung **16** zu beobachten. Die leicht mögliche Konformationsänderung ermöglicht die Verringerung des Torsionswinkels. Die Torsionswinkel von **11**, **15** und **16** liegen in dem Bereich von 27.5–35.3°, welcher ein Kompromiss aus ekliptischer Wechselwirkung des Liganden und Komplexbildungsenergie zu sein scheint.

Tabelle 3.1: O–C–C–O-Torsionswinkel τ der chelatisierenden Diolato-Gruppe; $\Delta\tau$ ist die Abweichung von τ des freien Polyols (Referenz hinter dem Wert).

	Bindung über	$\tau / ^\circ$	$\Delta\tau / ^\circ$
10	O, O	43.4	-18.0 ^[34]
11	O2, O3	27.5	-32.7 ^[35]
14	O3, O4	32.3	-23.7 ^[41]
15	O2, O3	34.1	-24.0 ^[43]
16	O1, O2	35.3	-23.9 ^[44]
19	O2, O3	32.5	-23.4 ^[51]
20	O3, O4	38.0	-18.0 ^[41]

Eine nähere Betrachtung der Bindungsparameter der Pyranosid-Verbindungen **14** und **19** zeigt, dass der Kohlenhydrat-Ligand in einer ungewöhnlich gespannten Konformation vorliegt. Die Abweichung von der ungespannten Konformation ist größer als es bei Betrachtung anderer Pyranosidderivate mit *cis*-Diolato-Verknüpfung erwartet werden würde. Zum Vergleich ist der Wert eines Isopropylenderivates des Methyl- β -D-galactopyranosid von 35.5° (20.5° Abweichung)^[52] und der einer monoanionischen Methyl-2,6-di-O-methyl- β -D-galactopyranosid-Einheit, gebunden an das Fragment $V^V O(L\text{-vsal})$, von 44.2° (11.8° Abweichung)^[53] gegeben. Die unerwartet große Verzerrung der Pyranoside bei der Rhenium-Komplexierung kann mit einer schlechten Anpassung der Bindungsstellen vom Metall und der Diol-Einheit erklärt werden. Dies erklärt auch die höhere Instabilität von **14** gegenüber dem Oxolandiolato-Komplex **13**. Bei einem 1:1-Verhältnis von Rhenium und Kohlenhydrat entsteht im Falle des Galactopyranosids kaum Produkt. Die Produktausbeute bei Umsetzung mit Anhydroerythritol liegt bei 40 %.

Abweichend davon konnte keine höhere Stabilität der Oxolandiolato-dien-Verbindung **17** im Vergleich zum entsprechenden Mannosid-Komplex **19** gefunden werden.

Die größere Stabilität der tpb- und dien-Verbindungen im Vergleich zu den phen-Komplexen zeigt sich in der Hydrolyseanfälligkeit der letztgenannten Verbindungen. Dies ist auf die relativ leicht hydrolysierbare Metall-Chlor-Bindung zurückzuführen, welche auch der Grund für die Reaktivität des Eduktes $[Re^V OCl_4]^-$ in Wasser ist. Durch Modifikation der Liganden könnte die Rhenium(v)-Chlor-Bindung weniger reaktiv werden, wie beispielsweise bei der inerten Verbindung Chloro(3-thiopentan-1,5-dithiolato)-oxorhenium(v), die selbst in kochendem Wasser nicht zerfällt.^[54] Die hohe

thermodynamische Stabilität der *tpb*- und *dien*-Verbindungen kann auf ihre Eigenschaft als 18-Elektronen-Komplexe und die Dreizähnigkeit der Liganden zurückgeführt werden. Die Hilfsliganden *dien* und *tpb* sind isolobal zu Cyclopentadienyl. *Dien* und *tpb* stabilisieren die Rhenium(V)-Verbindungen besser als der nur zweizählige 4-Elektronen-Donor *phen*. Zwar sind die *phen*-Komplexe auch 18-Elektronen-Verbindungen, aber aufgrund der schwachen $\text{Re}^{\text{V}}\text{-Cl}$ -Bindung hydrolyseanfälliger.

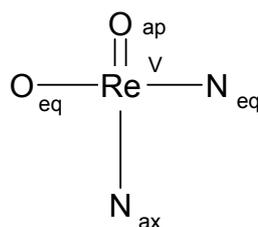
Die *dien*-Verbindungsklasse besitzt das gleiche Strukturmuster wie die Klasse der *tpb*-Verbindungen. Das *dien* bindet immer *facial*, wobei der sekundäre Stickstoff *trans* zur $\text{Re}^{\text{V}}\text{=O}$ -Bindung steht. Mittels der Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie kann kein Hinweis gefunden werden, dass das *dien meridional* und der Oxolandiolato-Ligand *trans* zur $\text{Re}^{\text{V}}\text{=O}$ -Bindung koordiniert. Die quantenchemischen Berechnungen zeigen, dass die Konformation des theoretischen Komplexes **18** zu den Diastereomeren *syn-17* und *anti-17* energetisch benachteiligt ist. Dies stimmt mit den experimentellen Befunden überein. Gemäß der Rechnung ist das Isomer *anti-17* um 19.5 kJ mol^{-1} energetisch stabiler als *syn-17*. In Lösung lässt sich jedoch keine Bevorzugung eines Isomers feststellen.

3.3 Vergleich der Bindungslängen und -winkel der Rhenium(V)- und Rhenium(VI)-Komplexe

Unter Verwendung von *phen*, *tpb* bzw. *dien* als basische Hilfsliganden wurden heteroleptische Rhenium(V)-Kohlenhydrat-Komplexe synthetisiert, die ein ähnliches Strukturmuster aufweisen. Tabelle 3.2 belegt die enge Bandbreite, die die Bindungslängen und Bindungswinkel der verschiedenen Verbindungen untereinander verglichen aufweisen.

Die Werte der Bindungslängen und -winkel sind im Einklang mit den Werten, die bereits in Publikationen zu Rhenium(V)-Verbindungen veröffentlicht wurden.^[8e]

Tabelle 3.2: Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] der Strukturen **8–20** (außer **12** und **18**)



$\text{Re}^{\text{V}}\text{-O}_{\text{ap}}$	$\text{Re}^{\text{V}}\text{-O}_{\text{eq}}$	$\text{Re}^{\text{V}}\text{-N}_{\text{eq}}$	$\text{Re}^{\text{V}}\text{-N}_{\text{ax}}$	$\text{O}_{\text{ap}}\text{-Re}^{\text{V}}\text{-O}_{\text{eq}}$	$\text{O}_{\text{ap}}\text{-Re}^{\text{V}}\text{-N}_{\text{eq}}$	$\text{O}_{\text{ap}}\text{-Re}^{\text{V}}\text{-N}_{\text{ax}}$
1.66–1.71	1.92–1.97	2.09–2.18	2.24–2.29	103.9–113.2	85.5–96.8	158.4–164.4

Theoretische Überlegungen und Arbeiten zur quadratisch-pyramidalen Geometrie^[56] von Rhenium(V)-Verbindungen und zu Dioxorhenium(V)-Ionen^[55] weisen auf folgende elektronische Struktur der $\text{Re}^{\text{V}}\text{=O}$ -Gruppe hin. Der kurze Abstand des Rheniums zum terminalen Sauerstoff spricht für einen Dreifachbindungsanteil. Die $\text{Re}^{\text{V}}\text{=O}$ -Bindungsordnung kann über zwei hinausgehen, da die beiden p_x - und p_y -Orbitale des Sauerstoffs mit den leeren Rhenium- d_{xz} - und $-d_{yz}$ -Orbitalen überlappen, wobei eine $\text{O}\rightarrow\text{Re}^{\text{V}}\text{-}\pi$ -Bindung entsteht (z -Achse in $\text{Re}=\text{O}$ Richtung).^[56] Es können sich also neben der σ -Bindung eine π_x - und π_y -Bindung ausbilden. Die zwei d -Elektronen des Rhenium(V) besetzen das energetisch niedrigste d_{xy} -Orbital. Die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale sind entartet und energiereicher. Daraus folgt der diamagnetische Charakter der Re^{V} -Komplexe.

Aus der quantenchemischen Berechnung von **17** geht hervor, dass die zwei d -Elektronen nicht in bestimmten Orbitalen lokalisiert werden können, sondern über verschiedene hybridisierte Orbitale mit unterschiedlichem s -, p - und d -Orbital-Anteil verteilt sind.

Nach der NBO-Analyse des Isomers *syn-17* beträgt die kovalente Bindungsordnung der $\text{Re}^{\text{V}}\text{=O}$ -Bindung 1.52. Da der zu addierende ionische Bindungsanteil wegen der hoch geladenen Ionen Re^{V} und O^{2-} groß ist, wird vermutlich die absolute Bindungsordnung größer als zwei sein.

In den sechziger Jahren wurde versucht, die Bindungsordnungen des Rhenium(V) zu Sauerstoff zu definieren. Dabei wurden der Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindung die theoretischen Werte 2.04, 1.86 und 1.75 Å zugeordnet.^[57] Auch auf dieser formalen Basis kann der $\text{Re}^{\text{V}}\text{=O}$ -Bindung ein Dreifachbindungsanteil zugewiesen werden.

Ein weiterer Hinweis auf eine Re-O-Dreifachbindung geht aus der Struktur von **4** hervor. Diese Verbindung besitzt erst dann 18 Valenzelektronen, wenn die Bindung von Rhenium zum terminalen Sauerstoff als Dreifachbindung betrachtet wird.

In dieser Arbeit wird die Bindung zwischen Rhenium und dem Oxo-Liganden als Zweifachbindung skizziert, da dies in der Literatur üblich ist. Ein gewisser Dreifachbindungsanteil sollte allerdings immer in die Überlegungen miteinfließen.

Der für Rhenium(V)-Verbindungen typische quadratisch-pyramidale Aufbau liegt den verzerrt oktaedrischen Strukturen der Rhenium(V)-Verbindungen zugrunde. Der apicale Sauerstoff ist dabei stets zu den äquatorialen Stickstoff-Atomen geneigt.

Der unterschiedlich lange $\text{Re}^{\text{V}}\text{-O}_{\text{eq}}$ -Abstand der phen-Komplexen **8**, **9** und **10** lässt sich mit dem *trans*-Einfluss erklären. Der Chloro-Ligand ist ein stärkerer σ -Donor als der Stickstoff des phen-Liganden. Darum ist der zu Chlor *trans*-ständige Sauerstoff weiter von Rhenium(V) entfernt (1.95–1.96 Å) als der zum Stickstoff *trans*-ständige Sauerstoff (1.92–1.93 Å). Auffällig ist auch die Verlängerung des $\text{Re}^{\text{V}}\text{-N}_{\text{ax}}$ -Abstandes im Vergleich zum $\text{Re}^{\text{V}}\text{-N}_{\text{eq}}$ -Abstand. Dieser Unterschied kann mit dem starken *trans*-Einfluß des O^{2-} -Liganden erklärt werden.

Verglichen mit den $\text{Re}^{\text{V}}\text{-O}_{\text{eq}}$ -Atomabständen sind die $\text{Re}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{eq}}$ -Abstände kleiner. Bei den Rhenium(VI)-Verbindungen **4** und **6** betragen die Abstände von Rhenium zum Sauerstoffatom, das in die Dioleinheit des Anhydroerythritols eingebunden ist, 1.89–1.92 Å. Der Grund ist die erhöhte Lewis-Acidität und der kleinere Ionenradius des sechswertigen Rheniums.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die ersten Kohlenhydratverbindungen von Rhenium(V) und Rhenium(VI) beschrieben, die durch ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie in Lösung und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden.

Es werden zwei Synthesewege für die Darstellung von Rhenium(VI)-Kohlenhydrat-Verbindungen vorgestellt (Schema 2.1). Durch Reduktion von $\text{Re}^{\text{VII}}_2\text{O}_7$ mit PPh_3 konnte der Komplex $[\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{AnErytH}_{-2})\}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-MeOH})]$ (**4**) dargestellt werden. Die beiden Komplexe $[\{(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{MeO})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Lyx}f2,3\text{H}_{-2})\}\}_2\{(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Lyx}f2,3\text{H}_{-2})\}\}_2}]$ (**5**) und $[(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{OCl}(\text{AnErytH}_{-2}) \cdot \text{MeOH}\}_2]$ (**6**) entstanden bei der Oxidation von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$ mit Sauerstoff. Dabei zeigt sich die starke Oxophilie des stark Lewis-sauren Re^{VI} . Die Metallatome sind über Oxobrücken verknüpft und kommen sich so nahe, dass wie bei **4** Metall-Metall-Wechselwirkungen entstehen können. Der Komplex ist aus zwei $[\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{AnErytH}_{-2})]$ -Einheiten aufgebaut. Dieser Aufbau ähnelt **6**, bei der zwei $[\text{Re}^{\text{VI}}\text{OCl}(\text{AnErytH}_{-2})]^+$ -Einheiten über einen O^{2-} -Liganden verbunden sind. Das gleiche Verknüpfungsmuster besitzt die tetranukleare Verbindung **5**. Hier sind vier $[\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Lyx}f2,3\text{H}_{-2})]^{2+}$ -Fragmente mit O^{2-} -Liganden verbunden, wobei an den terminalen Einheiten Methanolat koordiniert.

Diese Verbindungsklasse ist in erster Linie von wissenschaftlichem Interesse. Ihre hohe Oxidationsempfindlichkeit und hydrolytische Instabilität erlauben keine Verwendung in der Nuklearmedizin. Die Komplexe konnten alle ohne einen Hilfsliganden stabilisiert werden.

Dies gelang auch bei dem Re^{V} -oxalat-Komplex $[(\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3)_2(\text{Ox})]^{2-}$ (**1**) und der Re^{V} -kojinat-Verbindung $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{KojiH}_{-1})]^-$ (**2**). Dabei koordinieren Oxalat und Kojisäure *trans* zum apicalen Sauerstoff und substituieren ein Chloratom des Eduktes $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$.

Eine formale Re-Re-Doppelbindung besitzt der binukleare Komplex $[\{\text{Re}^{\text{V}}(\text{MeO})_2\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-MeO})]^-$ (**3**), wobei sich die Metallatome bis auf 2.46 Å nahe kommen.

Eingehender wurden die Re^{V} -Komplexe untersucht, bei denen ein Hilfsligand das Kohlenhydrat- $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}]^{3+}$ -Fragment stabilisiert. Die drei Strukturmodelle sind in Abbildung 4.1 aufgeführt.

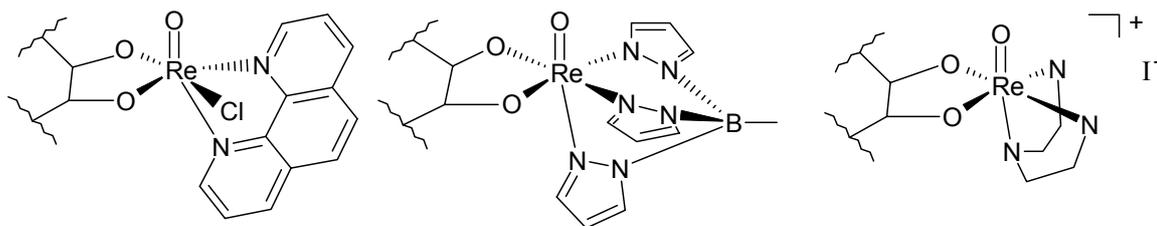


Abbildung 4.1: Die drei Strukturmodelle der heteroleptischen Re^{V} -Komplexe **8–20** (außer **18**) mit den Hilfsliganden phen, tpb und dien.

Mit phen als Hilfsligand konnten die Komplexe $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{cis-1,2-CptdH}_{-2})]$ (**8**), $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{AnErytH}_{-2})]$ (**9**), $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{trans-1,2-ChxdH}_{-2})]$ (**10**) und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{Xylt2,3H}_{-2})]$ (**11**) röntgenkristallographisch untersucht werden. Die orangenen Verbindungen sind gut zugänglich; $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$ wurde in Methanol unter Zugabe von phen und dem Kohlenhydrat umgesetzt. Die entstandenen Komplexe waren bei zu langer Sauerstoffexposition instabil, was auf die Substitutionsstelle des Chlorids zurückzuführen ist.

Durch eine formale Substitution von Chlorid und phen mit dem dreizähligen tpb-Liganden verbesserte sich die Stabilität der tpb-Komplexe $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{AnErytH}_{-2})]$ (**13**), $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H}_{-2})]$ (**14**), $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{D-Thre2,3H}_{-2})]$ (**15**) und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{Eryt1,2H}_{-2})]$ (**16**) im Vergleich zu den phen-Komplexen. Ein weiterer Grund für die Oxidationsstabilität der neutralen Verbindungen ist der Chelateffekt. Nachteilig ist ihre schlechte Wasserlöslichkeit. Zur Synthese dieser blauen Substanzen wurde eine methanolische Suspension aus $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})\text{Cl}_2]$, dem Kohlenhydrat und der Base Triethylamin zwei Stunden lang unter Rückfluß bei 80 °C gerührt. Auffällig bei **14** ist der niedrige Torsionswinkel der chelatisierenden Diol-Einheit mit 32,5°. Daraus ergibt sich eine Abweichung von 23,7° im Vergleich zum C3–O3–O4–C4-Torsionswinkel des freien Galactopyranosids. Dies ist bisher die größte beobachtete Erniedrigung eines Torsionswinkels einer komplexierenden Diol-Einheit in Pyranosiden.

Die Synthese der Rhenium(V)-dien-Kohlenhydrat-Verbindungen ähnelt der Darstellung der phen-Komplexe. Eine methanolische Suspension aus $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$, dem Kohlenhydrat-Liganden und dien musste eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt werden. Es entstanden rosa Kristalle mit der Summenformel $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{AnErytH}_{-2})]\text{I}$ (**17**), $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H}_{-2})]\text{I}$ (**19**) und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H}_{-2})]\text{I}$ (**20**). Weiterhin wurde ein Adenosin-Komplex mit der postulierten Zusammensetzung $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{AdoH}_{-2})]\text{I}$ (**21**) synthetisiert. Die Verbindungen zeichnen sich durch ihre

Wasserlöslichkeit, ihre Oxidations- und Hydrolysestabilität (bei Raumtemperatur bis zu einer Woche) und durch ihre schnelle Präparation aus. Es gelang, die Mannopyranosid-Verbindung **19** und den Adenosin-Komplex **21** mit Hilfe der HPLC zu charakterisieren. Damit wurde die analytische Basis für die Synthese von radioaktiven Rhenium(v)-Kohlenhydrat-Verbindungen gelegt. Auf der Grundlage der Darstellungsvorschriften der dien-Verbindungen wurden, ausgehend von $^{188}\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$, die radioaktiven Ionen $[\text{}^{188}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H-2})]^+$ von (**22**) und $[\text{}^{188}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{AdoH-2})]^+$ von (**23**) synthetisiert. Ihre Existenz konnte mit der HPLC-Chromatographie nachgewiesen werden. Nuklearmedizinische Anwendungen dieser radioaktiven Verbindungen werden zurzeit untersucht.

Bei den Reaktionen von polyfunktionellen Kohlenhydraten mit Rhenium(v)-Verbindungen sind viele isomere Formen von Oxorhenium(v)-Komplexen möglich. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen werden die *anti/syn*-Isomere beschrieben, in denen der Ligand um 180° um die äquatoriale Ebene gedreht ist.

Während die phen-Komplexe empfindlich gegenüber Sauerstoff reagierten, zeichneten sich die Rhenium-Komplexe mit tpb und dien durch ihre kinetische Inertheit aus. Unter dem Aspekt der Synthese stabiler Rhenium(v)-Kohlenhydrat-Verbindungen hat sich das „3 + 2“- dem „2 + 2“-Konzept als überlegen erwiesen.

Aufgrund ihrer Stabilität in Lösung können aussagekräftige NMR-Spektren der Oxorhenium(v)-Komplexen erhalten werden. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome, die an die koordinierenden Sauerstoffe gebunden sind, verschieben sich durch die Komplexbildung um bis zu 31.4 ins Tieffeld. Die dem Rhenium(v) nahen Wasserstoffe (**H-C-O-Re**) erfahren eine Tieffeldverschiebung von bis zu 1.9. Die Zuordnung der Resonanzen zu einzelnen Atomen erfolgte mit Hilfe der 2D-NMR-Spektroskopie.

Der Erkenntnisgewinn aus der Verzahnung von struktureller Aufklärung und den Resonanzverschiebungen in den ^1H - und ^{13}C -Spektren führt dazu, dass schon auf Basis von NMR-Verschiebungen zuverlässige Aussagen über die Koordination des Kohlenhydrates an Rhenium(v) getroffen werden können.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Die Versuche mit Rhenium(VI) und den Rhenium(V)-phen-Komplexen wurden unter Schutzgas und mit der Schlenktechnik durchgeführt^[58]. Die Vakuumapparatur erreichte einen Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und als Schutzgas diente Stickstoff aus der Hausleitung.

Die Arbeiten mit radioaktivem Rhenium wurden in der nuklearmedizinischen Abteilung der LMU München im Klinikum Großhadern durchgeführt.

Für die Synthese von Rhenium(VI)-Verbindungen wurden die Lösungsmittel Methanol und Dichlormethan mit 3 Å Molekularsieb getrocknet.

5.2 Verwendete Geräte und Methoden

5.2.1 Quantenmechanische Rechnungen

Alle Berechnungen wurden mit den Programmpaketen Gaussian98^[59], durchgeführt. Bindungslängen sind in Angström, Ladungen in atomaren Einheiten angegeben. Alle stationären Punkte wurden mittels Frequenzanalysen charakterisiert. Bei allen drei Isomeren handelt es sich um Minimumsstrukturen ohne imaginäre Frequenzen. Für NBO-Analysen wurde die Implementierung des NBO-Programms Version 3.1 in Gaussian98 benutzt.^[60] Die als „NBO-Bindungsordnungen“ angegebenen Bindungsordnungen entsprechen den NLMO/NPA Bindungsordnungen der NBO Analyse.^[61]

Für Rhenium wurde ein quasi-relativistisches Pseudopotential verwendet, das 60 Elektronen ([Ar]3d¹⁰) beinhaltet. In Verbindung mit dem 6-31G(d,p) Basissatz für alle übrigen Elemente wurde für Rhenium ein (8s7p4d)/[6s5p3d]-GTO Valenzbasissatz verwendet. Sowohl die verwendeten Pseudopotentiale als auch die für die Valenzelektronen benutzten Basissätze sind die der Stuttgarter Gruppe.^[62,63]

5.2.2 HPLC-Analyse

Die HPLC-Analysen wurden an einem SYKAM S2100-Gerät durchgeführt. Bei Methode A wurde eine ION-PAC CS10-Säule der Firma DIONEX mit 0.05 M Na₂SO₄ als Eluent verwendet. Die Flussgeschwindigkeit betrug 0.8 mL×min⁻¹ mit einem Einspritzvolumen von 20 µL. Bei Methode B wurde eine RP-Aquasil C18 (5 µm)-Säule der Firma Thermo-Hypersil verwendet. Die mobile Phase war eine Lösung aus 0.05 M KH₂PO₄ und 0.03 M H₃PO₄ (pH = 2.5) mit einer Flussgeschwindigkeit von 2.0 mL×min⁻¹ (Einspritzvolumen: 20 µL). Die HPLC-Analysen wurden mit einem UV-Detektor (255 nm) vorgenommen. Die Chromatographie der radioaktiven Verbindungen wurde an einem Agilent 1100-Gerät durchgeführt. Die γ -Strahlung wurde mit einem Berthold Ratemeter (LB 3815/LB 3835) detektiert.

5.2.3 Kristallstrukturbestimmung

Geräte: IPDS-Flächendetektor (*Stoe*) und CCD-Flächendetektor (*Enraf-Nonius*) (Siemens Syntex) (Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.073$ pm).

Die Kristalle wurden in Paraffinöl polarisationsoptisch geprüft und für Tieftemperaturmessungen mit Lithelen-Schliff fett, für Raumtemperaturmessungen mit Zweikomponentenkleber an einem Glasfaden fixiert. Die Temperaturregelung wurde durch einen kalten Stickstoffstrom gewährleistet.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97^[64], SIR 97^[65]). Mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97^[66]) wurden die Strukturen mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert.

Zur Berechnungen der Abstände und Winkel diente das Programm PLATON^[67], zur graphischen Darstellung der Kristallstrukturen die Programme ORTEP^[68] und SCHAKAL^[69]. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen. Die dort angegebenen Güteparameter der Strukturverfeinerung sind wie folgt definiert:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2}$$

$$R_w(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}}$$

Der Wichtungsfaktor w wird folgendermaßen beschrieben:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP} \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Die Werte der Parameter x und y wurden gemäß SHELXL-97 so gewählt, dass die Varianz von $w(F_c^2/F_o^2)$ über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ausfällt.

Die in den CIFs (*crystallographic information files*) angegebenen U_{iso} - und U_{ij} -Werte sind definiert über die isotropen Auslenkungsparameter beziehungsweise anisotropen Auslenkungstensoren der allgemeinen Form $T = -(\ln(f) - \ln(f_o))$ (f : Atomformfaktor, f_o : Atomformfaktor bezogen auf ruhende Atome) mit:

$$T_{\text{aniso}} = -2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \right) \quad T_{\text{iso}} = 8\pi^2 U_{\text{iso}} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

Der Koeffizient U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right)$$

$\text{shift/error}_{\text{max}}$ gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an. Die max. Restdichte ist der Wert für die maximale Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus.

5.2.4 NMR-Spektroskopie

Geräte: ^1H - und ^{13}C -NMR: JEOL GSX-270, JEOL EX-400, JEOL eclipse-400,

^1H - ^{13}C -HMQC, H-H-COSY und NOE-Differenzspektren: JEOL eklipse +500

Die NMR-Spektren wurden in 5-mm-Röhrchen aufgenommen. Der Referenzwert der deuterierten Lösungsmittel wurde der Literatur^[70] entnommen.

Die Auswertung der eindimensionalen NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm NUTS^[71], die Auswertung der zweidimensionalen NMR-Spektren mit DELTA^[72].

5.2.5 weitere Analysengeräte

Mikroelementaranalyse: Elementar Vario EL

Massenspektroskopie: FINNIGAN MAT 95Q, JEOL JMS-700

IR-Spektroskopie: Nicolet 520 FT-IR

ICP-OES: Varian Vista RL.

UV-VIS-Spektrometer: Varian Cary 500

5.3 Ausgangssubstanzen, Lösungsmittel, Reagenzien

Aceton ≥ 99.5 % (Fluka)

Acetonitril, ≥ 99.9 % (Fluka)

Adenosin ≥ 99 % (Fluka)

Ammoniumperhenat ≥ 99 % (Strem)

Anhydrerythritol, rein (Senn)

rac-Apfelsäure ≥ 99 % (Fluka)

D-Arabit (Institute of Chemistry, Bratislava, Slovakia)

L-Ascorbinsäure ≥ 99.5 % (Fluka)

Benzol ≥ 99 % (Acros)

Benzyltriethylammoniumchlorid ≥ 98 % (Merck)

Chloroform ≥ 99 % (Fluka)

Chlorwasserstoff(g) ≥ 99 % (Aldrich)

Cyclodextrin ($\alpha/\beta/\gamma$) (Wacker)

1,2-*trans*-Cyclohexandiol ≥ 98 % (Aldrich)

1,2-*cis*-Cyclopentandiol ≥ 98 % (Aldrich)

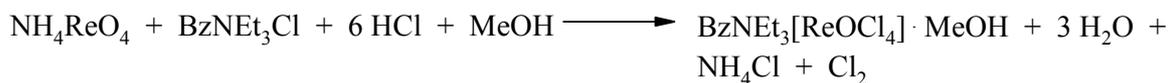
Cytidin ≥ 99 % (Merck)

Dichlormethan ≥ 99.5 % (Fluka)
Diethylether ≥ 99 % (Fluka)
Dimethylsulfoxid ≥ 99.5 % (Merck)
Dulcit ≥ 99 % (Fluka)
Ethanol absolut ≥ 99.8 % (Riedel-de-Haën)
Etylendiamin ≥ 99.5 % (Fluka)
Ethylenglycol ≥ 99.5 % (Fluka)
Erythrit ≥ 99 % (Fluka)
D-Fructose ≥ 99 % (Fluka)
D-Glucose-Monohydrat ≥ 99.5 % (Fluka)
Glycerin ≥ 99.5 % (Fluka)
L-Gulonsäure- γ -lacton ≥ 98 % (Fluka)
Iodwasserstoffsäure 57% (Riedel-de-Haën)
Kaliumchlorid ≥ 99.5 % (Merck)
Kaliumhydroxid ≥ 86 % (Fluka)
Kaliumperhenat ≥ 99.9 % (Strem)
Kaliumtris(1-pyrazolyl)borhydrid ≥ 93 % (Acros)
Kojinsäure ≥ 99 % (Acros)
D-Lyxose ≥ 99 % (Fluka)
Magnesiumsulfat ≥ 99 % (Grüssing)
D-Mannit ≥ 99 % (Fluka)
D-Mannose ≥ 99 % (Fluka)
Methanol ≥ 99.8 % p.a. (Riedel-de-Haën)
Methyl- β -D-galactopyranosid ≥ 98 % (Fluka)
Methyl- α -D-mannopyranosid ≥ 99 % (Fluka)
Methyl- β -D-ribofuranosid (Sigma)
Methyl- β -D-xylofuranosid ≥ 98 % (Adrich)
Milchsäure ≥ 99 % (Fluka)
Natriumacetat, wasserfrei ≥ 99 % (Grüssing)
Natriumhydroxid ≥ 98 % (Fluka)
Natriummethylat ≥ 95 % (Fluka)
Natriumoxalat ≥ 99 % (Fluka)

Natriumperrhenat $\geq 99\%$ (Fluka)
n-Pentan $\geq 99.9\%$ (Riedel-de-Haën)
1,10-Phenanthrolin $\geq 99\%$ (Aldrich)
1,10-Phenanthrolin-Monohydrat $\geq 99\%$ (Fluka)
1,3-Propandiol $\geq 99\%$ (Fluka)
Rhenium(VII)-oxide, 99.99% (ABCR)
D-Ribose $\geq 99\%$ (Fluka)
Triethylamin $\geq 99.5\%$ (Fluka)
Triphenylphosphan $\sim 99\%$ (Fluka)
D-Threit $\geq 98\%$ (Fluka)
Toluol $\geq 99.5\%$ (Biesterfeld Graën)
Unterphosphorige Säure 50% (Fluka)
Uridin $\geq 99\%$ (Fluka)
Wasser, entionisiert (Hausanlage)
L-Weinsäure $\geq 99.8\%$ (Riedel-de-Haën)
Xylit $\geq 99\%$ (Fluka)
D-Xylose $\geq 98\%$ (Fluka)

5.4 Herstellung von Ausgangsstoffen

5.4.1 Darstellung von Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(v) (methanol)

Reaktionsgleichung:

Literatur: T. Fietz, H. Spies, H. J. Pietzsch, P. Leibnitz, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 233–236.

Ausgangsstoffe: Ammoniumperhenat, Benzyltriethylammoniumchlorid, Chlorwasserstoffgas, Ethanol, Acetonitril, Methanol, Diethylether.

Durchführung: In einem 500-mL-Dreihalskolben werden 5.00 g (18.64 mmol) Ammoniumperhenat und 4.67 g (20.50 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid in 250 mL Ethanol suspendiert. Eine Stunde lang wird mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff durch die Reaktionslösung geleitet, bis sie eine dunkelorange Färbung annimmt. Anschließend wird von ausgefallenem Ammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der rotbraune Rückstand wird in 60 mL Acetonitril aufgenommen und erneut von ausgefallenem Ammoniumchlorid abfiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand portionsweise in 50 mL Methanol suspendiert. Die dunkelgrüne Suspension wird abfiltriert und das gelbgrüne Produkt mit 10 mL Diethylether gewaschen. Das dunkelgrüne Filtrat wird mit 200 mL Diethylether versetzt, worauf weiteres Produkt ausfällt und abfiltriert werden kann. Der vereinigte Produktfeststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8.55 g (15.04 mmol), 80.7 % der Theorie.

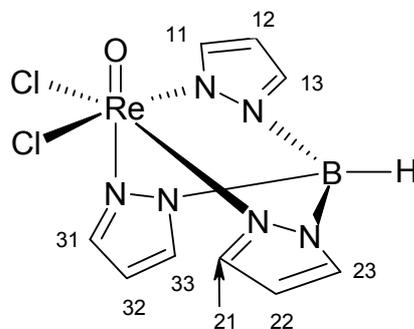
Analytik: ICP-OES:

Berechnet (Ber.) Re 32.8

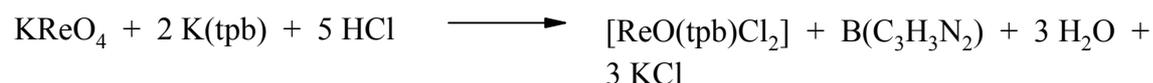
Gefunden (Gef.) Re 32.1

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 1007$ (Re=O).

5.4.2 Darstellung von Dichloro[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxorhenat(v)



Reaktionsgleichung:



Literatur: S. N. Brown, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4091–4100.

Ausgangsstoffe: Kaliumtris(1-pyrazolyl)borhydrid, Kaliumpererrhenat, konzentrierte Salzsäure, Ethanol.

Durchführung: In einem 250-mL-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 4.99 g (19.81 mmol) Kaliumtris(1-pyrazolyl)borhydrid in 150 mL Ethanol vorgelegt und 20.5 mL konzentrierte Salzsäure zu der farblosen Lösung gegeben, worauf sich ein farbloser Niederschlag bildet. Nach der Zugabe von 1.23 g (4.25 mmol) Kaliumpererrhenat wird zwei Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht eine blaue Suspension. Die Reaktionslösung wird 20 Minuten im Eisbad abgekühlt; anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und das hellblaue Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.80 g (3.70 mmol), 87.2 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$, 25 °C): $\delta = 106.2$ (C32), 109.5 (C12/C22), 135.9 (C33), 140.8 (C13/C23), 147.2 (C31), 148.0 (C11/C21).

Elementaranalyse: $C_9H_{10}BCl_2N_6ORe$ ($485.91 \text{ g mol}^{-1}$)

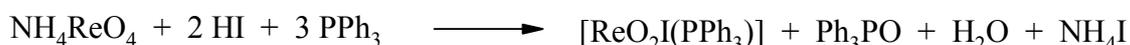
Ber. C 22.24 H 2.07 N 17.29 Cl 14.59

Gef. C 22.20 H 1.99 N 17.29 Cl 14.76

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 977$ (Re=O).

5.4.3 Darstellung von Iododioxo-bis(triphenylphosphan)rhenat(v)

Reaktionsgleichung:



Literatur: G. Ciani, G. D'Alfonso, P. Romiti, A. Sironi, M. Freni, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 72, 29–37.

Ausgangsstoffe: Ammoniumpererrhenat, Iodwasserstoffsäure, Triphenylphosphan, Ethanol, Ether, Aceton, Wasser.

Durchführung: Eine Mischung aus 8.00 g (29.82 mmol) Ammoniumpererrhenat, 37.00 mL (280.30 mmol) 57 % Iodwasserstoffsäure, 37.00 g (141.06 mmol) Triphenylphosphan und 220 mL Ethanol wird in einem 500-mL-Kolben mit Rückflusskühler 25 Minuten lang am Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wird der grüne Niederschlag abgenutscht und jeweils zweimal mit Ethanol und Ether gewaschen. Der im Vakuum getrocknete Niederschlag wird in einen 2 L-Kolben überführt und in einer Mischung aus 1.5 L Aceton und 60 mL destilliertem Wasser suspendiert und eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene violette Suspension wird noch eine Stunde lang im Eisbad gekühlt und anschließend abgenutscht. Das violette Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 19.07 g (21.93 mmol), 73.5 % der Theorie

Analytik: Elementaranalyse: $C_{36}H_{30}IO_2P_2Re$ ($869.04 \text{ g mol}^{-1}$)

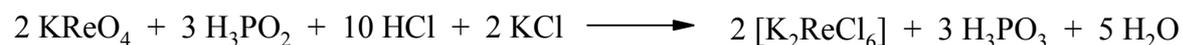
Ber. C 49.70 H 3.48

Gef. C 49.18 H 3.44

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 913, 837$ (Re=O).

5.4.4 Darstellung von Kaliumhexachlororhenat (IV)

Reaktionsgleichung:



Literatur: G. W. Watt, R. J. Thompson, *Inorg. Synth.* **1963**, 7, 189–192.

Ausgangsstoffe: Kaliumperhenat, Kaliumchlorid, Phosphinsäure, konzentrierte Salzsäure, Aceton, Ether.

Durchführung: In einem 2 L Rundkolben mit Rückflusskühler werden 15.00 g (51.72 mmol) Kaliumperhenat, 3.90 g (52.70 mmol) Kaliumchlorid und 40 mL Phosphinsäure in 750 mL konzentrierter Salzsäure zwei Stunden lang unter Rückfluß gerührt. Dabei färbt sich die anfänglich gelbe Lösung grün. Anschließend wird die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer auf 100 mL eingeeengt. Dabei fällt ein grüner Feststoff aus, der abfiltriert und mit konzentrierter Salzsäure umkristallisiert wird. Das grüne Produkt wird je zweimal mit Aceton und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 16.60 g (34.79 mmol), 67.3 % der Theorie.

Analytik: ICP-OES:

Ber. Re 39.0

Gef. Re 38.5

5.4.5 Darstellung von *trans*-Oxotrichloro-bis(triphenylphosphan)rhenat(V)

Reaktionsgleichung:



Literatur: J. Chatt, G. A. Rowe, *J. Chem. Soc. (A)* **1962**, 4019–4033.

Ausgangsstoffe: Ammoniumperhenat, Triphenylphosphan, Ethanol, konzentrierte Salzsäure, Benzol.

Durchführung: 1.52 g (5.66 mmol) Ammoniumperhenat wird in 10 mL konzentrierter Salzsäure und 50 mL Ethanol unter Rückfluß gelöst. Anschließend werden 9.00 g (34.31 mmol) Triphenylphosphan, gelöst in 50 mL heißem Ethanol, hinzugetrofft. Es entsteht sofort ein gelbgrüner Niederschlag. Es wird eine weitere halbe Stunde unter Rückfluß gerührt, dann wird der Niederschlag abgenutscht, mit Ethanol gewaschen, im Luftstrom getrocknet und in Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 3.91 g (4.70 mmol), 83.0 % der Theorie.

Analytik: Elementaranalyse: C₃₆H₃₀Cl₃P₂ORe (832.49 g mol⁻¹)

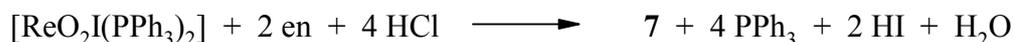
Ber. C 51.85 H 3.60 Cl 12.76

Gef. C 51.76 H 3.40 Cl 12.87

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 984$ (Re=O).

5.4.6 Darstellung von kristallinem Oxobis{dichloroethylendiaminoxorhenat(v)} (7)

Reaktionsgleichung:



Literatur: M. C. Chakravorti, C. K. Das, *Transition Met. Chem.* **1978**, 3, 133–137.

Ausgangsstoffe: Iododioxo-bis(triphenylphosphan)rhenat(v) (siehe Darstellung 5.4.3), Ethylendiamin, Methanol, Toluol, Diethylether, 2 M Salzsäure.

Durchführung: In einem 5-L-Rundkolben wird 33.35 g (38.35 mmol) Iododioxo-bis(triphenylphosphan)rhenat(v) mit 2 L Methanol versetzt und anschließend 46.02 g (767.00 mmol) Ethylendiamin zu der violetten Suspension gegeben. Nach 30 Minuten langen Rühren bei Raumtemperatur wird der entstandene hellbraune Niederschlag abgenutscht und mit Toluol, Methanol und Ether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das kristalline Zwischenprodukt wird in 1.8 L 2 M Salzsäure gelöst. Die anfänglich bräunliche Lösung färbt sich nach einigen Stunden grün. Nach einigen Tagen bilden sich dunkelgrüne Kristalle, die abgenutscht, mit Methanol und Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 4.77 g (6.99 mmol), 18.23 % der Theorie.

Analytik: Elementaranalyse: $C_4H_{16}Cl_4N_4O_3Re$ ($682.20 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 7.04 H 2.34 N 8.21

Gef. C 7.04 H 2.53 N 8.11

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 712, 733$ (Re=O).

5.5 Darstellung der kristallinen Verbindungen

5.5.1 Darstellung von $(BzNEt_3)_2[(Re^V OCl_3)_2(ox)]$ (1)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Oxalsäure, Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(v)(methanol) (siehe Darstellung 5.4.1), Aceton.

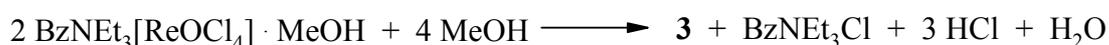
Durchführung: Zu der orangen Lösung von 57 mg (0.10 mmol) Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(v)(methanol) in 1 mL Aceton werden 26 mg (0.20 mmol) Oxalsäure, gelöst in 2 mL Aceton, gegeben. Nach ein paar Minuten Rühren bei Raumtempe-

ratur fällt ein grüner Niederschlag aus. Bei der Umkristallisation in 14 mL Aceton entstehen grüne Kristallnadeln.

Analytik: IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 997$ (Re=O).

5.5.2 Darstellung von $\text{BzNEt}_3[\{\text{Re}^{\text{V}}(\text{MeO})_2\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-MeO})]$ (**3**)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Ammoniumperhenat, Benzyltriethylammoniumchlorid, Chlorwasserstoffgas, Ethanol, Acetonitril, Methanol, Diethylether.

Durchführung: In einem 500-mL-Dreihalskolben werden 5.00 g (18.64 mmol) Ammoniumperhenat und 4.67 g (20.50 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid in 250 mL Ethanol suspendiert. Eine Stunde lang wird mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff durch die Reaktionslösung geleitet, bis sie eine dunkelorange Färbung annimmt. Anschließend wird von ausgefallenem Ammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der rotbraune Rückstand wird in 60 mL Acetonitril aufgenommen und erneut von ausgefallenem Ammoniumchlorid abfiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand portionsweise in 120 mL Methanol suspendiert und über Nacht gerührt. Zu der nun äußerst dunklen Lösung wird Diethylether hinzu gegeben, bis sich der an der Eintropfstelle entstehende Niederschlag nicht mehr auflöst. Die Lösung wird über Nacht bei 4 °C gelagert, wobei sich eine Mischung aus grünen ($\text{BzEt}_3\text{N}[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4] \cdot \text{MeOH}$) und aus violetten Kristallen der Substanz (**3**) bildet.

5.5.3 Darstellung von $[\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{AnErytH}_{-2})\}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-MeOH})]$ (4)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Rhenium(VII)-oxid, Triphenylphosphan, Anhydroerythritol, getr. Methanol, getr. Dichlormethan.

Durchführung: 48 mg (0.10 mmol) Rhenium(VII)-oxid wird in 3.5 mL Methanol gelöst. Dazu wird ein Gemisch aus 13 mg (0.05 mmol) Triphenylphosphan und 27 mg (0.26 mmol) Anhydroerythritol, gelöst in 2 mL Dichlormethan/Methanol (1:1), getropft. Die Lösung färbt sich schnell rotbraun und wird noch zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 2 mL im Vakuum eingengt. Nach einer Woche bei 4 °C entstehen orange Kristalle.

Analytik: ^{13}C -NMR: die Signale des Oxolandiolato-Liganden sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 987, 924$ (Re=O).

UV-VIS (λ_{max} , nm): 453.

5.5.4 Darstellung von $[\{(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{MeO})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Lyx}f\ 2,3\text{H}_{-2})\}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{Me-}\alpha\text{-D-Lyx}f\ 2,3\text{H}_{-2})\}_2}]$ (5)

Reaktionsgleichung:



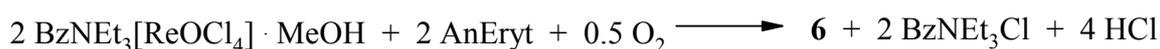
Ausgangsstoffe: Rhenium(VII)-oxid, Triphenylphosphan, D-Lyxose, getr. Methanol, getr. Dichlormethan.

Durchführung: 48 mg (0.10 mmol) Rhenium(VII)-oxid wird in 3.5 mL Methanol gelöst. Dazu wird ein Gemisch aus 13 mg (0.05 mmol) Triphenylphosphan und 30 mg (0.20 mmol) D-Lyxose, gelöst in 2.5 mL Dichlormethan/Methanol (1:1.5), getropft. Die Lösung färbt sich schnell rotbraun und wird noch zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 2 mL im Vakuum eingengt. Nach zwei Monaten bei 4 °C entstehen orange Kristalle.

Analytik: UV-VIS (λ_{max} , nm): 457.

5.5.5 Darstellung von $[(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{OCl}(\text{AnErytH-2}) \cdot \text{MeOH}\}_2]$ (6)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(V)(methanol) (siehe Darstellung 5.4.1), Anhydroerythritol, Sauerstoff, getr. Methanol.

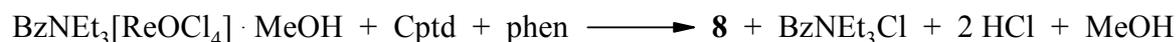
Durchführung: 28 mg (0.27 mmol) Anhydroerythritol und 57 mg (0.10 mmol) Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(V)(methanol) werden in 3.5 mL Methanol gelöst. Anschließend wird durch die grüne Lösung eine Stunde lang Sauerstoff geleitet. Nachdem eine weitere Stunde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die nun rotbraune Lösung bei 4 °C gelagert. Nach einem Monat entstehen dunkelrote Kristalle.

Analytik: IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 982, 906$ (Re=O).

UV-VIS (λ_{max} , nm): 452.

5.5.6 Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(1,2\text{-cis-CptdH}_2)]$ (8)

Reaktionsgleichung:



Ausgangstoffe: Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(v)(methanol) (siehe Darstellung 5.4.1), 1,2-*cis*-Cyclopentandiol, 1,10-Phenanthrolin, Methanol.

Durchführung: 41 mg (0.40 mmol) 1,2-*cis*-Cyclopentandiol und 57 mg (0.10 mmol) Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(v)(methanol) werden einige Minuten in 6 mL warmem Methanol gerührt. Anschließend wird 18 mg (0.10 mmol) 1,10-Phenanthrolin, gelöst in 2 mL Methanol, zu der türkisen Lösung getropft. Dabei entsteht augenblicklich eine rotbraune Lösung, die 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wird. Der entstandene braune Niederschlag wird abgetrennt und die Lösung bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach ein paar Stunden bilden sich orange kristalline Plättchen.

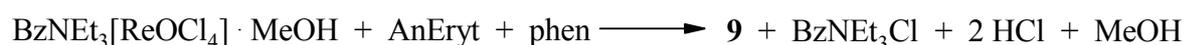
Analytik: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR: die Signale des phen- und 1,2-*cis*-Cyclopentandiolato-Liganden sind in Tabelle 2.3 aufgeführt.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 960$ (Re=O).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 518 [M^+].

5.5.7 Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{AnErytH}_2)]$ (9)

Reaktionsgleichung:



Ausgangstoffe: Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(v)(methanol) (siehe Darstellung 5.4.1), Anhydroerythritol, 1,10-Phenanthrolin, Methanol.

Durchführung: 41 mg (0.40 mmol) Anhydroerythritol und 57 mg (0.10 mmol) Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(v)(methanol) werden einige Minuten in 6 mL warmem Methanol gerührt. Anschließend wird 18 mg (0.10 mmol) 1,10-Phenanthrolin, gelöst in 2 mL Methanol, zu der türkisen Lösung getropft. Dabei entsteht augenblicklich eine rotbraune Lösung, die 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wird. Der entstandene braune Niederschlag wird abgetrennt und die Lösung bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach ein paar Stunden bilden sich orange kristalline Nadeln.

Analytik: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR: die Signale des Oxolandiolato-Liganden sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 967$ (Re=O).

MS (70 eV, DEI^+): m/z (%) = 520 (10) [M^+], 418 (33) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$].

5.5.8 Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{rac-1,2-trans-ChxdH-}_2)]$ (10)

Reaktionsgleichung:



Ausgangstoffe: Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(v)(methanol) (siehe Darstellung 5.4.1), *rac-1,2-trans*-Cyclohexandiol, 1,10-Phenanthrolin, Ethanol.

Durchführung: 46 mg (0.40 mmol) *rac-1,2-trans*-Cyclohexandiol und 57 mg (0.10 mmol) Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(v)(methanol) werden unter Eiskühlung einige Minuten in 6 mL Ethanol gerührt. Anschließend werden 18 mg (0.10 mmol) 1,10-Phenanthrolin, gelöst in 2 mL Ethanol, zu der hellgrünen Lösung getropft. Dabei entsteht augenblicklich eine rotbraune Lösung, die zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt und weitere zwei Stunden unter Eiskühlung stehen gelassen wird. Der entstandene braune Niederschlag wird abgetrennt und die Lösung bei 4 °C gelagert. Über Nacht bilden sich orange kristalline Plättchen.

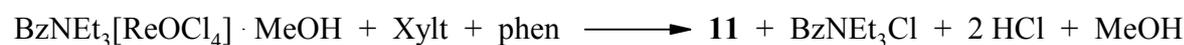
Analytik: $^1\text{H-NMR}$: die Signale des 1,2-*trans*-Cyclohexandiolato-Liganden sind in Tabelle 2.5 aufgeführt.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 952$ (Re=O).

MS (FAB $^+$): m/z (%) = 532 [M^+].

5.5.9 Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{Xylt}_2, 3\text{H}_2)]$ (11)

Reaktionsgleichung:



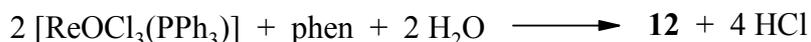
Ausgangstoffe: Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(v)(methanol) (siehe Darstellung 5.4.1), Xylitol, 1,10-Phenanthrolin, Methanol.

Durchführung: 60 mg (0.40 mmol) Xylitol und 57 mg (0.10 mmol) Benzyltriethylammoniumtetrachlorooxorhenat(v)(methanol) werden einige Minuten in 6 mL warmem Methanol gerührt. Anschließend werden 18 mg (0.10 mmol) 1,10-Phenanthrolin, gelöst in 2 mL Methanol, zu der türkisen Lösung getropft. Dabei entsteht augenblicklich eine rotbraune Lösung, die 15 Minuten unter Rückfluß gerührt und anschließend eine Stunde lang in ein Eisbad gestellt wird. Der entstandene grüne Niederschlag wird abgetrennt und die Lösung bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach drei Tagen bilden sich orange kristalline Plättchen.

Analytik: IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 959$ (Re=O).

MS (FAB $^+$): m/z (%) = 568 [M^+].

5.5.10 Darstellung von $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4[\text{Re}^{\text{III}}(\text{phen})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (12)

Reaktionsgleichung:

Ausgangsstoffe: *trans*-Oxotrichloro-bis(triphenylphosphan)rhenat(V) (siehe Darstellung 5.4.5), 1,10-Phenanthrolin · H₂O, Aceton, Wasser.

Durchführung: 250 mg (0.30 mmol) *trans*-Oxotrichloro-bis(triphenylphosphan)rhenat(V) und 119 mg (0.60 mmol) 1,10-Phenanthrolin · H₂O werden in 8 mL Aceton und 0.4 mL Wasser zwei Stunden lang unter Rückfluß gerührt, wobei sich die anfangs grüne Suspension violett färbt. Der Reaktionskolben wird über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert, die Filtratlösung mit 5 mL Aceton versetzt und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach einem Monat entstehen rote Kristalle.

5.5.11 Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{AnErytH}_2)]$ (13)

Reaktionsgleichung:

Ausgangsstoffe: Dichloro[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxorhenat(V) (siehe Darstellung 5.4.2), Anhydroerythritol, Triethylamin, Methanol, Dichlormethan, Wasser, Magnesiumsulfat, Toluol, *n*-Pentan.

Durchführung: 97 mg (0.20 mmol) Dichloro[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxorhenat(V), 83 mg (0.80 mmol) Anhydroerythritol und 80 mg (0.80 mmol) Triethylamin werden in 7 mL Methanol suspendiert. Nachdem die Suspension zwei Stunden lang unter Rückfluß gerührt wurde, entsteht eine dunkelblaue Lösung. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer evaporiert und der Rückstand in 2 mL Dichlormethan aufgenommen. Um Triethylaminhydrochlorid und überschüssigen Liganden zu entfernen, wird die organische Phase zweimal mit 2 mL Wasser gewaschen,

über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockenheit evaporiert. Der dunkelblaue Feststoff wird in Toluol/*n*-Pentan (1:1) umkristallisiert. Blaue Kristalle bilden sich innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur.

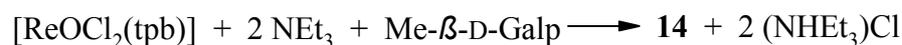
Analytik: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR: die Signale der tpb- und Oxolandiolato-Liganden sind in Tabelle 2.6 und Tabelle 2.7 aufgeführt.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 967$ (Re=O).

MS (70 eV, DEI^+): m/z (%) = 518 (100) [M^+], 416 (27) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$].

5.5.12 Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H-}_2)]$ (**14**)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Dichloro[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxorhenat(v) (siehe Darstellung 5.4.2), Methyl- β -D-galactopyranosid, Triethylamin, Methanol, Dichlormethan, Wasser, Magnesiumsulfat, Chloroform, *n*-Pentan.

Durchführung: 97 mg (0.20 mmol) Dichloro[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxorhenat(v), 155 mg (0.80 mmol) Methyl- β -D-galactopyranosid und 80 mg (0.80 mmol) Triethylamin werden in 7 mL Methanol suspendiert. Nachdem die Suspension zwei Stunden lang unter Rückfluß gerührt wurde, entsteht eine dunkelblaue Lösung. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer evaporiert und der Rückstand in 2 mL Dichlormethan aufgenommen. Um Triethylaminhydrochlorid und überschüssigen Liganden zu entfernen, wird die organische Phase zweimal mit 2 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockenheit evaporiert. Der dunkelblaue Feststoff wird in Chloroform/*n*-Pentan (1:1) umkristallisiert. Blaue Kristalle bilden sich innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur.

Analytik: ^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_4]\text{MeOH}$, 25 °C): δ = 6.03 (dd, $2 \times {}^3J_{\text{H,H}} = 2\text{Hz}$, 1 H, H32), 6.45, 6.55 (dd, $2 \times {}^3J_{\text{H,H}} = 2\text{Hz}$, 2 H, H12, H22), 7.54 (d, ${}^3J_{\text{H,H}} = 2\text{Hz}$, 1 H, H33), 7.70 (d, ${}^3J_{\text{H,H}} = 2\text{Hz}$, 1 H, H31), 7.99 (d, ${}^3J_{\text{H,H}} = 2\text{Hz}$, 1 H, H21), 8.00, 8.23 (d, ${}^3J_{\text{H,H}} = 2\text{Hz}$, 2 H, H23, H13), 8.07 (d, ${}^3J_{\text{H,H}} = 2\text{Hz}$, 1 H, H11).

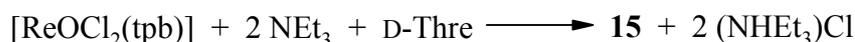
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100.5 MHz, $[\text{D}_4]\text{MeOH}$, 25 °C): δ = 106.7 (C32), 109.0, 109.6 (C12, C22), 136.3 (C33), 139.6, 141.0 (C13, C23), 143.0 (C31), 149.1 (C21), 149.5 (C11); die Signale des komplexierten Galactopyranosidato-Liganden sind in Tabelle 2.8 aufgeführt.

IR (KBr, cm^{-1}): ν = 970 (Re=O).

MS (70 eV, DEI^+): m/z (%) = 608 (2) [M^+], 416 (3) [$M^+ - \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$].

5.5.13 Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{D-Thre2,3H-2})]$ (15)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Dichloro[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxorhenat(V) (siehe Darstellung 5.4.2), D-Threitol, Triethylamin, Methanol, Dichlormethan, Wasser, Magnesiumsulfat, Chloroform, *n*-Pentan.

Durchführung: 97 mg (0.20 mmol) Dichloro[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxorhenat(V), 98 mg (0.80 mmol) D-Threitol und 80 mg (0.80 mmol) Triethylamin werden in 7 mL Methanol suspendiert. Nachdem die Suspension zwei Stunden lang unter Rückfluß gerührt wurde, entsteht eine dunkelblaue Lösung. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer evaporiert und der Rückstand in 2 mL Dichlormethan aufgenommen. Um Triethylaminhydrochlorid und überschüssigen Liganden zu entfernen, wird die organische Phase zweimal mit 2 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockenheit evaporiert. Der dunkelblaue Feststoff wird in Chloroform/*n*-Pentan (1:1) umkristallisiert. Blaue Kristalle bilden sich innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur.

Analytik: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR: die Signale des Threitolato-Liganden sind in Tabelle 2.9 aufgeführt.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 966$ (Re=O).

MS (70 eV, DEI^+): m/z (%) = 536 (27) [M^+], 416 (33) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$].

5.5.14 Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{Eryt}_{1,2}\text{H}_{-2})]$ (**16**)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Dichloro[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxorhenat(v) (siehe Darstellung 5.4.2), *meso*-Erythritol, Triethylamin, Ethanol, Dichlormethan, Wasser, Magnesiumsulfat, Chloroform, *n*-Pentan.

Durchführung: 97 mg (0.20 mmol) Dichloro[hydrido-tris(1-pyrazolyl)borato]oxorhenat(v), 98 mg (0.80 mmol) *meso*-Erythritol und 80 mg (0.80 mmol) Triethylamin werden in 7 mL Methanol suspendiert. Nachdem die Suspension zwei Stunden lang unter Rückfluß gerührt wurde, entsteht eine dunkelblaue Lösung. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer evaporiert und der Rückstand in 2 mL Dichlormethan aufgenommen. Um Triethylaminhydrochlorid und überschüssigen Liganden zu entfernen, wird die organische Phase zweimal mit 2 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockenheit evaporiert. Der dunkelblaue Feststoff wird in Chloroform/*n*-Pentan (1:1) umkristallisiert. Blaue Kristalle bilden sich innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur.

Analytik: ^{13}C -NMR: die Signale des Erythritolato-Liganden sind in Tabelle 2.10 aufgeführt.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 967$ (Re=O).

MS (70 eV, DEI^+): m/z (%) = 536 (37) [M^+], 416 (27) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$].

5.5.15 Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{AnErytH-2})]\text{I}$ (17)

Reaktionsgleichung:

Ausgangsstoffe: Iododioxo-bis(triphenylphosphan)rhenat(v) (siehe Darstellung 5.4.3), Anhydroerythritol, Diethylentriamin, Methanol, Diethylether.

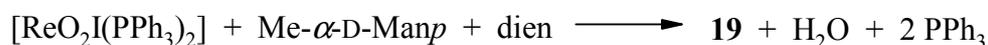
Durchführung: 174 mg (0.2 mmol) Iododioxo-bis(triphenylphosphan)rhenat(v) und 42 mg (0.4 mmol) Anhydroerythritol werden in 6 mL Methanol gerührt. Zu der violetten Suspension werden innerhalb von 20 Minuten 21 mg (0.2 mmol) Diethylentriamin, gelöst in 4 mL Methanol, hinzugegeben. Es wird noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt bis eine rosa Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird bis ungefähr 3 mL entfernt. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene evaporiert. Der rosa Rückstand wird zweimal mit 3 mL Diethylether gewaschen, um Triphenylphosphan zu entfernen. Der im Vakuum getrocknete Rückstand wird in 3 mL warmen Methanol aufgenommen. Bei 4 °C bilden sich über Nacht in der Reaktionslösung rosa kristalline Plättchen.

Analytik: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR: die Signale des dien- und Oxolandiolo-Liganden sind in Tabelle 2.11 aufgeführt.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 967$ (Re=O).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 408 [M^+].

5.5.16 Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp2,3H-2})]\text{I}$ (19)

Reaktionsgleichung:

Ausgangsstoffe: Iododioxo-bis(triphenylphosphan)rhenat(v) (siehe Darstellung 5.4.3), Methyl- α -D-mannopyranosid, Diethylentriamin, Methanol, Acetonitril, Diethylether.

Durchführung: 174 mg (0.2 mmol) Iododioxo-bis(triphenylphosphan)rhenat(v) und 155 mg (0.8 mmol) Methyl- α -D-mannopyranosid werden in 6 mL Methanol gerührt. Zu der violetten Suspension werden innerhalb von 20 Minuten 21 mg (0.2 mmol) Diethylentriamin, gelöst in 4 mL Methanol, hinzugegeben. Es wird noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt bis eine rosa Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird bis ungefähr 3 mL entfernt. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene evaporiert. Der rosa Rückstand wird zweimal mit 3 mL Diethylether gewaschen, um Triphenylphosphan zu entfernen. Der im Vakuum getrocknete Rückstand wird in Methanol/ Acetonitril (1:1) umkristallisiert. Bei 4 °C bilden sich über Nacht rosa kristalline Plättchen.

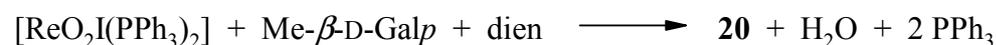
Analytik: ^{13}C -NMR: die Signale des dien- und Mannopyranosidato-Liganden sind in Tabelle 2.14 aufgeführt.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 972$ (Re=O).

MS (FAB $^+$): m/z (%) = 498 [M^+].

5.5.17 Darstellung von $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H-2})\text{I}]$ (20)

Reaktionsgleichung:



Ausgangsstoffe: Iododioxo-bis(triphenylphosphan)rhenat(v) (siehe Darstellung 5.4.3), Methyl- β -D-galactopyranosid, Diethylentriamin, Methanol, Ethanol, Diethylether.

Durchführung: 174 mg (0.2 mmol) Iododioxo-bis(triphenylphosphan)rhenat(v) und 155 mg (0.8 mmol) Methyl- β -D-galactopyranosid werden in 6 mL Methanol gerührt. Zu der violetten Suspension werden innerhalb von 20 Minuten 21 mg (0.2 mmol) Diethylentriamin, gelöst in 4 mL Methanol, hinzugegeben. Es wird noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt bis eine rosa Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird bis ungefähr 3 mL entfernt. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene evaporiert. Der rosa Rückstand wird zweimal mit 3 mL Diethylether gewaschen, um Triphenylphosphan zu entfernen. Der im Vakuum getrocknete Rückstand wird in Methanol/ Acetonitril (1:1) umkristallisiert. Bei 4 °C bilden sich über Nacht rosa kristalline Plättchen.

peratur gerührt bis eine rosa Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird bis ungefähr 3 mL entfernt. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene evaporiert. Der rosa Rückstand wird zweimal mit 3 mL Diethylether gewaschen, um Triphenylphosphan zu entfernen. Der im Vakuum getrocknete Rückstand wird in Methanol/Ethanol (1:1) umkristallisiert. Bei 4 °C bilden sich über Nacht rosa kristalline Plättchen.

Analytik: ^{13}C -NMR: die Signale des Galactopyranosidato-Liganden sind in Tabelle 2.15 aufgeführt.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 981$ (Re=O).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 498 [M^+].

5.6 Darstellung radioaktiver Rhenium(v)-Verbindungen

5.6.1 Darstellung von n.c.a. [$^{188}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{Me-}\beta\text{-D-Manp2,3H-2})\text{I}$] (22)

$\text{Na}^{188}\text{ReO}_4$ in NaCl-Lösung wird über zwei hintereinander geschaltete Kartuschen (IC-Ag und IC-H, jeweils mit fünf mL entmineralisiertem Wasser konditioniert) entsalzt. Dann werden ungefähr 400 MBq $\text{Na}^{188}\text{ReO}_4$ in einem Reagenzglas in einem Heizblock (95°C) unter Argonstrom eingedampft. 0.6 mg Triphenylphosphan werden in ein mL Ethanol gerührt. Daraufhin tropft man zwei μL 57% Iodwasserstoffsäure in die Lösung. Bei 80°C wird 20 Minuten gerührt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer getrocknet. Zum Rückstand werden 0.5 mL Aceton und 20 μL entmineralisiertes Wasser gegeben und 15 Minuten lang gerührt. Das Lösungsmittel wird abermals am Rotationsverdampfer entfernt. Dann fügt man 0.6 mg Methyl- α -D-mannopyranosid hinzu und löst das Gemisch in 0.5 mL MeOH. Anschließend wird 0.1 mg Diethylentriamin, gelöst in 0.5 mL Methanol, innerhalb von 15 Minuten hinzuge tropft. Die Lösung wird weitere 15 Minuten gerührt. Das Methanol wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und zur Kontrolle ein HPLC-Chromatogramm angefertigt.

5.6.2 Darstellung von n.c.a. [$^{188}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{AdoH}_2)$]**I** (23)

$\text{Na}^{188}\text{ReO}_4$ in NaCl -Lösung wird über zwei hintereinander geschaltete Kartuschen (IC-Ag und IC-H, jeweils mit fünf mL entmineralisiertem Wasser konditioniert) entsalzt. Dann werden ungefähr 400 MBq $\text{Na}^{188}\text{ReO}_4$ in einem Reagenzglas in einem Heizblock (95°C) unter Argonstrom eingedampft. 0.6 mg Triphenylphosphan werden in ein mL Ethanol gerührt. Daraufhin tropft man zwei μL 57% Iodwasserstoffsäure in die Lösung. Bei 80°C wird 20 Minuten gerührt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer getrocknet. Zum Rückstand werden 0.5 mL Aceton und 20 μL entmineralisiertes Wasser gegeben und 15 Minuten lang gerührt. Das Lösungsmittel wird abermals am Rotationsverdampfer entfernt. Dann fügt man 0.6 mg Adenosin hinzu und löst das Gemisch in 0.5 mL MeOH . Die farblose Lösung wird auf 80°C erhitzt. Anschließend wird 0.1 mg Diethylentriamin, gelöst in 0.5 mL Methanol, innerhalb von 15 Minuten hinzuge tropft. Die Lösung wird weitere 15 Minuten bei 80°C gerührt. Das Methanol wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und zur Kontrolle ein HPLC-Chromatogramm angefertigt.

6 Anhang

6.1 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten für $(\text{BzNEt}_3)_2[(\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3)_2(\text{ox})]$ (**1**) und BzNEt_3 $[\{\text{Re}^{\text{V}}(\text{MeO})_2\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-MeO})]$ (**3**).

	1	3
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{Re}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Cl}_4\text{NO}_6\text{Re}_2$
Formelmass/g mol ⁻¹	544.880	877.714
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pna2_1$
<i>a</i> /Å	9.2710(14)	16.3585(2)
<i>b</i> /Å	18.327(3)	18.8174(2)
<i>c</i> /Å	11.6130(13)	8.74350(10)
<i>α</i> /°	90	90
<i>β</i> /°	109.961(15)	90
<i>γ</i> /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	1854.6(4)	2691.46(5)
<i>Z</i>	4	4
<i>ρ</i> /g cm ⁻³	3.9031(8)	2.16611(4)
<i>μ</i> /mm ⁻¹	6.994	9.416
Kristallgröße/mm	0.42 × 0.07 × 0.02	0.15 × 0.12 × 0.04
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.75	4.125
<i>θ</i> -Bereich/°	2.17–24.73	3.30–27.47
Reflexe für Metrik	5000	63137
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.2711–0.8572	0.3541–0.6761
Reflexe gemessen	9385	65465
unabh. Reflexe	3064	6121
<i>R</i> _{int}	0.1190	0.0866
Mittelwert <i>σ</i> (<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.1400	0.0311
Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)	1627	5866
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0392, 0	0.0258, 1.6792
Behandlung der H-Atome	[a]	[a]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–0.004(6)
Parameter	226	288
<i>restraints</i>	6	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0477	0.0229
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1089	0.0543
<i>S</i>	0.869	1.106
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.004
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.552	0.939
min. Restdichte/e Å ⁻³	–1.739	–1.696

[a] Die Lagen der an Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten für $\{[Re^VI(O(AnErytH-2))_2(\mu-O)_2(\mu-MeOH)] \cdot MeOH\}$ (**4**) und $\{[(\mu-O)\{Re^VI(O(MeO)(Me-\alpha-D-Lyx f 2,3H-2))\}_2\{(\mu-O)\{Re^VI(O(Me-\alpha-D-Lyx f 2,3H-2))\}_2\}] \cdot 2 MeOH \cdot CH_2Cl_2\}$ (**5**).

	4	5
Summenformel	C ₉ H ₁₆ O ₁₁ Re ₂	C ₂₉ H ₅₂ Cl ₂ O ₃₁ Re ₄
Formelmasse/g mol ⁻¹	672.631	1712.438
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> /Å	18.3883(7)	11.4677(2)
<i>b</i> /Å	8.4879(3)	17.4282(4)
<i>c</i> /Å	9.5999(3)	26.2550(7)
<i>α</i> /°	90	90
<i>β</i> /°	90	90
<i>γ</i> /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	1498.33(9)	5247.4(2)
<i>Z</i>	4	4
<i>ρ</i> /g cm ⁻³	2.98184(18)	2.16763(8)
<i>μ</i> /mm ⁻¹	16.197	9.386
Kristallgröße/mm	0.22 × 0.13 × 0.05	0.20 × 0.02 × 0.02
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/°	2.22–27.48	3.55–26.36
Reflexe für Metrik	51573	440926
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.1496–0.4472	0.4450–0.8436
Reflexe gemessen	14653	61186
unabh. Reflexe	3164	10519
<i>R</i> _{int}	0.1618	0.1534
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1036	0.1347
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	2543	7051
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0533, 6.2993	0, 160.3530
Behandlung der H-Atome	[a]	[a]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0.01(3)	0.04(2)
Parameter	200	612
<i>restraints</i>	1	20
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0541	0.0850
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1275	0.1586
<i>S</i>	1.139	1.135
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	2.079	1.336
min. Restdichte/e Å ⁻³	–3.121	–1.476

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.3: Kristallographische Daten für $[(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{OCl}(\text{AnErythH}_2) \cdot \text{MeOH}\}_2] \cdot \text{MeOH}$ (**6**) und $[(\mu\text{-O})\{\text{Re}^{\text{VI}}\text{OCl}_2(\text{en})\}_2]$ (**7**).

	6	7
Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Re}_2$	$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{Re}_2$
Formelmasse/g mol ⁻¹	821.630	682.420
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
<i>a</i> /Å	7.0640(2)	8.1458(11)
<i>b</i> /Å	9.3025(2)	7.8294(7)
<i>c</i> /Å	9.6644(3)	11.2229(15)
α /°	110.9106(14)	90
β /°	106.8767(12)	96.693(16)
γ /°	95.0903(11)	90
<i>V</i> /Å ³	554.40(3)	710.88(15)
<i>Z</i>	1	2
ρ /g cm ⁻³	2.46103(13)	3.1882(7)
μ /mm ⁻¹	11.207	17.765
Kristallgröße/mm	0.13 × 0.09 × 0.04	0.22 × 0.14 × 0.04
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4.125	2.75
θ -Bereich/°	2.40–23.00	3.18–28.12
Reflexe für Metrik	6091	4119
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.1311–0.2625	0.1561–0.5342
Reflexe gemessen	6057	5905
unabh. Reflexe	1546	1620
R_{int}	0.0330	0.0544
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0320	0.0469
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	1485	1313
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0156, 0.8432	0.0317, 0
Behandlung der H-Atome	[a]	[a]
Extinktionsparameter	0.0051(7)	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	136	79
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0180	0.0251
$R_w(F^2)$	0.0509	0.0599
<i>S</i>	1.213	0.992
<i>shift/error</i> _{max}	0.002	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	1.492	1.536
min. Restdichte/e Å ⁻³	-1.632	-1.823

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten für $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(1,2\text{-cis-CptdH}_2)] \cdot 0.5 \text{ MeOH}$ (**8**) und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{AnErytH}_2)] \cdot \text{MeOH}$ (**9**).

	8	9
Summenformel	$\text{C}_{17.5}\text{H}_{18.5}\text{ClN}_2\text{O}_{3.5}\text{Re}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{Re}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	534.505	551.995
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	10.647(4)	8.77830(10)
$b/\text{Å}$	11.809(5)	8.19920(10)
$c/\text{Å}$	14.605(6)	24.5735(3)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	93.63(1)	94.6065(5)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	1832.6(12)	1762.97(4)
Z	4	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.9373(13)	2.07972(5)
μ/mm^{-1}	6.798	7.076
Kristallgröße/mm	0.20 × 0.10 × 0.03	0.20 × 0.09 × 0.04
Temperatur/K	193(2)	200(2)
Diffraktometer	Siemens Syntex	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	2.22–22.98	3.41–27.49
Reflexe für Metrik	951	39602
Absorptionskorrektur	SADABS ⁷³	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.4208–0.6031	0.4442–0.8280
Reflexe gemessen	7016	29271
unabh. Reflexe	2391	4009
R_{int}	0.0252	0.0460
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0214	0.0295
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	2091	3730
x, y (Wichtung)	0.0421, 20.0957	0, 10.9254
Behandlung der H-Atome	[a]	[a]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	236	237
<i>restraints</i>	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0438	0.0316
$R_w(F^2)$	0.1053	0.0732
S	1.167	1.247
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	1.855	2.704 [b]
min. Restdichte/e Å ⁻³	-2.447	-1.693

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

[b] Die größte Restdichte ist 0.76 Å von Re entfernt.

Tabelle 6.5: Kristallographische Daten für $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{rac-1,2-trans-ChxdH}_2)] \cdot \text{MeOH}$ (**10**) und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{phen})(\text{Xylt2,3H}_2)] \cdot \text{MeOH}$ (**11**)

	10	11
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Re}_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Re}_2$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1096.056	1200.073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	12.1112(2)	7.2379(2)
$b/\text{\AA}$	12.678(2)	9.0974(3)
$c/\text{\AA}$	15.6135(4)	16.520(5)
$\alpha/^\circ$	95.9375(10)	99.6686(14)
$\beta/^\circ$	105.7654(11)	96.1988(14)
$\gamma/^\circ$	112.1174(8)	107.9049(11)
$V/\text{\AA}^3$	2079.8(3)	1005.5(3)
Z	2	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.7502(3)	1.9819(6)
μ/mm^{-1}	5.992	6.219
Kristallgröße/mm	$0.09 \times 0.08 \times 0.01$	$0.12 \times 0.07 \times 0.01$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	3.41–27.42	3.41–27.48
Reflexe für Metrik	56937	44764
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.5423–0.9403	0.4690–0.9746
Reflexe gemessen	37498	18100
unabh. Reflexe	9339	4551
R_{int}	0.0995	0.0596
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1194	0.0667
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	5239	3604
x, y (Wichtung)	0.0602, 0	0.041, 1.4014
Behandlung der H-Atome	[a]	[a]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	468	264
restraints	2	6
$R(F_{\text{obs}})$	0.0528	0.0434
$R_w(F^2)$	0.1367	0.0951
S	1.016	1.071
shift/error _{max}	0.004	0.001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	1.413	1.620
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–1.572	–1.358

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.6: Kristallographische Daten für $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4[\text{Re}^{\text{III}}(\text{phen})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**) und $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{tpb})(\text{AnErytH}_{-2})]$ (**13**).

	12	13
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Re}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Re}_2$
Formelmasse/g mol ⁻¹	1182.110	1034.644
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	$P4_2/n$	Cc
<i>a</i> /Å	28.7198(8)	13.3593(2)
<i>b</i> /Å	28.7198(8)	8.37190(10)
<i>c</i> /Å	12.2537(4)	29.3840(3)
α /°	90	90
β /°	90	96.3814(5)
γ /°	90	90
$V/\text{Å}^3$	10107.2(5)	3266.02(7)
Z	8	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.55372(8)	2.10420(5)
μ/mm^{-1}	4.991	7.474
Kristallgröße/mm	0.21 × 0.09 × 0.08	0.43 × 0.18 × 0.08
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	'KappaCCD'	'KappaCCD'
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/°	3.17–26.34	3.27–27.46
Reflexe für Metrik	525777	15664
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9118–0.9558	0.1651–0.5992
Reflexe gemessen	51062	13849
unabh. Reflexe	10186	6879
R_{int}	0.1446	0.0367
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1382	0.0449
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	5500	6730
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0829, 113.5374	0, 4.6734
Behandlung der H-Atome	[a]	[a]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–0.017(6)
Parameter	523	451
<i>restraints</i>	3	2
$R(F_{\text{obs}})$	0.0758	0.0234
$R_w(F^2)$	0.2169	0.0469
S	1.046	1.045
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.002
max. Restdichte/e Å ⁻³	2.699 [b]	0.881
min. Restdichte/e Å ⁻³	–1.092	–0.791

[a] Die Lagen der an Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

[b] höchste Restdichte ist wahrscheinlich Wasser; lässt sich allerdings nicht verfeinern.

Tabelle 6.7: Kristallographische Daten für $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp3,4H-2})]$ (**14**) und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{D-Thre2,3H-2})] \cdot \text{CHCl}_3$ (**15**).

	14	15
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{BN}_6\text{O}_7\text{Re}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BCl}_3\text{N}_6\text{O}_5\text{Re}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	607.400	654.714
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
$a/\text{Å}$	7.2327(8)	7.94080(10)
$b/\text{Å}$	14.840(2)	12.96770(10)
$c/\text{Å}$	19.538(3)	21.0917(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	2097.0(5)	2171.89(4)
Z	4	8
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.9239(5)	2.00230(4)
μ/mm^{-1}	5.846	6.003
Kristallgröße/mm	$0.10 \times 0.08 \times 0.02$	$0.08 \times 0.06 \times 0.06$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.125
θ -Bereich/ $^\circ$	3.13–23.00	3.14–27.51
Reflexe für Metrik	283988	34115
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.6075–0.7728	0.3543–0.4255
Reflexe gemessen	14707	55142
unabh. Reflexe	2894	4999
R_{int}	0.1365	0.0510
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0839	0.0277
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	2290	4695
x, y (Wichtung)	0.0095, 23.1493	0.0292, 3.3168
Behandlung der H-Atome	[a]	[a]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0.01(2)	–0.012(8)
Parameter	283	273
restraints	1	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0566	0.0257
$R_w(F^2)$	0.1076	0.0613
S	1.111	1.087
shift/error _{max}	0.001	0.003
max. Restdichte/e Å^{-3}	1.334	0.994
min. Restdichte/e Å^{-3}	–0.749	–0.952

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.8: Kristallographische Daten für $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpb})(\text{Eryt}1,2\text{H}_{-2})] \cdot 1.5 \text{ CHCl}_3$ (**16**) und $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{dien})(\text{AnErytH}_{-2})]\text{I}$ (**17**).

	16	17
Summenformel	$\text{C}_{14.5}\text{H}_{19.5}\text{BCl}_{4.5}\text{N}_6\text{O}_5\text{Re}$	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{IN}_3\text{O}_4\text{Re}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	714.403	534.366
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> /Å	20.4268(3)	12.8409(10)
<i>b</i> /Å	14.950(2)	14.2774(10)
<i>c</i> /Å	17.7828(3)	15.8047(13)
<i>α</i> /°	90	90
<i>β</i> /°	117.4138(9)	106.113(9)
<i>γ</i> /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	4820.9(7)	2783.7(4)
<i>Z</i>	8	8
<i>ρ</i> /g cm ⁻³	1.9686(3)	2.5501(4)
<i>μ</i> /mm ⁻¹	5.579	10.956
Kristallgröße/mm	0.20 × 0.12 × 0.04	0.19 × 0.12 × 0.05
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4.125	2.75
θ -Bereich/°	3.30–27.49	1.96–28.00
Reflexe für Metrik	14144	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.4233–0.8068	0.2744–0.5866
Reflexe gemessen	27428	23617
unabh. Reflexe	5465	6647
<i>R</i> _{int}	0.0434	0.0604
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0428	0.0641
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	4452	4881
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0381, 45.1256	0.0302, 0
Behandlung der H-Atome	[a]	[a]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	325	307
<i>restraints</i>	4	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0373	0.0341
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0943	0.0668
<i>S</i>	1.053	0.903
<i>shift/error</i> _{max}	0.008	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	2.192	2.344 [b]
min. Restdichte/e Å ⁻³	-1.220	-1.794

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

[b] Die größte Restdichte ist 0.85 Å von Iod1 entfernt.

Tabelle 6.9: Kristallographische Daten für $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{dien})(\text{Me-}\alpha\text{-D-Manp}2,3\text{H}_2)]\text{I} \cdot \text{MeCN}$ (**19**) und $[\text{Re}^{\text{VO}}(\text{dien})(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp}3,4\text{H}_2)]\text{I} \cdot \text{MeOH}$ (**20**).

	19	20
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{IN}_4\text{O}_7\text{Re}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{IN}_3\text{O}_8\text{Re}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	665.496	656.486
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_12_12$
$a/\text{Å}$	7.4910(5)	20.1881(15)
$b/\text{Å}$	13.9490(7)	13.4531(7)
$c/\text{Å}$	10.5134(7)	7.2795(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	108.167(8)	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	1043.80(11)	1977.1(2)
Z	2	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	2.1175(2)	2.2055(2)
μ/mm^{-1}	7.339	7.750
Kristallgröße/mm	$0.22 \times 0.14 \times 0.04$	$0.22 \times 0.08 \times 0.05$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	2.75	2.75
θ -Bereich/ $^\circ$	2.51–27.95	2.52–27.97
Reflexe für Metrik	5000	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.3631–0.7625	0.4968–0.6999
Reflexe gemessen	9074	17168
unabh. Reflexe	4256	4643
R_{int}	0.0495	0.0418
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0452	0.0486
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	4108	4072
x, y (Wichtung)	0.0330, 0	0.0328, 0
Behandlung der H-Atome	[a]	[a]
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0.017(6)	–0.011(9)
Parameter	244	254
restraints	2	2
$R(F_{\text{obs}})$	0.0262	0.0305
$R_w(F^2)$	0.0579	0.0620
S	1.050	0.984
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.820	1.676
min. Restdichte/e Å ⁻³	–1.468	–2.216

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

6.2 Abbildungen der Kristallstrukturen

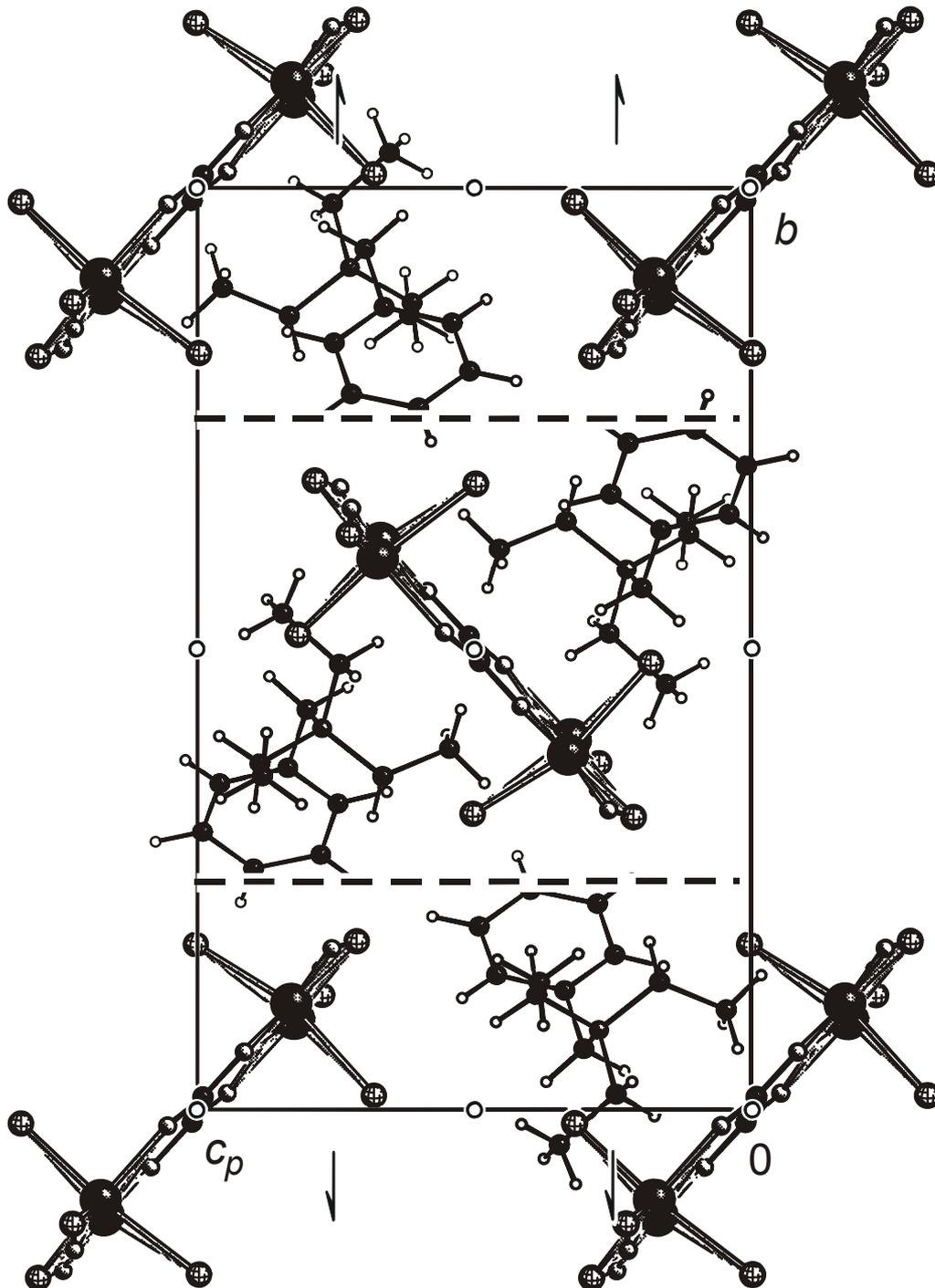


Abbildung 6.1: Die Kristallstruktur von 1 mit Blick entlang $[\bar{1}\ 0\ 0]$. Es sind die Symmetrie-symbole der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Chlor (Gittermuster), Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

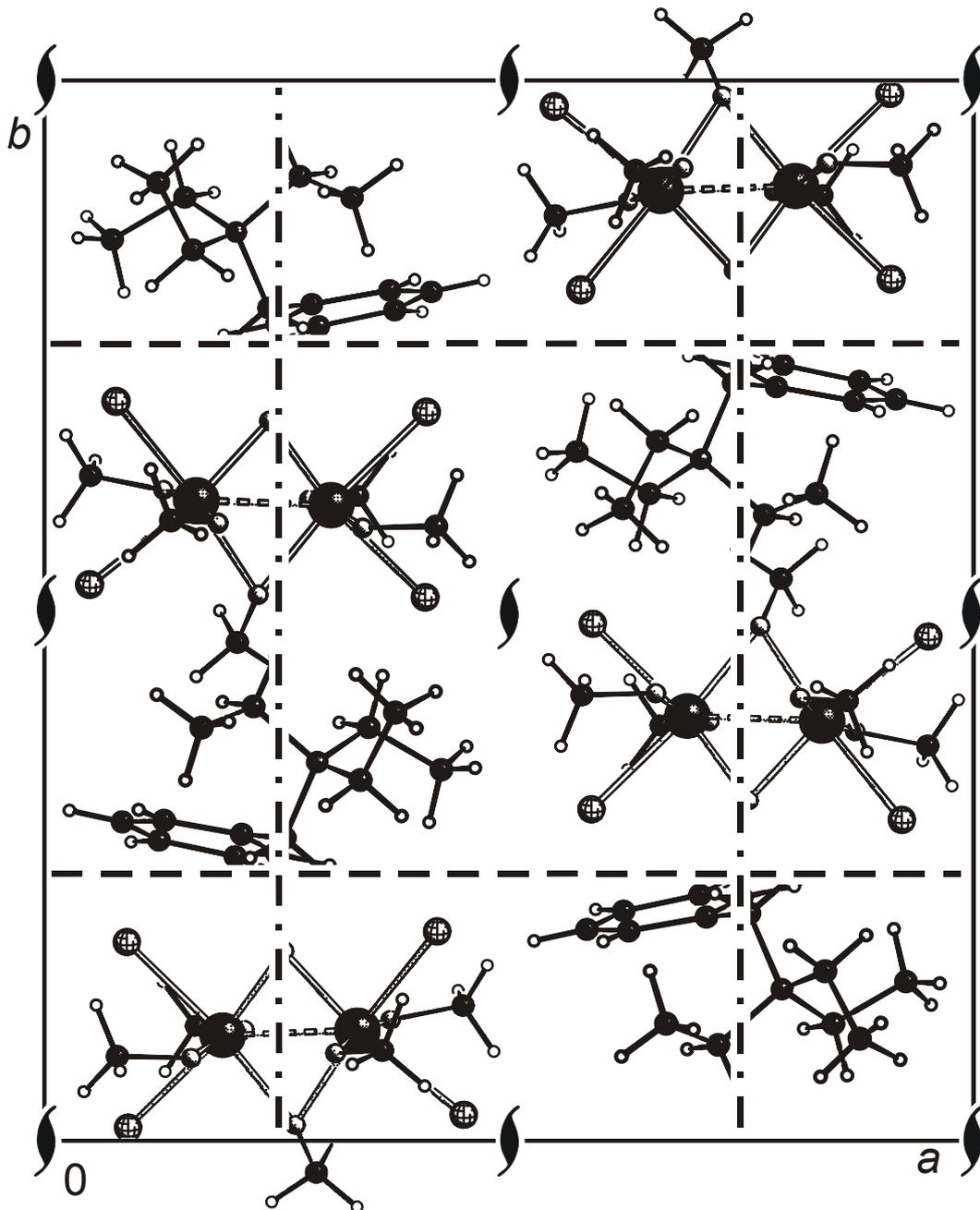


Abbildung 6.2: Die Kristallstruktur von **3** mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $Pna2_1$ eingezeichnet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Chlor (Gittermuster), Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

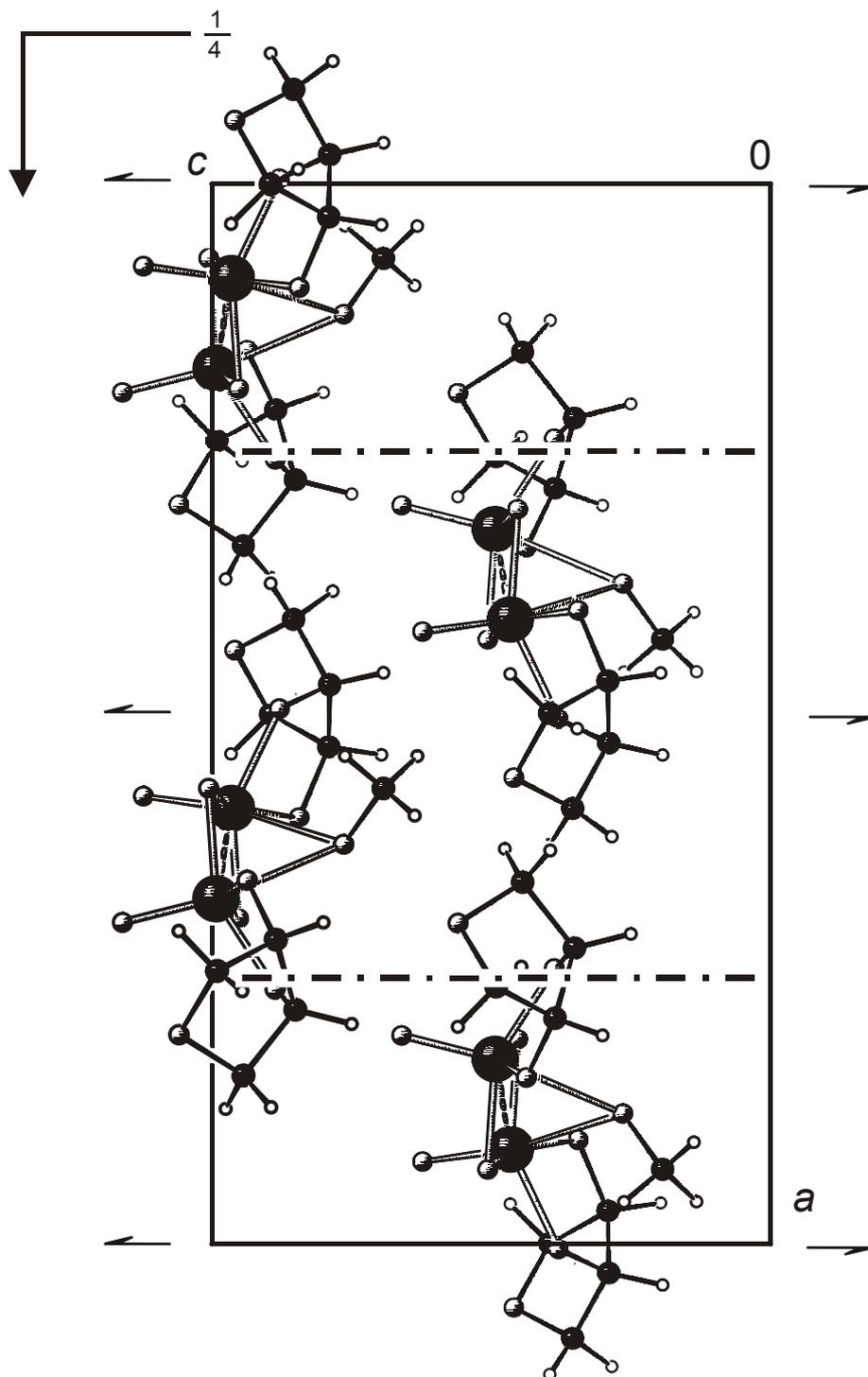


Abbildung 6.3: Die Kristallstruktur von **4** mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $Pna2_1$ eingezeichnet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

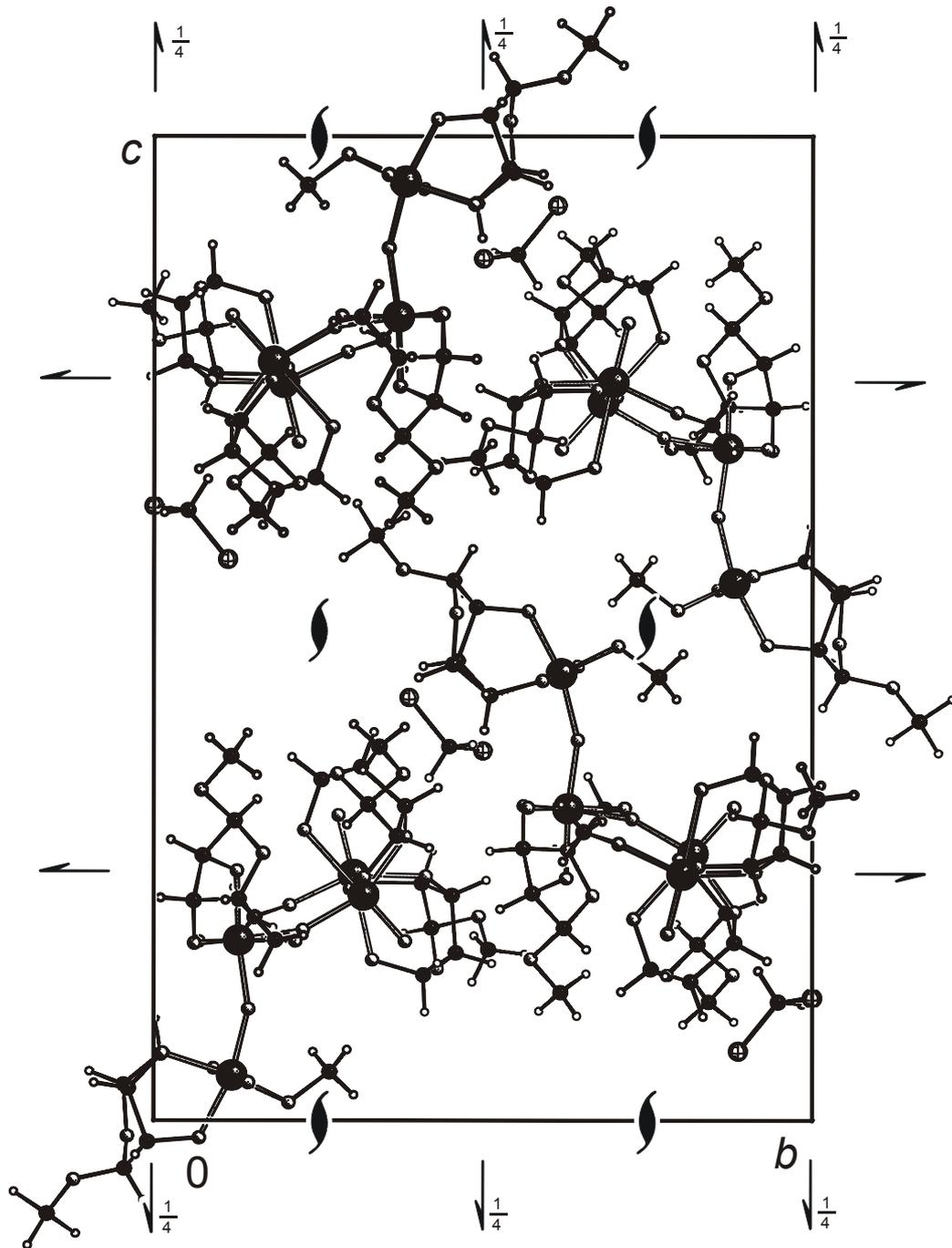


Abbildung 6.4: Die Kristallstruktur von **5** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Das Lösungsmittelmolekül Methanol wird nicht abgebildet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

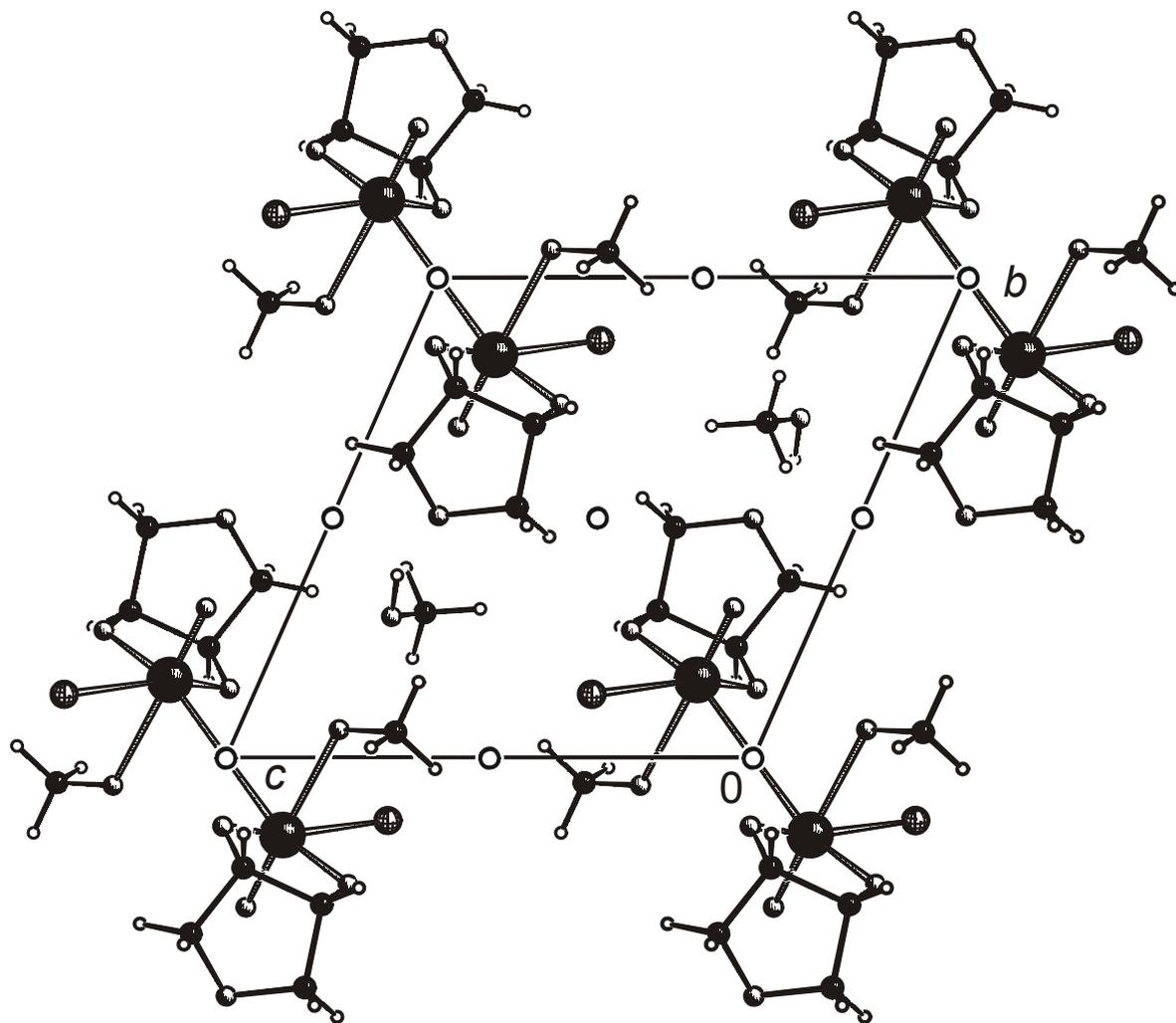


Abbildung 6.5: Die Kristallstruktur von **6** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetrie-symbole der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Chlor (Gittermuster), Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

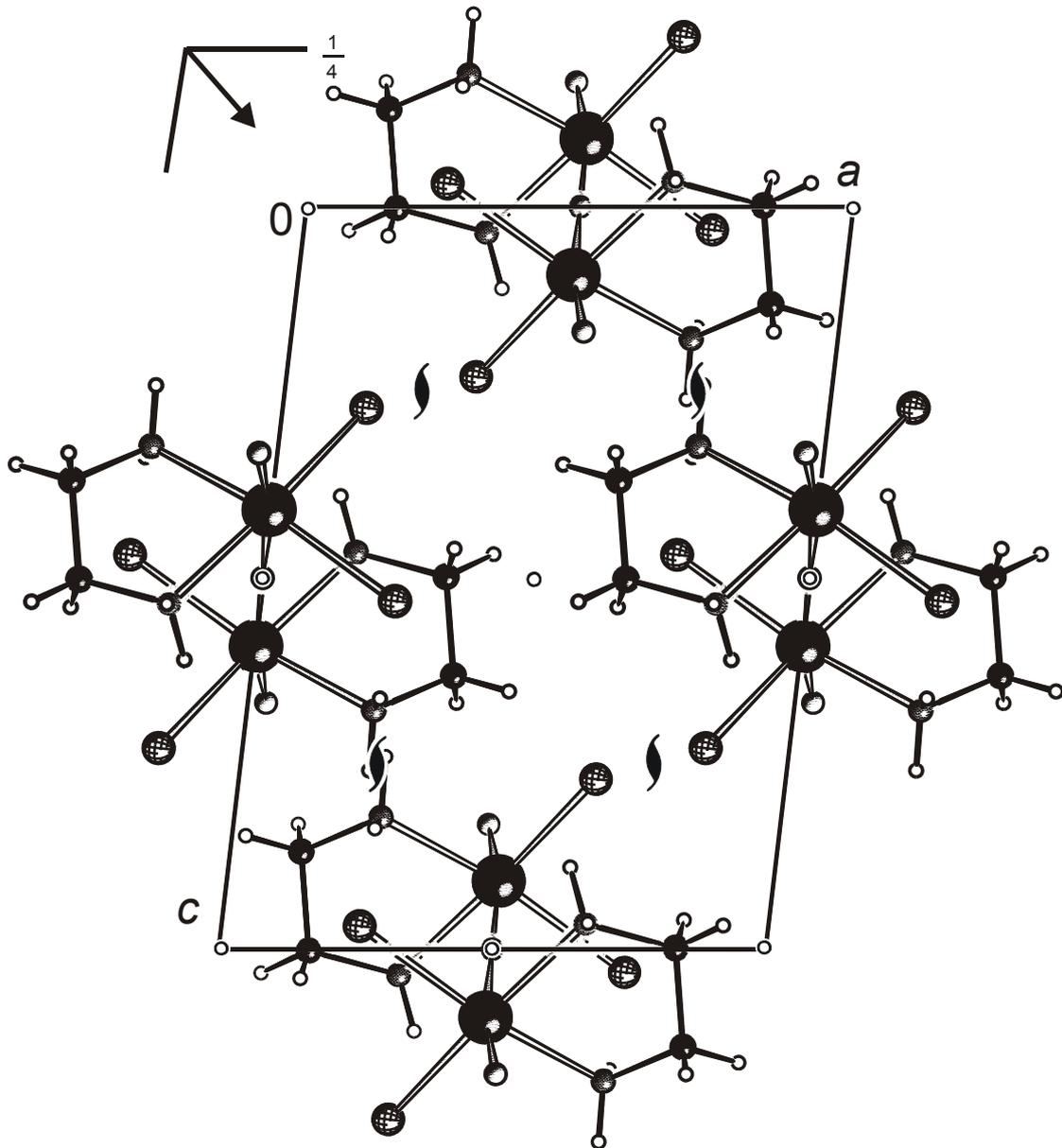


Abbildung 6.6: Die Kristallstruktur von 7 mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Chlor (Gittermuster), Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

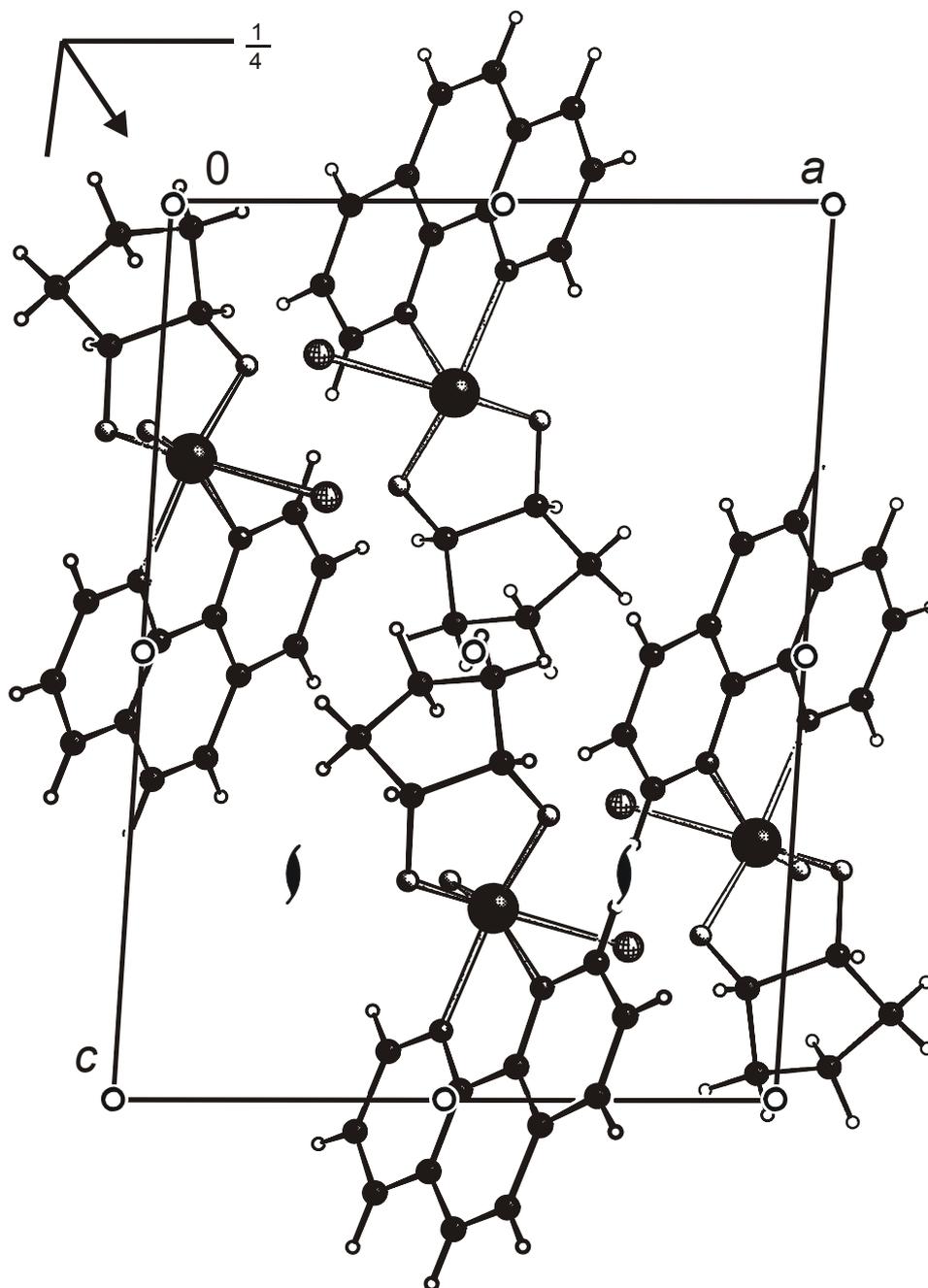


Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von **8** mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Das Lösungsmittelmolekül Methanol wird nicht abgebildet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Chlor (Gittermuster), Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

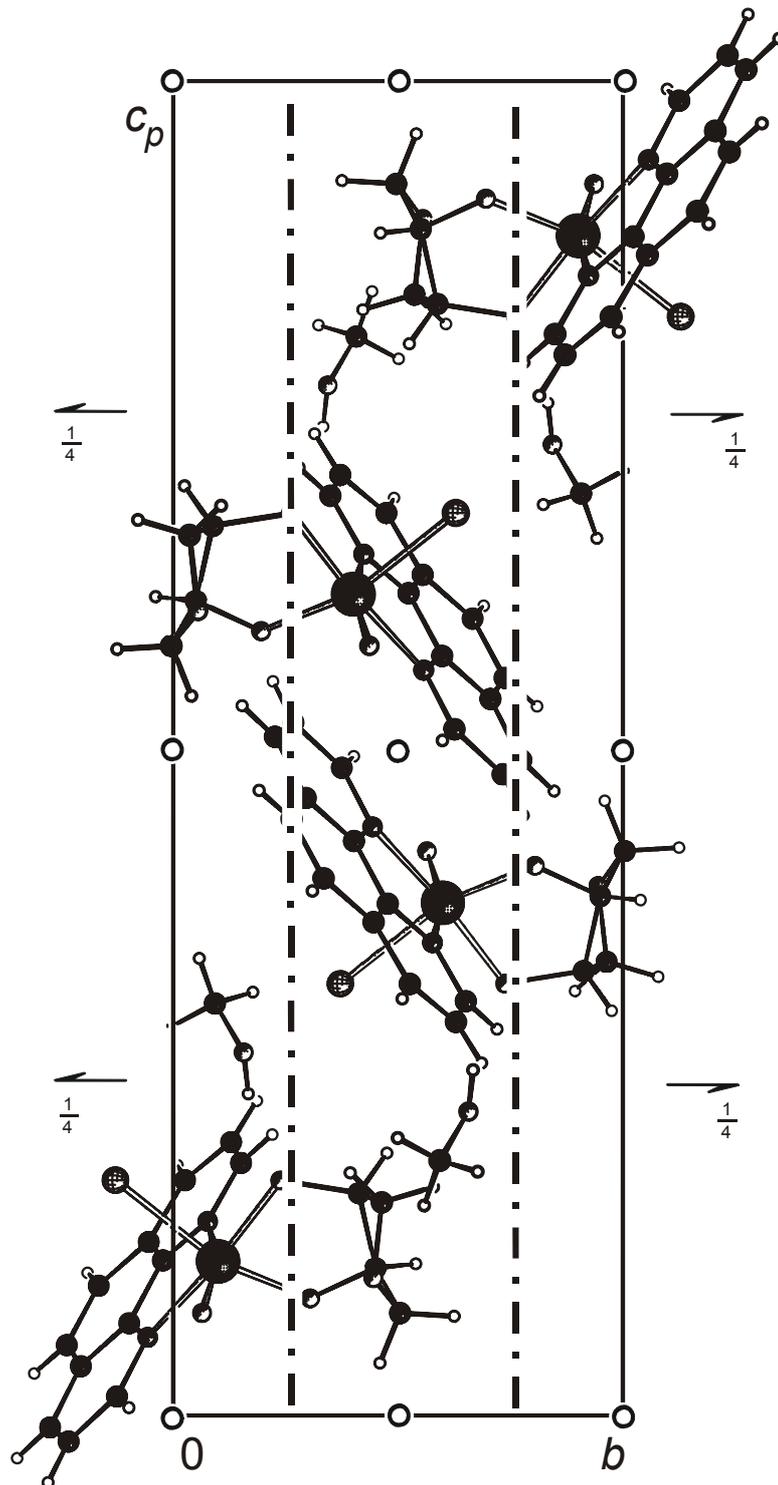


Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von **9** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Chlor (Gittermuster), Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

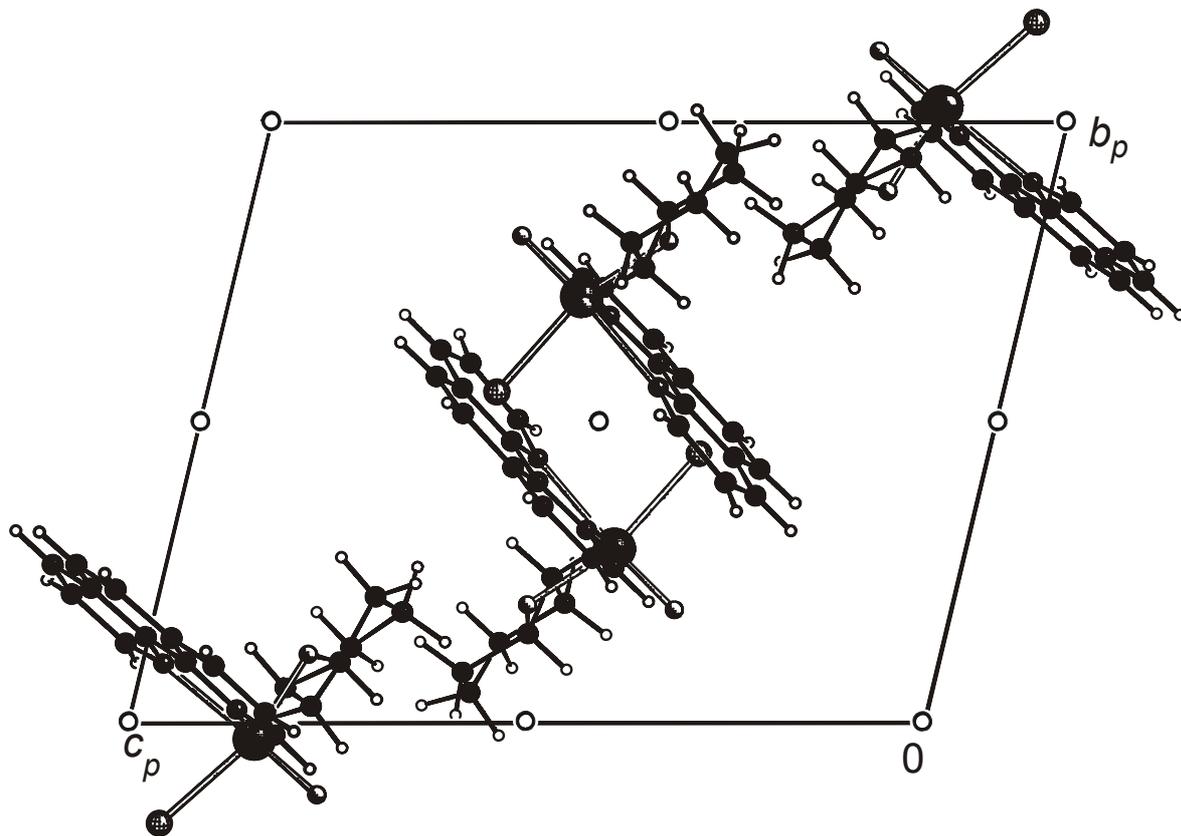


Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von **10** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Das Lösungsmittelmolekül Methanol wird nicht abgebildet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Chlor (Gittermuster), Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

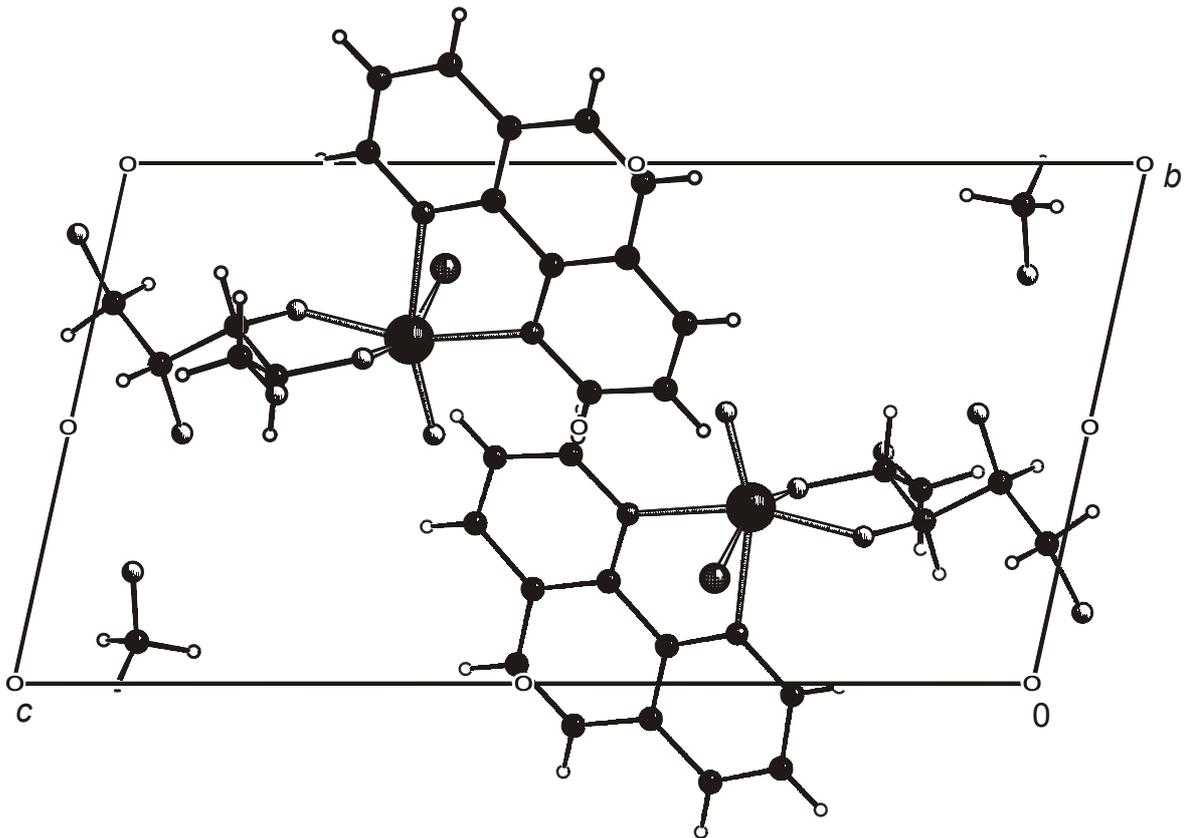


Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von **11** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Chlor (Gittermuster), Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

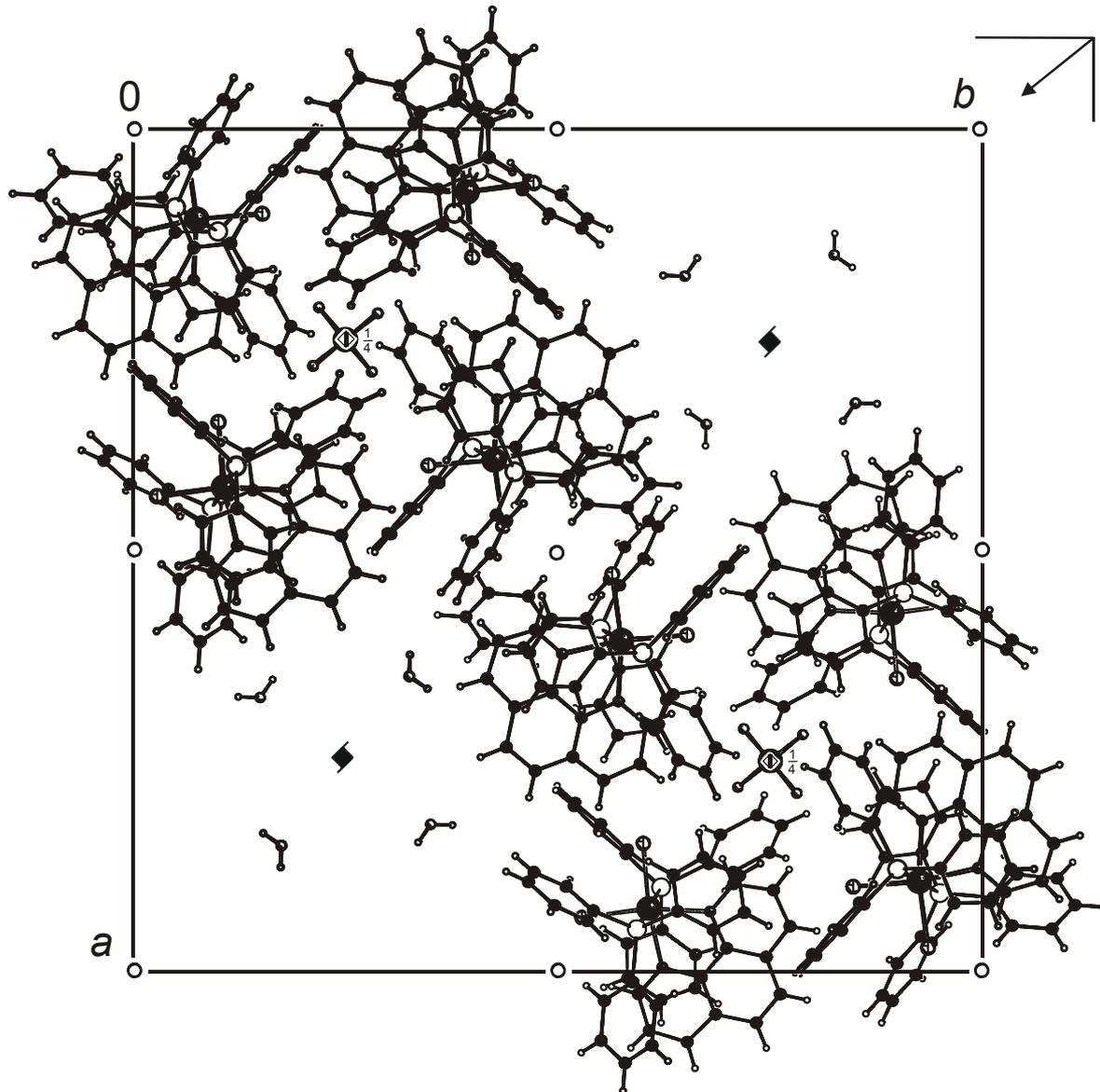


Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von **12** mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Es sind die Symmetrie-symbole der Raumgruppe $P4_2/n$ eingezeichnet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Chlor (Gittermuster), Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), Phosphor (ohne Füllung) kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

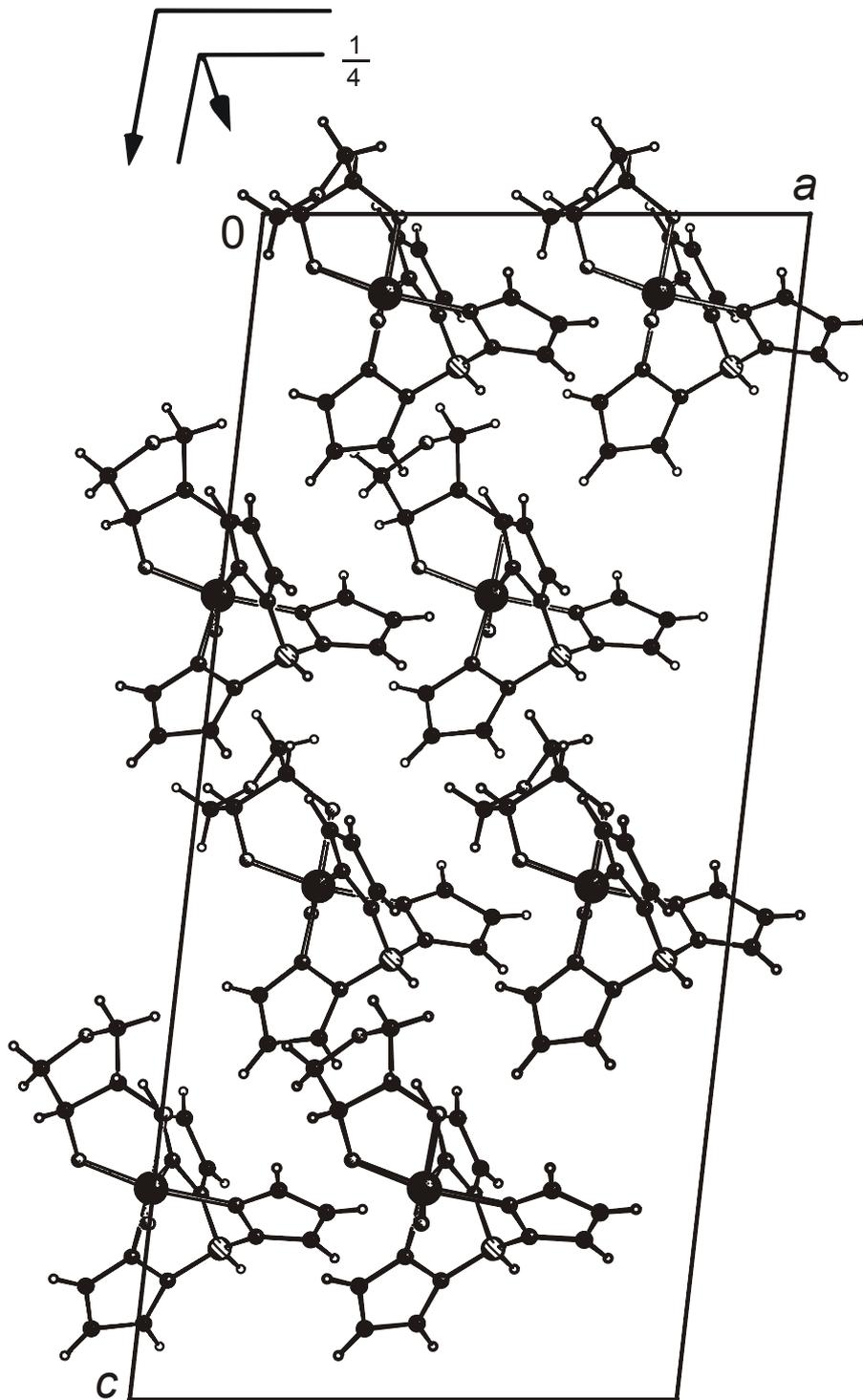


Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von **13** mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe Cc eingezeichnet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

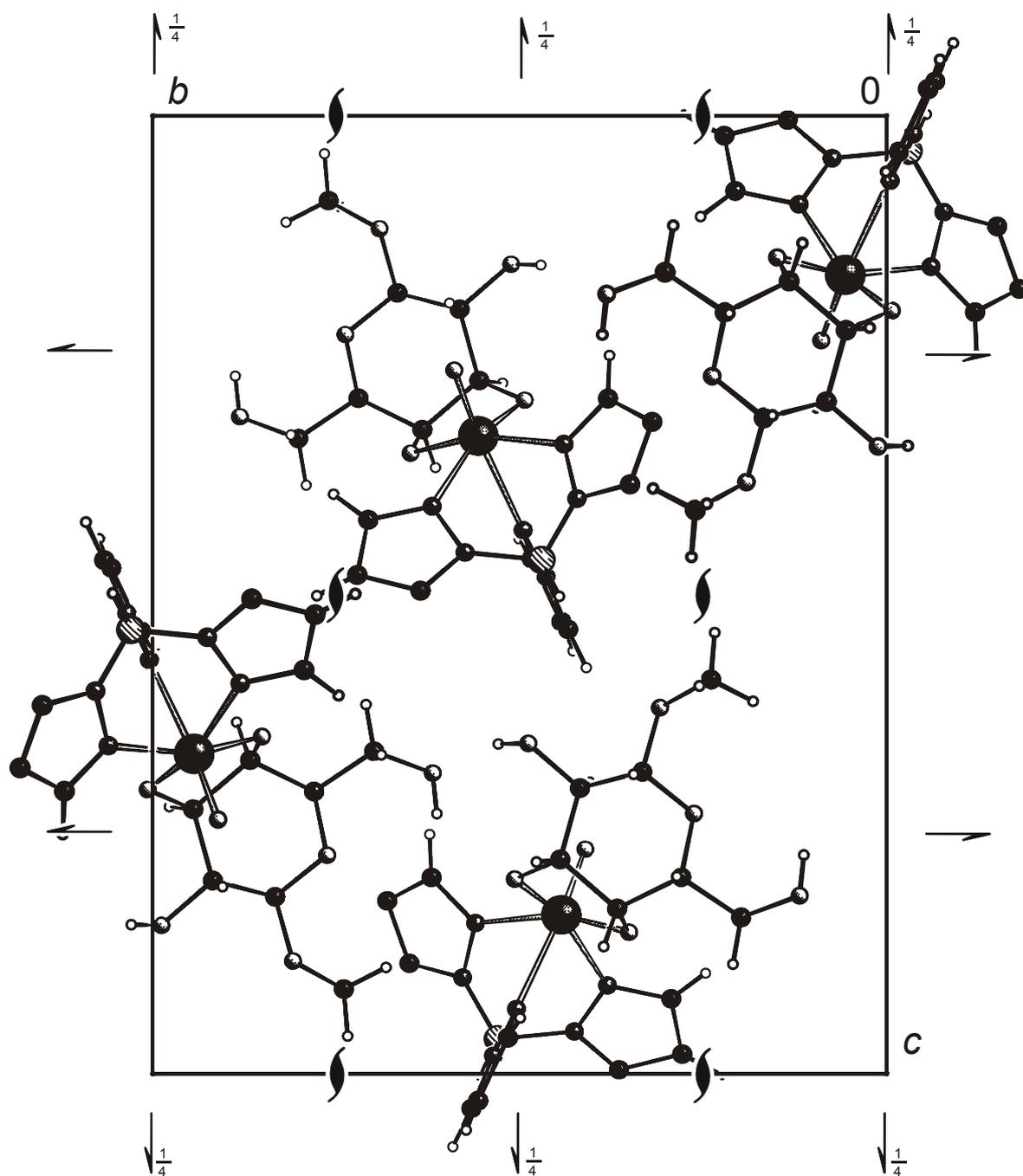


Abbildung 6.13: Die Kristallstruktur von **14** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

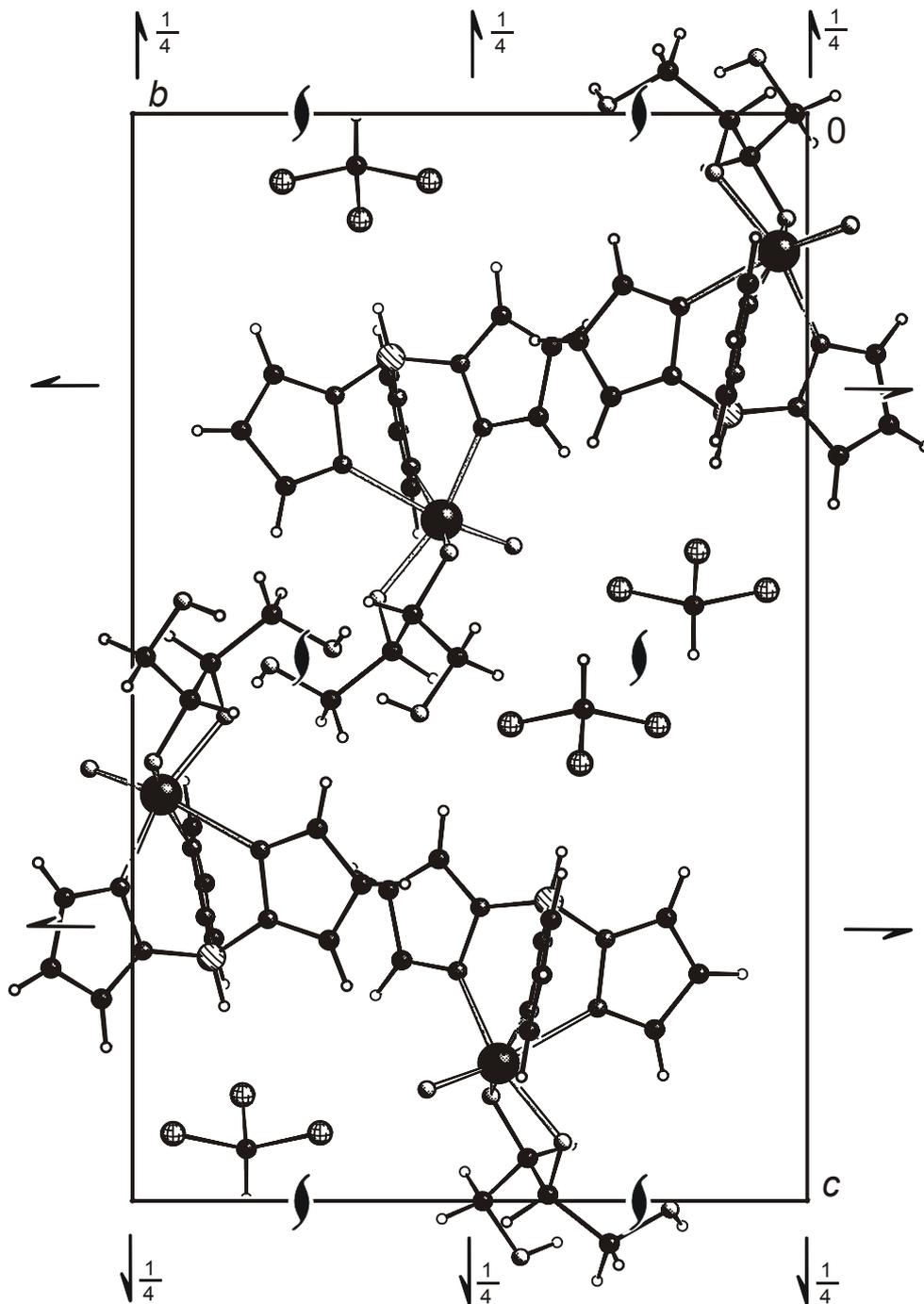


Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von **15** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

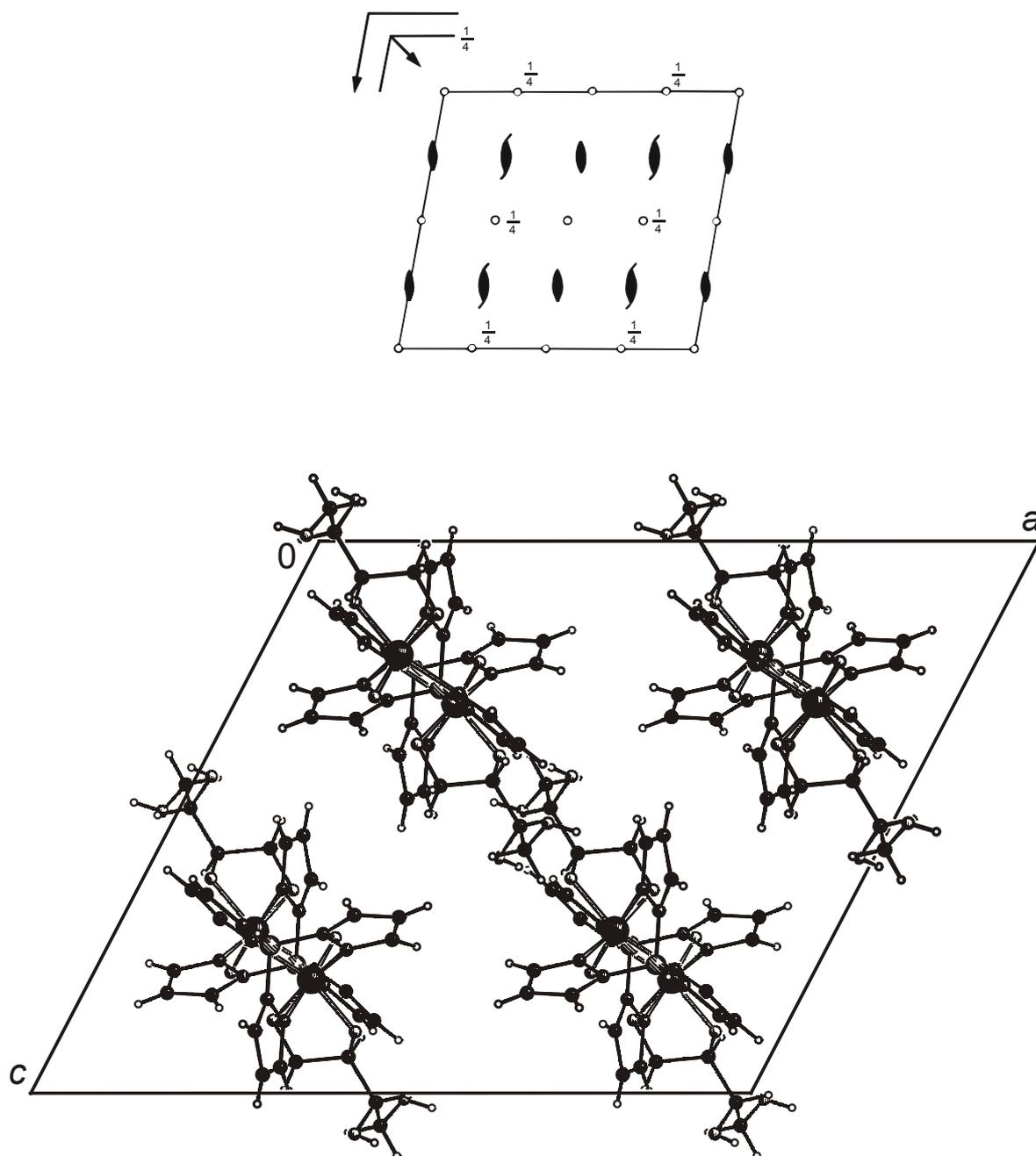


Abbildung 6.15: Die Kristallstruktur von **16** mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Das Lösungsmittelmolekül Chloroform wird nicht abgebildet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

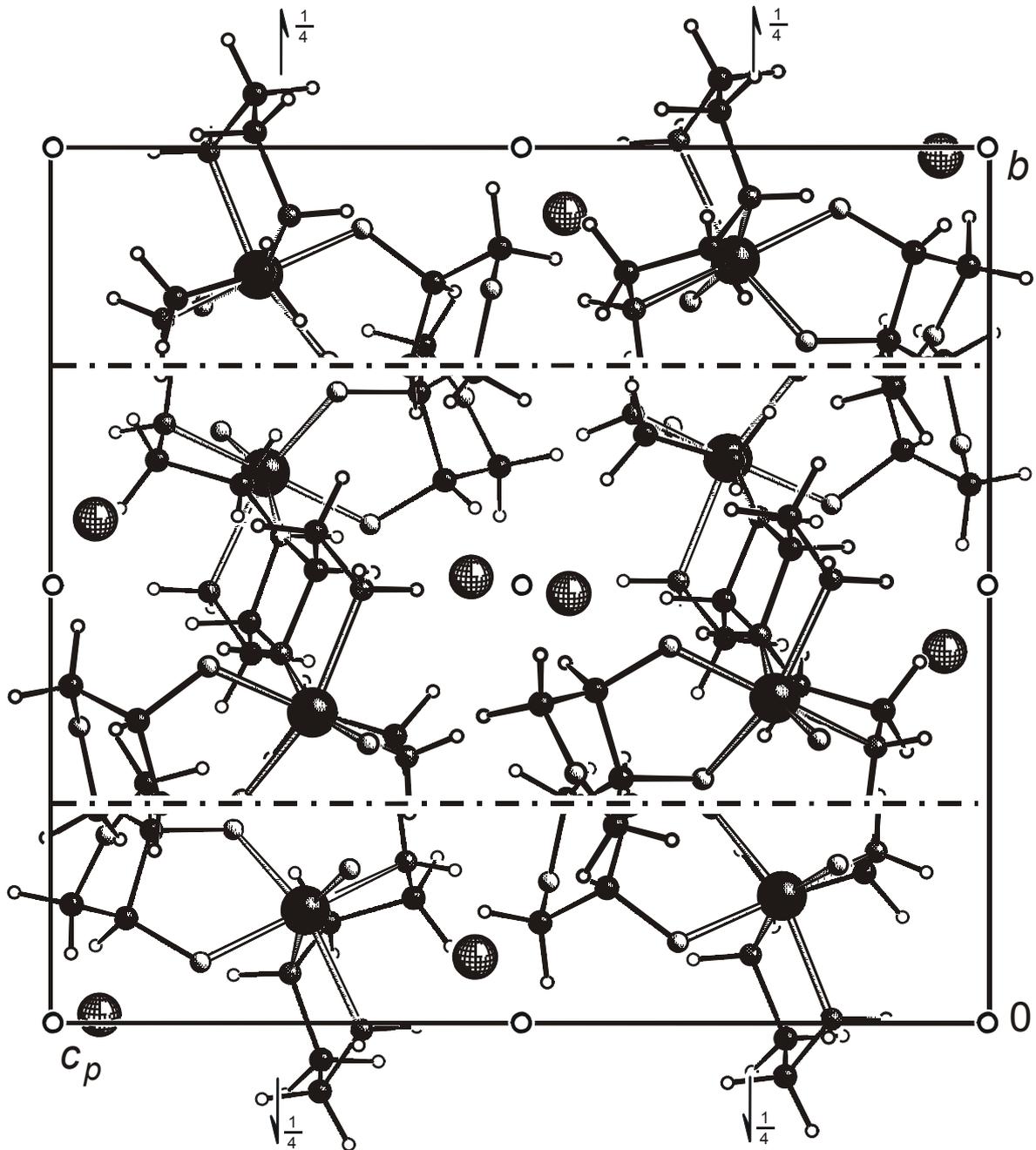


Abbildung 6.16: Die Kristallstruktur von **17** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), Iod (Gittermuster), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

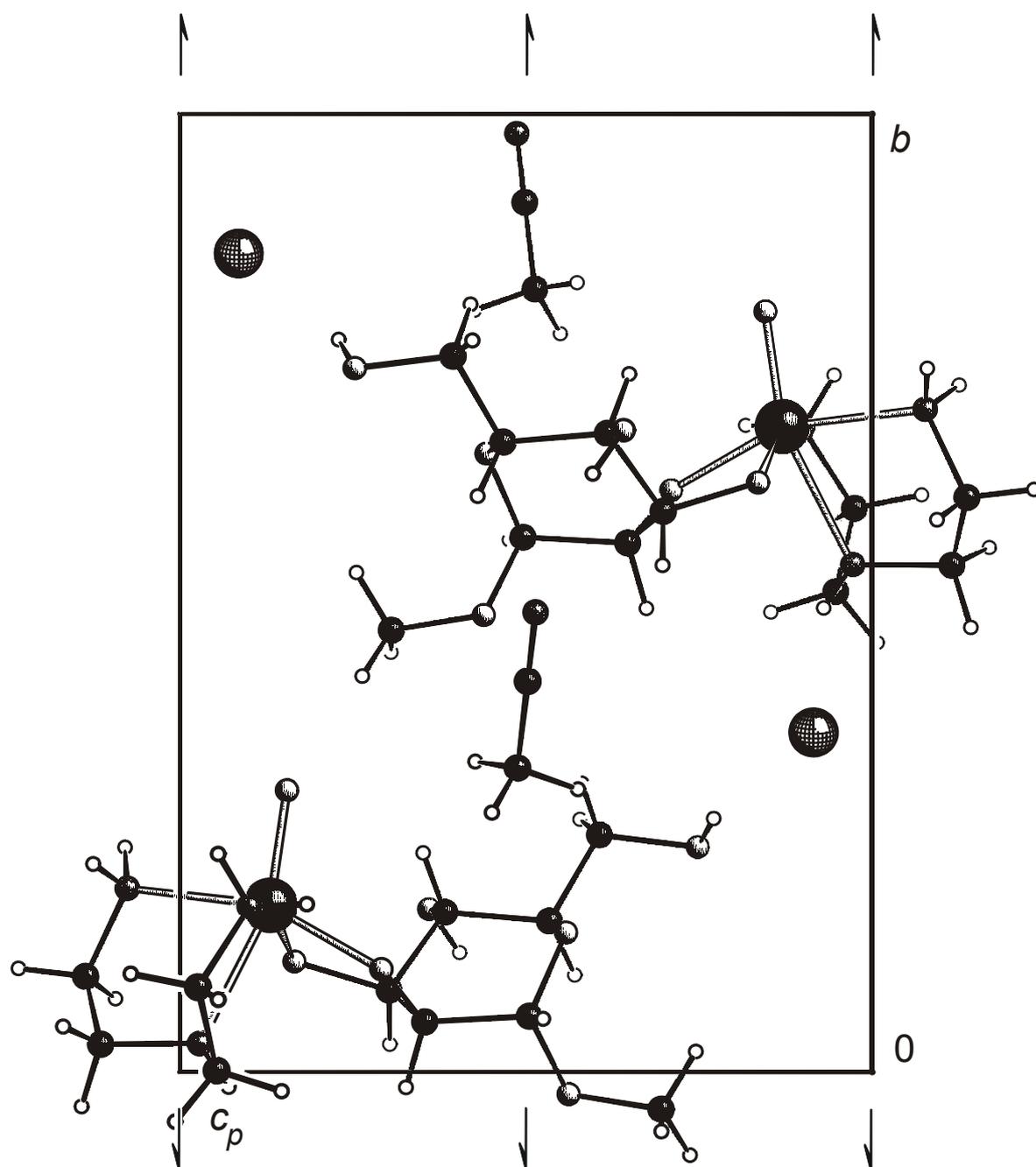


Abbildung 6.17: Die Kristallstruktur von **19** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), Iod (Gittermuster), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

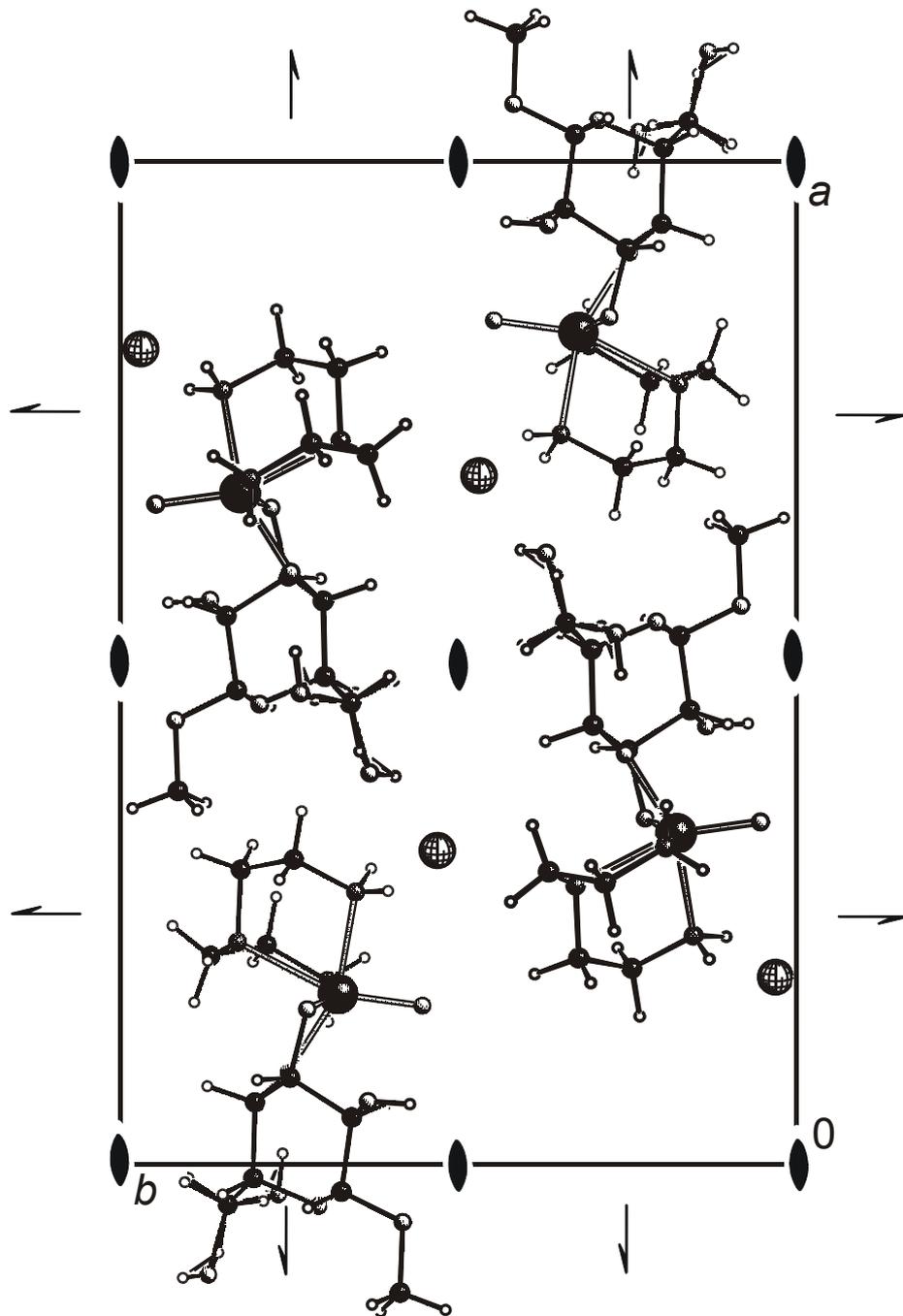


Abbildung 6.18: Die Kristallstruktur von **20** mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Das Lösungsmittelmolekül Methanol wird nicht abgebildet. Große Kugeln: Rhenium (schwarz), Iod (Gittermuster), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (mittelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Montreuil, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 859–877.
- [2] D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 171–225.
- [3] B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 81–149.
- [4] J. Steigman, R. Gerber, L. L. Y. Hwang, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 863–866.
- [5] B. Noll, T. Kniess, M. Friebe, H. Spies, B. Johannsen, *Isotopes Environm. Health Stud.* **1996**, *32*, 21–29.
- [6] Z. H. Zhu, Y. H. Wu, Z. Y. Zhang, Y. F. Liu, *Radiochim. Acta* **1997**, *79*, 105–108.
- [7] P. J. Blower, S. Prakash, *Perspectives on Bioinorganic Chemistry* **1999**, *4*, 91–143.
- [8] a) A. Abrahams, G. Bandoli, S. Gatto, T. I. A. Gerber, J. G. H. Preez, *J. Coord. Chem.* **1998**, *43*, 297–307. b) D. Nunes, A. Domingos, A. Paulo, L. Patricio, I. Santos, M. F. N. N. Cavalho, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *271*, 65–74. c) H. Sugimoto, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1997**, 541–542. d) A. Paulo, A. Domingos, A. P. Matros. I. Santos, M. F. N. N. Carvalho, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4729–4737. e) S. N. Brown, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4091–4100. f) J. A. Thomas, A. Davison, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *190*, 231–235. g) G. Böhm, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3464–3476. h) R. M. Pearlstein, A. Davison, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1981–1989. i) F. Refosco, F. Tisato. U. Mazzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 611–615.
- [9] a) H. Sugimoto, K. Tsuge. K. Tanaka, *Chem. Lett.* **1998**, 719–720. b) P. B. Kettler, Y. Chang, J. Zubieta, M. J. Abrams, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 157–165. c) C. F. Edwards, W. P. Griffith, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Trans.* **1992**, 957. d) J. Takacs, M. R. Cook. P. Kipref, J. G. Kuchler, W. A. Hermann, *Organometallics* **1991**, *10*, 316–320. e) J. R. Dilworth, S. K. Ibrahim, S. R. Khan, M. B. Hursthouse, A. A. Karaulov, *Polyhedron* **1990**, *10*, 1323–1329. f) W. P. Griffith, L. A. Pumphrey, T. A. Rainey, *J. Chem. Soc. Trans.* **1986**, 1125–1128.
- [10] C. J. Cameron, P. E. Fanwick, M. Leeaphon, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1101–1104.

- [11] H. Luo, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4491–4497.
- [12] W. P. Griffith, S. I. Mostafa, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2997–3005.
- [13] P. G. Edwards, J. Jokela, A. Lehtonen, R. Sillanpää, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3287–3293.
- [14] L. A. deLearie, R. C. Haltiwanger, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 817–821.
- [15] W. A. Herrmann, P. Watzlowik, P. Kiprof, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1101.
- [16] J. R. Dilworth, S. J. Parrott, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 43–55.
- [17] A. Kramer, R. Alberto, A. Egli, I. Novak-Hofer, K. Hegetschweiler, U. Abram, P. V. Bernhardt, P. A. Schubiger, *Bioconjugate Chem.* **1998**, *9*, 691–702.
- [18] V. Papanastassiou, B. L. Pizer, C. L. Chandler, T. F. Zananiri, J. T. Kemshead, K. I. Hopkins, *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* **1995**, *31*, 541–552.
- [19] P. Castellani, A. Dorcaratto, A. Siri, L. Zardi, G. L. Viale, *Acta. Neurochir.* **1995**, *136*, 44–50.
- [20] F. B. Van Gog, G. W. M. Visser, R. Klok, *J. Nucl. Med.* **1996**, *37*, 352–362.
- [21] Peacock, *The Chemistry of Technetium and Rhenium*, Elsevier **1966**, 18.
- [22] M. Pavlova, N. Jordanov, N. Popola, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 3845–3847.
- [23] J. H. Beard, J. Casey, R. K. Murmann, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 797–803.
- [24] M. J. Al-Jeboori, J. R. Dilworth, W. Hiller, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 76–80.
- [25] G. Böhm, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3464–3476.
- [26] F. A. Cotton, *Polyhedron*, **1987**, *6*, 667–677.
- [27] M. Yamaguchi, K. Kainuma, D. French, *J. Ultrastruct. Res.* **1979**, *69*, 249.
- [28] J. Lehmann, *Kohlenhydrate*, *2*, Thieme, Stuttgart, **1996**.
- [29] T. Kunte, Dissertation, LMU München, **2002**.
- [30] M. C. Chakravorti, C. K. Das, *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 133–137.
- [31] C. Kremer, E. Kremer, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4341–4347.
- [32] a) H. J. Pietzsch, H. Spies, P. Leibnitz, G. Reck, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1849–1853. b) M. Reisgys, H. Spies, B. Johannsen, P. Leibnitz, H. J. Pietzsch, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1343–1347. c) H. J. Pietzsch, M. Reisgys, H. Spies, P. Leibnitz, B. Johannsen, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 357–361. d) F. Bottomley, S. K. Goh, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3045–3074.

- [33] a) R. M. Pearlstein, C. J. L. Lock, R. Faggiani, C. E. Costello, C. H. Zeng, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2409–2413. b) M. J. Clarke, J. Lu, *Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine 3*, Raven Press, New York **1990**, 23–29.
- [34] P. G. Jones, M. R. Edwards, A. J. Kirby, *Acta Cryst. (C)* **1989**, *45*, 244.
- [35] H. S. Kim, G. A. Jeffrey, *Acta Cryst. (B)* **1969**, *25*, 2607.
- [36] R. Schaffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2838–2842.
- [37] M. S. Ram, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 130–133.
- [38] M. S. Ram, C. S. Johnson, R. L. Blackburn, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 238–244.
- [39] a) D. D. DuMez, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6396–6401. b) J. W. Faller, A. R. Lavoie, *Organometallics* **2000**, *19*, 3957–3962.
- [40] A. Paulo, Â. Domingos, I. Santos, *Technetium, Rhenium and Other Metals in Chemistry and Nuclear Medicine*, Padua **1999**, 245–248.
- [41] S. Takagi, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 2006–2010.
- [42] D. Cremer, J. A. Davison, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [43] G. A. Jeffrey, De-bin Huang, *Carbohydr. Res.* **1992**, *223*, 11.
- [44] A. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 325.
- [45] R. Alul, M. B. Cleaver, J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3636–3646.
- [46] C. Melián, C. Kremer, L. Suescun, A. Mombrú, R. Mariezcurrena, E. Kremer, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *306*, 70–77.
- [47] K. A. Wilhelmi, E. Lagervall, O. Müller, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 3406.
- [48] J. P. Besse, G. Band, R. Chevalier, M. Gasparin, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 3532.
- [49] P. G. Edwards, G. Wilkinson, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2467–2475.
- [50] S. Ikari, T. Ito, W. McFarlane, M. Nasreldin, B. Ooi, Y. Sasaki, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2621–2628.
- [51] B. M. Gatehouse, B. J. Poppleton, *Acta Cryst (B)* **1970**, *26*, 1761.
- [52] P. L. Barili, G. Catelani, G. Fabrizi, D. Lamba, *Carbohydr. Res.* **1993**, *243*, 165–176.

- [53] K. K. Rajak, S. P. Rath, S. Mondal, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3283–3289.
- [54] T. Fietz, H. Spies, H. J. Pietzsch, P. Leibnitz, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 233–236.
- [55] J. R. Winkler, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 346–355.
- [56] a) F. A. Cotton, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 9–16. b) G. Ciani, G. D'Alfonso, P. Romiti, A. Sironi, M. Freni, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *72*, 29–37.
- [57] a) F. A. Cotton, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 416–423. b) R. J. Doedens, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 204–210.
- [58] W. A. Hermann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, *9*, Thieme, Stuttgart, 1996.
- [59] Gaussian 98, Revision A.11, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [60] a) „NBO Version 3.1“: E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1988**, *169*, 41–62; b) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218; c) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066–4073; d) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746; e) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740.
- [61] a) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445; b) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3969–3987.
- [62] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.
- [63] J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408–3420.

- [64] G. M. Sheldrick, SHELXS-97: “A Program for the solution of Crystal Structures from Diffraction Data”, Universität Göttingen, **1997**.
- [65] A. Altomare, M. C. Burla, G. M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR 97: “A Program for automatic solution and refinement of crystal structures”, Campus Universitario, Bari, **1997**; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [66] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: “A Program for Crystal Structure Determination”, Universität Göttingen, **1997**.
- [67] A. L. Spek, PLATON: “A Multipurpose Crystallographic Tool”, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2002**; A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect A* **1990**, *46*, C34.
- [68] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III: “Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations”, Oak-Ridge National Laboratory, Oak-Ridge, **1996**; L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [69] E. Keller, SCHAKAL-99, “A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models”, Universität Freiburg, **1999**.
- [70] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, *5*, Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [71] NUTS “NMR Data Processing Programm”, Version 5.097, **1995**.
- [72] DELTA NMR Processing and Control Software, JEOL USA, **1990–2000**.
- [73] G. M. Sheldrick, SADABS, Universität Göttingen, **1998**.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name: Martin Oßberger
Geburtsdatum: 07/08/1973
Geburtsort: München
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

09/1980–07/1984 Ährenfeldschule Gröbenzell
09/1984–07/1993 Gymnasium Gröbenzell
08/1993–09/1994 Zivildienst
10/1994–03/2000 Ludwig-Maximilians-Universität München
Diplomstudiengang Chemie

- Nebenfach: Ökologische Chemie
- Diplomarbeit: *Synthese neuartiger, flüssiger Imidazoliumsalze und deren Anwendung für Negishi-Kreuzkupplungen im Zweiphasensystem* (Betreuer: Prof. Dr. P. Knochel)
- Abschluss: Diplomchemiker

seit 05/2000 Ludwig-Maximilians-Universität München
Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers