

Metallorganische Chemie des Technetiums XII*. Photolytische CO-Substitutionsreaktionen von Technetiumtricarbonylverbindungen. Synthesen und Röntgenstrukturanalysen von $(C_5H_5)Tc(CO)_2(PPh_3)$, $(C_5Me_5)Tc(CO)_2(PPh_3)$ und $[HB(3,5-Me_2Pz)_3Tc(CO)_2[P(OMe)_3]]$ im Vergleich mit seinen Homologen

Jürgen E. Joachim^{a,b}, Christos Apostolidis^c, Basil Kanellakopoulos^{a,b,*}, Daniel Meyer^c, Bernhard Nuber^b, Konstantinos Raptis^d, Jean Rebizant^c, Manfred L. Ziegler[†]

^a Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie-CPV, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Deutschland

^b Anorganisch chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Deutschland

^c Europäische Kommission, Gemeinsame Forschungsstelle, Institut für Transurane, Postfach 2340, D-76125 Karlsruhe, Deutschland

^d Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Deutschland

Eingegangen den 12. September 1994

Abstract

Photochemical reactions of technetiumtricarbonyl compounds with neutral phosphorous donor ligands are reported. $(C_5Me_5)Tc(CO)_3$ and $(C_5H_5)Tc(CO)_3$ react with triphenylphosphane to yield $(C_5Me_5)Tc(CO)_2(PPh_3)$ (**3**) and $(C_5H_5)Tc(CO)_2(PPh_3)$ (**4**) respectively. **3** and **4** have been isolated and their molecular and crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. The crystal structures of the yellow compounds **3** (monoclinic) and **4** (triclinic) are discussed together with their spectroscopic data and are compared with the also determined structure of the homologous rhenium compound $(C_5Me_5)Re(CO)_2(PPh_3)$ (**3a**). Thermal in-situ reaction of irradiated $HB(3,5-Me_2C_3HN_2)Tc(CO)_3$ with trimethylphosphite (TMP) yields $HB(3,5-Me_2C_3HN_2)Tc(CO)_2(TMP)$ (**7**). The crystal and molecular structure of **7** was determined and is discussed in comparison with the determined structures of the homologous compounds $HB(3,5-Me_2C_3HN_2)Re(CO)_2(TMP)$ (**7a**), and $HB(3,5-Me_2C_3HN_2)Mn(CO)_2(TMP)$ (**7b**). The intermediate Re-compound $HB(3,5-Me_2C_3HN_2)Re(CO)_2(THF)$ (**8a**) has been also isolated and characterized.

Wir berichten erstmals über die photolytische Umsetzung von Technetiumtricarbonylverbindungen mit phosphorhaltigen, neutralen Donorliganden. Aus der photochemischen Reaktion von $(C_5Me_5)Tc(CO)_3$ und $(C_5H_5)Tc(CO)_3$ mit Triphenylphosphan konnten $(C_5Me_5)Tc(CO)_2(PPh_3)$ (**3**) und $(C_5H_5)Tc(CO)_2(PPh_3)$ (**4**) isoliert werden. Ihre Molekül- und Kristallstruktur wurde durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen ermittelt. Die Strukturen werden in Korrelation mit spektroskopischen Daten und in Vergleich mit der erstmals ermittelten Struktur der bekannten Re-homologen Verbindung [19] $(C_5Me_5)Re(CO)_2(PPh_3)$ (**3a**) diskutiert. Weiter berichten wir über Bestrahlungen der Komplexe $HB(C_3H_3N_2)Tc(CO)_3$ und $HB(3,5-Me_2C_3HN_2)Tc(CO)_3$ in THF und anschließende thermischer in-situ Reaktion mit Triphenylphosphan (PPh_3) bzw. Trimethylphosphit (TMP). Die Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung $HB(3,5-Me_2C_3HN_2)Tc(CO)_2(TMP)$ (**7**) wurde zusammen mit denen der homologen Verbindungen $HB(3,5-Me_2C_3HN_2)Re(CO)_2(TMP)$ (**7a**) und $HB(3,5-Me_2C_3HN_2)Mn(CO)_2(TMP)$ (**7b**) ermittelt und beschrieben. Im Fall des Rheniums konnten wir schließlich die wichtige Zwischenverbindung $HB(3,5-Me_2C_3HN_2)Re(CO)_2(THF)$ (**8a**) isolieren und eindeutig charakterisieren.

Keywords: Technetium; Photolysis; Co-substitution; X-ray structure

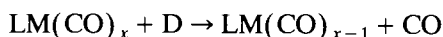
* XI. Mitteilung, siehe Lit. [25].

† Corresponding author.

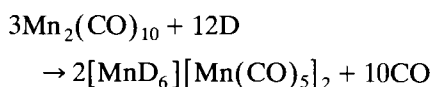
1. Einführung

Bei der Einwirkung von Elektronendonatoren D auf Metallcarbonyle $M(CO)_x$ oder deren Derivate $LM(CO)_x$ ($M = \text{Metall}$; $L = \text{Ligand}$) beobachtet man zwei Reaktionstypen [1]:

(a) Substitutionsreaktionen, bei denen ein CO Molekül durch den Donator D ersetzt wird:



(b) Basen-Reaktionen, bei denen unter Disproportionierung des eingesetzten Metallcarbonyls substituierte ionogene Metallcarbonylate entstehen [2], z.B.:



Metallcarbonyle der VI. Nebengruppe reagieren thermisch mit Elektronendonatoren nach der Substitutionsreaktion, während bei Metallcarbonylen der VII. und VIII. Gruppe eine Basenreaktion stattfindet, wenn die Donatoren nicht zu einer Rückbindung fähig sind. Handelt es sich bei den Donatoren um π -Akzeptorliganden findet bei Carbonylderivatverbindungen der VII. Nebengruppe vom Typ $LM(CO)_3$ eine thermische CO-Substitution nur bei sehr hoher Temperatur (200°C) und in sehr schlechten Ausbeuten statt, während sie photochemisch bereits bei Raumtemperatur abläuft [1,3].

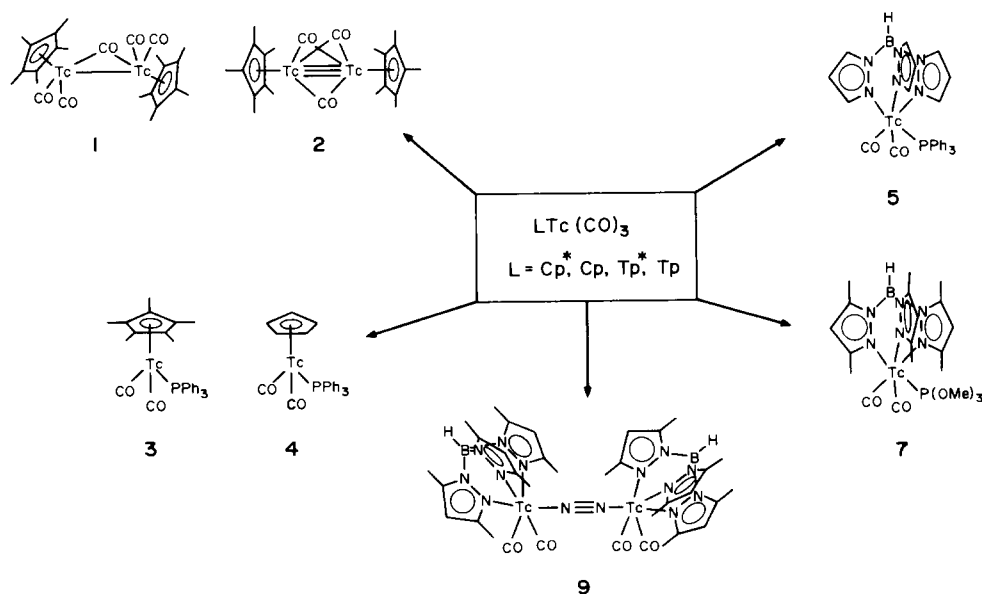
Bei der photochemischen Reaktion von d^7 -Metallcarbonylderivaten wird jedoch der intermediäre instabile Akzeptor $[LM(CO)_2]$ im photochemischen Primärakt bei Raumtemperatur oder darunter erzeugt,

was zu einer sofortigen Anlagerung des Donators an das Intermediärfragment führt. Die Geschwindigkeitskonstante für den Vorgang $LM(CO)_3 \rightarrow [LM(CO)_2] + CO$, der dem Eintritt eines neuen Donorliganden D vorausgeht, erfährt bei photochemischer Anregung $LM(CO)_3 \rightarrow [LM(CO)_3]^* \rightarrow [LM(CO)_2] + CO$ eine Steigerung um etwa den Faktor 10^{16} . Hierfür ist der Ligandfeldübergang $t_{2g}(\pi) \rightarrow e_g(\sigma^*)$ verantwortlich, der die Depopulation eines M–CO bindenden und die Population eines M–CO antibindenden MO's bewirkt [4]. So konnte photochemisch ein breites Spektrum neuer Technetiumcarbonylderivate aus dem Edukt vom Typ $LTc(CO)_3$ [$L = \text{Cyclopentadienyl (Cp)}$, Pentamethylcyclopentadienyl (Cp^*), Hydrotris(pyrazol-1-yl)borat (Tp) und Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat (Tp^*)] synthetisiert werden (Schema 1).

2. Diskussion und Ergebnisse

Als Ausgangsprodukte für die photolytischen Reaktionen wurden die Tricarbonylderivate Cyclopentadienyltechnetiumtricarbonyl $CpTc(CO)_3$ [5], Pentamethylcyclopentadienyltechnetiumtricarbonyl $Cp^*Tc(CO)_3$ [6], Hydrotris[pyrazol-1-yl]boratotechnetiumtricarbonyl $TpTc(CO)_3$ und Hydrotris[3,5-dimethylpyrazol-1-yl]borato-technetiumtricarbonyl $Tp^*Tc(CO)_3$ [7] eingesetzt. Aufgrund sterischer und kinetischer Effekte gelangt man, trotz Artverwandtschaft der Liganden vom Typ Cp und Tp [8], nicht immer zu den gleichen Reaktionsprodukten.

Die photochemische Aktivierung von $Cp^*Tc(CO)_3$



Schema 1. Reaktionsüberblick der von uns aus $L Tc(CO)_3$ ($L = Cp^*, Cp, Tp^*, Tp$) auf photolytischem Weg synthetisierten Verbindungen.

in, über metallischem Kalium getrocknetem und frisch destilliertem, Cyclohexan führt bei Abwesenheit eines Elektronenpaardonators zu den beiden zweikernigen Technetiumkomplexen $\text{Cp}_2^* \text{Tc}_2(\text{CO})_5$ (**1**) und $\text{Cp}_2^* \text{Tc}_2(\text{CO})_3$ (**2**) [9]. Die beiden im kristallinen Zustand luft-stabilen Verbindungen zeigen in ihrer Entstehung und Stabilität ein gegenüber ihren d^7 -Homologen abweichendes Verhalten. Während die zu **1** homologe Rheniumverbindung $\text{Cp}_2^* \text{Re}_2(\text{CO})_5$ (**1a**) in 80 %'iger Ausbeute sowohl in Cyclohexan als auch in THF gebildet wird [10], beträgt die optimale Ausbeute von **1** nur 27%. Auch zersetzt sich **1** im Gegensatz zu dem Rheniumhomologen in Lösung innerhalb 12 h. Die entsprechende Manganverbindung $\text{Cp}_2^* \text{Mn}_2(\text{CO})_5$ (**1b**) konnte bis jetzt noch nicht isoliert werden, sie wurde jedoch als Übergangsverbindung bei der UV-Laser-Blitzlichtphotolyse nachgewiesen [11]. Dagegen ist die Verbindung $\text{Cp}_2^* \text{Mn}_2(\text{CO})_3$ (**2b**) leicht isolierbar und als Kristall stabil [12]. $\text{Cp}_2^* \text{Tc}_2(\text{CO})_3$ (**2**) kristallisiert in der gleichen Raumgruppe (*P*1) wie die homologe Rheniumverbindung [10] und weist einen Tc \equiv Tc Dreifachbindungsabstand von 241.3 pm auf [9].

Analoge zweikernige Komplexe mit Tp bzw. Tp^* als Liganden konnten bisher nicht isoliert werden. Die Reaktion ist wegen der schweren Löslichkeit der Verbindungen in Cyclohexan nicht durchführbar. Auch in THF als Medium führten photolytische Reaktionen

niemals zu entsprechenden Produkten [13]. Der Grund mag an dem gegenüber Cp^* (130°) größeren Abschirmungswinkeln von Tp (184°) und Tp^* (224°) [8] liegen, die eine solche Dimerisierung nicht zulassen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten und untersuchten Verbindungen mit ihren analytischen und spektroskopischen Daten faßt Tabelle 1 zusammen.

Bestrahlt man eine Cyclohexanlösung von $\text{Cp}^* \text{Tc}(\text{CO})_3$ oder $\text{CpTc}(\text{CO})_3$ in Gegenwart von Triphenylphosphan (PPh_3) mit UV-Licht, so lassen sich nach säulenchromatographischer Aufarbeitung die Verbindungen $\text{Cp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**3**) in 43 %'iger und $\text{CpTc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**4**) in 33 %'iger Ausbeute als Hauptprodukte isolieren [14]. Die beiden zu **4** homologen Verbindungen $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**4a**) und $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**4b**) konnten bereits früher auf gleichem Reaktionsweg synthetisiert werden [15].

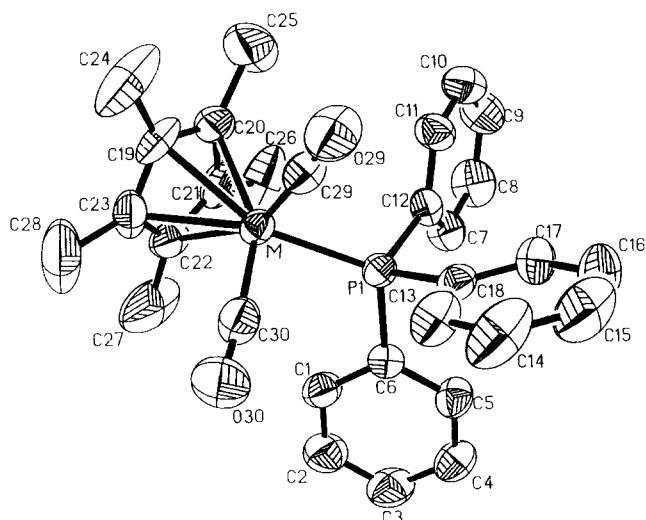
Überraschenderweise fällt die Verbindung **3** in zwei verschiedenen Kristallsorten an, je nachdem ob sie durch Umkristallisation aus reinem *n*-Hexan (Modifikation A) oder aus einem 5:1 *n*-Hexan/Ether-Gemisch (Modifikation B) erhalten werden. Die Qualität der aus *n*-Hexan gewonnenen bräunlichen kompakten Prismen (Modifikation A) erlaubte eine Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1); Die Kristallographischen Daten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1
Analytische und spektroskopische Daten von **3–8a**

Verbindung	Tc-Analyse (Gef.(ber.)%)	IR-Spektren (ν_{CO} , cm^{-1} , KBr)	UV-Spektren (THF) E_{max} (nm); ϵ ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$^1\text{H-NMR-Spektren}$ (δ -Werte, TMS, CDCl_3)
$\text{Cp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (3) (Modifikation B)	18,26(17,92)	1922s 1919sh 1866ms 1862m 1853s	270(6696) 285(6101)	1,70(s CH_3); 7,40(m PPh_3)
$\text{Cp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (3) (Modifikation A)		1928s 1871m,sh 1861s 1848sh		
$\text{Cp}^* \text{Re}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (3a)		1914s 1911sh 1857ms 1853m 1844s	223sh 248(5279) 282(4037)	1,80(s CH_3); 7,36(m PPh_3)
$\text{CpTc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (4)	20,93(20,52)	1944s 1872s	225sh 260(11236) 283sh	4,86(s Cp); 7,39(m PPh_3)
$\text{TpTc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (5)	14,13(14,34)	1939s 1860s 1833s	263(11534) 313sh	
$\text{TpTc}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ (6)	13,89(13,38)	1903s	266sh 273sh 483(418) 619(231)	7,27(m PPh_3); 7,67(d Tp); 7,47(d Tp) 7,72(d Tp); 6,02(d Tp); 6,17(t Tp); 5,42(t Tp) 1,25(s CH_3)
$\text{Tp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2(\text{TMP})$ (7)	17,19(17,18)	1954vs 1862vs	274sh 232sh	5,77(s Tp); 5,73(s Tp); 3,32(d TMP); 2,47(s TpCH_3); 2,45(s TpCH_3); 2,36(s TpCH_3); 2,28(s TpCH_3)
$\text{Tp}^* \text{Re}(\text{CO})_2(\text{TMP})$ (7a)		1939vs 1844vs	259(12460)	5,89(s Tp); 5,83(s Tp); 3,29(d TMP); 2,46(s TpCH_3) 2,46(s TpCH_3); 2,39(s TpCH_3); 2,31(s TpCH_3)
$\text{Tp}^* \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{TMP})$ (7b)		1946vs 1852vs	362(1900) 268sh	5,68(s Tp); 5,61(s Tp); 3,26(d TMP); 2,53(s TpCH_3) 2,49(s TpCH_3); 2,38(s TpCH_3); 2,24(s TpCH_3)
$\text{Tp}^* \text{Re}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (8a)		1933vs 1846vs	406(691) 319(11899)	5,78(s Tp); 5,82(s Tp); 2,59(s TpCH_3); 2,46(s TpCH_3); 2,36(s TpCH_3); 2,34(s TpCH_3); 1,91(m $\beta\text{-CH}_2/\text{THF}$); 4,47(t $\alpha\text{-CH}_2/\text{THF}$);

Tabelle 2
Kristallographische Daten der Spezies 3, 3a, 4, 6, 7, 7a, 7b und 8a

Verbindung	3	3a	4	6	7	7a	7b	8a
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr.14)	$P2_1/c$ (Nr.14)	$P1$ (Nr.1)	$P2_1/c$ (Nr.14)	$P2_1/c$ (Nr.14)	$P2_1/c$ (Nr.14)	$P2_1/c$ (Nr.14)	$C2/c$ (Nr.15)
Farbe, Habitus	gelb, irregulär	gelb, tafelig	bräunlich, säulig	grün, plättchenf.	farblos, nadelig	farblos, nadelig	gelbgrünlich, nadelig	gelb, tafelig
Gitterkonstanten								
a (Å)	9.470(7)	8.902(8)	9.453(5)	10.008(4)	19.960(4)	20.03(2)	19.86(4)	27.605(5)
b (Å)	15.49(1)	32.73(2)	10.699(5)	18.757(5)	8.180(3)	8.156(4)	8.197(7)	10.812(2)
c (Å)	18.71(2)	18.35(2)	11.679(5)	20.586(6)	33.759(5)	33.73(2)	33.50(4)	16.213(3)
α (°)			75.87(4)					
β (°)		91.39(7)	76.50(4)	101.27(2)	107.51(2)	107.43(6)	108.4(1)	94.97(2)
γ (°)			77.20(4)					
Summenformel	$C_{30}H_{30}O_2PtC$	$C_{30}H_{30}O_2PRE$	$C_{25}H_{20}O_2PtC$	$C_{36}H_{36}BN_6OP_2Tc$	$C_{20}H_{31}BN_6O_5PtC$	$C_{20}H_{31}BN_6O_4PRE$	$C_{20}H_{31}BMnN_6O_5P$	$C_{21}H_{30}BN_6O_3Re$
Mole. gew. (g mol ⁻¹)	552.54	639.74	482.41	739.49	575.29	663.49	532.23	611.52
Z	4	2 × 4	2	4	2 × 4	2 × 4	2 × 4	8
Volumen (Å ³)	2685.00	5344.93	1096.71	3789.8	5256.5	5257.3	5173.5	4821
F_{000}	1136	2528	488	1520	2368	2624	2224	2416
Ber. Dichte (g cm ⁻³)	1.37	1.59	1.46	1.296	1.454	1.68	1.37	1.685
Kristallabm. (mm)	$0.34 \times 0.45 \times 0.45$	$0.27 \times 0.34 \times 0.69$	$0.2 \times 0.3 \times 0.7$	–	–	$0.03 \times 0.1 \times 0.98$	$0.05 \times 0.12 \times 0.9$	$0.08 \times 0.3 \times 0.9$
θ -Bereich (°)	$16.0 < 2\theta < 29.0$	$7.6 < 2\theta < 24.3$	$15.2 < 2\theta < 28.2$	$4.0 < 2\theta < 45.0$	$4.0 < 2\theta < 45.0$	$4.0 < 2\theta < 26.0$	$4.0 < 2\theta < 13.0$	$3.0 < 2\theta < 45.0$
Quadrant	$+h+k \pm l$	$+h+k \pm l$	$+h \pm k \pm l$	$\pm h+k+l$	$-h-k \pm l$	$+h+k \pm l$	$+h+k \pm l$	$\pm h-k \pm l$
Mögliche Refl.	5314	10238	6473	5307	7674	8404	3216	13344
Unabhäng. Refl.	3186	5428	4945	4945	6842	4914	1277	3142
mit $I > 2.5\sigma(I)$								
Nutzbare Refl.	n. ermittelt	6318	n. ermittelt	1810	2895	5425	1516	1865
mit $I > 2\sigma(I)$								
Transmiss. Fkt (min/max)	0.88/1.0	0.71/1.00	0.828/0.918	0.966/0.999	–	0.69/1.00	0.64/1.00	0.783/1.000
μ (cm ⁻¹)	0.60	4.69	0.73	4.870	6.327	4.78	0.59	51.41
LS-Parameter	272	212	263	–	–	–	–	–
Restelektronendichte (min/max [e/Å ⁻³])	–0.37/0.34	–1.5/1.4	–0.67/0.94	–	–	–	–	–
R(%)	5.0	6.6	4.6	15.4	9.9	4.7	8.8	2.9
R_w (%)	4.5	5.6	4.3	18	12.8	3.8	7.1	3.6
GOOF	2.75	5.44	2.46	3.328	2.811	1.41	2.05	0.885
Shift/essd-max	0.14	0.066	0.017	0.91	0.01	0.09	0.04	0.02

Fig. 1. Molekularstruktur von $\text{Cp}^* \text{M}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**3** und **3a**).

Die fast farblosen, sehr feinen Nadeln, die aus *n*-Hexan/Ether kristallisieren (Modifikation B), wurden einheitlich und in größerer Ausbeute gewonnen. Beim Versuch die Modifikation A durch Umkristallisieren in Modifikation B zu überführen, kristallisierten zunächst einige farblose, feine Nadeln aus, während die Hauptmenge in der Modifikation B auskristallisiert. Umgekehrt führt die Umkristallisation von Modifikation B sowohl in *n*-Hexan als auch in *n*-Hexan/Ether immer zu einem Gemisch von beiden Kristallsorten, welche manuell unter dem Mikroskop leicht separiert werden können. IR-festkörperspektroskopisch (KBr) unterscheiden sich die beiden Modifikationen anhand der Bande der asymmetrischen Valenzschwingung (B_2) der gewinkelten (CO)–Tc–(CO)-Einheit. Modifikation B zeigt gegenüber A eine deutliche Aufspaltung der Bande (Fig. 2), die dem Spektrum, der von uns auf gleichem Wege erhaltenen und röntgenographisch untersuchten, homologen Verbindung $\text{Cp}^* \text{Re}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**3a**) [14] entspricht.

Es ist anzunehmen, daß Modifikation B von **3** mit der ermittelten Struktur von **3a** isotyp ist. In der Elementarzelle von $\text{Cp}^* \text{Re}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**3a**) existieren nämlich zwei kristallographisch unabhängige Molekülarten gegenüber einer im Kristall von Modifikation A. Die Packung der Moleküle im Kristall ist also bei den beiden Spezies verschieden. In Lösung (Hexan) zeigen sowohl Modifikation A als auch B dasselbe IR-Spektrum (Fig. 2).

Der Vergleich der kristallographischen Daten zeigt eine stärkere Winkeldeformation und Abstandsänderung der Rheniumverbindung **3a** gegenüber dem Technetiumhomologen **3**. Der relativ zu den Metalltricarbonyl-Edukten verkürzte M–C, bzw. verlängerte C–O-Abstand in **3** und **3a** finden ihren Ausdruck in den CO-Banden der IR-Spektren wie bereits disku-

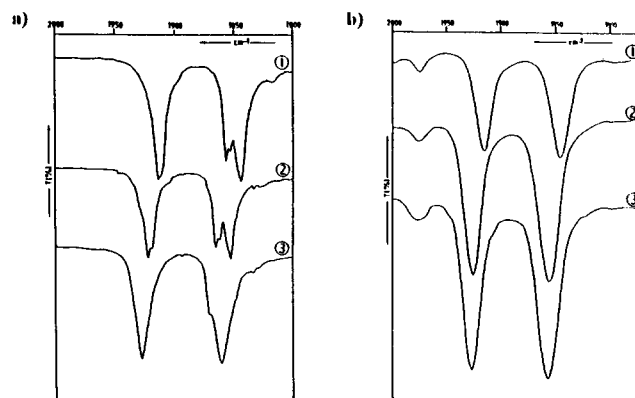


Fig. 2. IR-Spektren ($2000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$). (a) ν_{CO} -Banden der Verbindungen: (1) $\text{Cp}^* \text{Re}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**3a**); (2) $\text{Cp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**3**), Modifikation B; (3) $\text{Cp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**3**), Modifikation A (in KBr). (b) ν_{CO} -Banden der Verbindungen: (1) $\text{Cp}^* \text{Re}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**3a**); (2) $\text{Cp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**3**) Modifikation B; (3) $\text{Cp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**3**), Modifikation A (in CH_2Cl_2)

tiert. Die M–C–O Winkel weichen etwas stärker von der Linearität ab als bei den Startsubstanzen [6]. Die Abweichung von der Linearität in **3a** ist stärker, zweifellos eine Folge der größeren Spannung bzw. Wechselwirkung zwischen den benachbarten, voneinander unabhängigen Molekülarten in der Elementarzelle (Tabelle 3).

Kleine Störungen von $2\text{--}3^\circ$ kommen auch den (O)C–M–C(O)-Winkeln zu, die in den Metalltricarbonyl-Edukten ziemlich nahe bei 90° liegen. Während sich der Metall-Ringschwerpunkt Abstand durch die PPh_3 Substitution nur geringfügig verlängert, zeigt die Betrachtung der einzelnen Metall C_{Ring} -Abstände merkliche Ungleichmäßigkeiten gegenüber den Metalltricarbonyl-Edukten. Der Metall–P Abstand ist mit 234 (**3**) bzw. 234 und 236 (**3a**) pm, wesentlich kürzer als

Tabelle 3
Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von $\text{Cp}^* \text{M}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**3** und **3a**)

	M = Tc (Z = 4)	M = Re (Z = 2 × 4)	
	(Modifikation A)	(Modifikation B)	
		Molekül 1	Molekül 2
Abstände (pm)			
M–C29	187.7(7)	182.3(43)	180.3(36)
M–C30	187.0(7)	187.2(30)	188.5(38)
M–P	234.0(1)	234.1(10)	236.7(9)
M–C _{Ring}	226(1)–233(1)	215(4)–241(3)	221(4)–231(3)
C29–O29	116.1(9)	111(5)	133(4)
C30–O30	116.3(8)	113(4)	123(4)
Winkel ($^\circ$)			
P1–M–C29	87.2(2)	88.7(13)	90.8(11)
P1–M–C30	90.2(2)	87.3(9)	87.6(11)
M–C29–O29	176.8(5)	171.4(3.7)	171.8(2.7)
M–C30–O30	175.0(5)	170.9(2.8)	155.3(3.2)
C29–M–C30	92.7(3)	93.9(1.6)	83.3(1.6)
C29–M–P	87.2(0.2)	88.7(1.3)	90.8(1.1)
C30–M–P	90.2(0.2)	87.3(0.9)	87.6(1.1)

bereits in der Literatur bekannten analogen Bindungslängen (Tabelle 4).

Die Existenz zweier Kristallmodifikationen beim $\text{CpTc}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ (**3**) regte uns dazu, die nichtmethylierte Verbindung $\text{CpTc}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ (**4**) genauer zu untersuchen. Unser Interesse war es festzustellen, ob sie ein gleiches Kristallisationsverhalten wie die permethylierte Verbindung aufweist. Blicke nämlich bei **4** die entsprechende Kristallmodifikation aus, so wäre das Auftreten der zwei Kristallmodifikationen auf den permethylierten Ring zurückzuführen. Im Gegensatz zu **3** zeigt das IR-Spektrum der aus verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Kristallen stets dasselbe CO-Bandenmuster, was eine zweite Kristallmodifikation von **4** ausschließt. Die Daten der Röntgenstrukturanalyse eines aus *n*-Hexan/Ether Gemisches (3/1) erhaltenen schwach gelblichen nadelförmigen Einkristalls sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Fig. 3 dargestellt.

Bindungsabstände und -winkel in **4** sind mit den entsprechenden Daten von **3** und **3a** durchaus vergleichbar. Die höhere Elektronendichte des Cp^* -Ringes ruft zwar eine ν_{CO} -Bandenverschiebung im IR-Spektrum hervor, übt jedoch keinerlei Einfluß auf die Tc-Ringzentrum-Abstände aus, die exakt gleich sind. Auch die Abstände Tc–C(O) und Tc–P zeigen keinen signifikanten Unterschied.

Im Rahmen unserer Arbeiten mit Poly(pyrazol-1-yl)borat-Technetiumverbindungen [7,16,17] interessierte uns nun vor allem die photochemische Synthese und die Eigenschaften ähnlicher, mit phosphorhaltigen Liganden substituierter, Tp- bzw. Tp^* -Technetiumcarbonyl-Komplexe. Aufgrund der schon erwähnten schwereren Löslichkeit der Tp-Komplexe gegenüber den Cp-Analoga, eignet sich THF am besten als Reaktionsmedium, das allerdings selbst als neutraler Donorligand fungieren kann.

Über entsprechende Reaktionen mit den Mangan- und Rheniumedukten $\text{TpMn}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{Tp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ [18] und $\text{TpRe}(\text{CO})_3$ [19] wurde bereits berichtet. Während die Manganverbindungen mit dem Phosphorreaktanden sowohl cophotolytisch, als auch nach photolytischer Aktivierung und Reaktion zu dem interme-

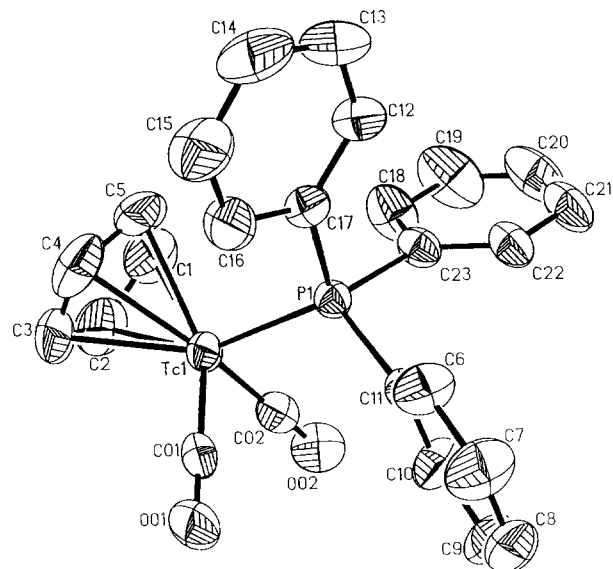


Fig. 3. Moleküldarstellung von $\text{CpTc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**4**). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Tc(1)-Ring_{centr.} 196(1); Tc(1)-C(01) 188.4(3); Tc(1)-C(02) 187.0(4); Tc(1)-P(1) 234.1(1); Tc(1)-C_{Ring} 227.2(6)–230.7(6); C(01)-O(01) 114.7(4); C(02)-O(02) 116.1(5); P1-Tc(1)-C(01) 88.1(0.1); P1-Tc(1)-C(02) 90.2(01); Tc(1)-C(01)-O(01) 178.4(03); Tc(1)-C(02)-O(02) 177.4(03); C(01)-Tc(1)-C(02) 89.5(02); C(01)-Tc(1)-P(1) 88.1(0.1); C(02)-Tc(1)-P(1) 90.2(0.1).

diären Komplexen $\text{TpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ bzw. $\text{Tp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ und anschließender thermischer Weiterreaktion mit den entsprechenden Substituenten zu den gewünschten Produkten führt, führt die cophotolytische Substitutionsreaktion von $\text{TpRe}(\text{CO})_3$ in THF, trotz Überschuß des Phosphorsubstituenten nicht zu den gewünschten Produkten; es läßt sich vielmehr nur die luftstabile Verbindung $\text{TpRe}(\text{CO})_2(\text{THF})$ [19] isolieren. Dies wurde durch eigene Arbeiten mit $\text{Tp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ bestätigt, wobei als einziges isolierbares Produkt $\text{Tp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{THF})$ **8a** entsteht. Die Molekül- und Kristallstruktur dieser luftstabilen Verbindung wurde von uns röntgenographisch aufgeklärt [20a]. Die Molekülstruktur zeigt ein von den drei Stickstoffatomen des Tp^* -Liganden, den beiden Carbonylkohlenstoffen und dem THF-Sauerstoff quasi oktaedrisch koordiniertes Rheniumatom.

Durch die sterischen Zwänge, die Tp^* und THF aufeinander ausüben, kommt es bei den vom Zentralatom ausgehenden Winkeln zu starken Abweichungen vom idealen Oktaederwinkel (bis zu 11°). Die Molekülstruktur und die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Fig. 4 dargestellt.

Im Gegensatz zu seinem relativ trägen Rheniumhomologen konnte die $\text{Tp}^*\text{Tc}(\text{CO})_2(\text{THF})$ -Verbindung genau wie $\text{TpTc}(\text{CO})_2(\text{THF})$ nicht isoliert werden. Wegen ihrer Analogie zu dem Re-Homologen jedoch, ist es anzunehmen, daß das THF-Addukt intermediär gebildet wird. $\text{Tp}^*\text{Tc}(\text{CO})_2(\text{THF})$ ist instabil und zeigt eine große Reaktionsfreudigkeit, sodaß es sogar

Tabelle 4

Ausgewählte Tc–P-Abstände in pm von röntgenographisch untersuchten Tc(I) Komplexen

Verbindung	Tc–P–Bindungsabstand [pm]	Lit.
$\text{CITc}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$	244.04(5)	[23]
$\text{TpTc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (5)	240.2(1)	[24]
$\text{HTc}(\text{N}_2)(\text{DPPE})_2$	235.9(7)	[25]
$\text{CpTc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (4)	234.1(1)	d.A.
$\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (3)	234.0(1)	d.A.
$\text{Tp}^*\text{Tc}(\text{CO})_2(\text{TMP})$ (7)	229.9(5)	d.A.

molekularen Stickstoff bei Raumtemperatur unter Bildung des luftstabilen, linear verbrückten zweikernigen Komplexes $[\text{Tp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-N}_2)$ (**9**) anlagert [17]. Aufgrund dieses Verhaltens haben wir erwartet, daß eine cophotolytische Reaktion von $\text{TpTc}(\text{CO})_3$ mit PPh_3 in THF zu dem monosubstituierten Produkt $\text{TpTc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**5**) führen sollte. Erstaunlicherweise konnte **5**, nach der cophotolytischen Reaktion, in den Reaktionsprodukten auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Neben mehreren nicht bestimmbareren öligen Fraktionen konnte nach der chromatographischen Aufarbeitung die grüne, luftstabile Verbindung $\text{TpTc}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ (**6**), allerdings nur in etwa 5 %'iger Ausbeute, erhalten werden [20a]. In Fig. 5 wird die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Struktur der Verbindung **6** dargestellt [21]. Einige spektroskopische und analytische Daten von **6** findet man in Tabelle 2.

Ein Mechanismus zur Entstehung von **6** ist nicht aufzustellen. Das Produkt widerspricht den zu erwarteten Reaktionsabläufen. Eine Verunreinigung des Eduktes mit PPh_2Me ist anhand chromatographischer Untersuchungen ausgeschlossen. Eine Erklärung wäre die photolytische Zersetzung des THF unter Bildung von CH_3^- [22a–22c], des PPh_3 zu Ph^- und PPh_2^- Radikalen und die Rekombination der entstandenen Fragmente zu einem energetisch günstigen Produkt PMePh_2 . Die photolytische Umwandlung von PH_3 zu

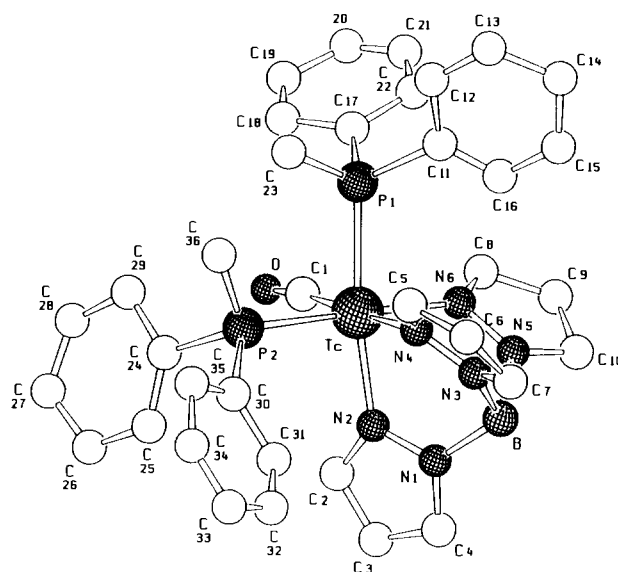


Fig. 5. Moleküldarstellung von $\text{TpTc}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ (**6**).

-Phosphido-Gruppe [22d] sowie die photochemische Umwandlung von PMe_2H zu PMe_2Ph [22e] in metallorganischen Verbindungen des Mangans und Rheniums sind bekannt. Die Tatsache, daß in den Reaktionsprodukten weder das Edukt $\text{TpTc}(\text{CO})_3$, noch $\text{TpTc}(\text{CO})_2(\text{THF})$ bzw. $\text{TpTc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ identifiziert werden konnten, spricht für eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes während der Bestrahlung auf die Seite des intermediären THF-Komplexes und untermauert gleichzeitig die große Instabilität und Reaktivität dieser Verbindung.

Bestrahlt man nun $\text{TpTc}(\text{CO})_3$ in THF ohne Zugabe eines weiteren Reaktanten und läßt anschließend den intermediär entstandenen Komplex $\text{TpTc}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (**8**) thermisch bei Raumtemperatur in-situ mit einem Überschuß an PPh_3 reagieren, erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung das erwartete Produkt $\text{TpTc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**5**) [23].

Substitutionsreaktionen von $\text{Tp}^* \text{Tc}(\text{CO})_3$ und seinen Homologen des Mangans und Rheniums wurden aufgrund des großen Abschirmwinkels von Tp^* (224°) mit Trimethylphosphit als phosphorhaltigen Donorligand durchgeführt, da bei einer Reaktion mit PPh_3 wegen der großen Abschirmung und des großen Platzanspruchs von PPh_3 (Vgl. auch die Molekülstruktur von **8a**, Fig. 4) kein stabiles monosubstituiertes Reaktionsprodukt zu erwarten wäre. Verglichen mit PPh_3 ist TMP ein etwas schwächerer σ -Donor, gleichzeitig aber ist seine π -Akzeptorkraft gegenüber Phosphanen erhöht. Bestrahlung von $\text{Tp}^* \text{Tc}(\text{CO})_3$ in THF zu nicht isolierbarem intermediärem $\text{Tp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2(\text{THF})$ und Zugabe eines Überschusses an TMP führt nach 18-stündiger Reaktion bei Raumtemperatur und anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung zu dem farblosen Produkt $\text{Tp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2(\text{TMP})$

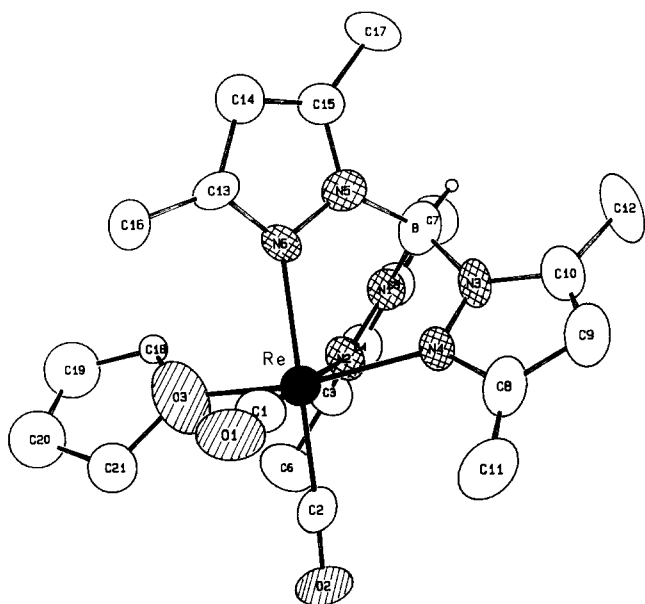


Fig. 4. Moleküldarstellung von $\text{Tp}^* \text{Re}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (**8a**). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: $\text{Re}-\text{O}(3)$ 203(1); $\text{Re}-\text{N}(2)$ 221(1); $\text{Re}-\text{N}(4)$ 218.4(9); $\text{Re}-\text{N}(6)$ 219(1); $\text{Re}-\text{C}(1)$ 185(2); $\text{Re}-\text{C}(2)$ 189(1); $\text{O}(3)-\text{Re}-\text{N}(2)$ 89.4(5); $\text{O}(3)-\text{Re}-\text{N}(4)$ 168.5(5); $\text{O}(3)-\text{Re}-\text{N}(6)$ 89.4(5); $\text{O}(3)-\text{Re}-\text{C}(1)$ 92.3(6); $\text{O}(3)-\text{Re}-\text{C}(2)$ 91.6(6); $\text{N}(2)-\text{Re}-\text{N}(4)$ 82.5(4); $\text{N}(2)-\text{Re}-\text{N}(6)$ 84.7(4); $\text{N}(2)-\text{Re}-\text{C}(1)$ 178.2(5); $\text{N}(2)-\text{Re}-\text{C}(2)$ 97.6(5); $\text{N}(4)-\text{Re}-\text{N}(6)$ 81.8(4); $\text{N}(4)-\text{Re}-\text{C}(1)$ 95.7(5); $\text{N}(4)-\text{Re}-\text{C}(2)$ 97.5(5); $\text{N}(6)-\text{Re}-\text{C}(1)$ 94.9(5); $\text{N}(6)-\text{Re}-\text{C}(2)$ 177.5(4); $\text{C}(1)-\text{Re}-\text{C}(2)$ 82.7(5); $\text{Re}-\text{C}(1)-\text{O}(1)$ 176(1); $\text{Re}-\text{C}(2)-\text{O}(2)$ 175(1).

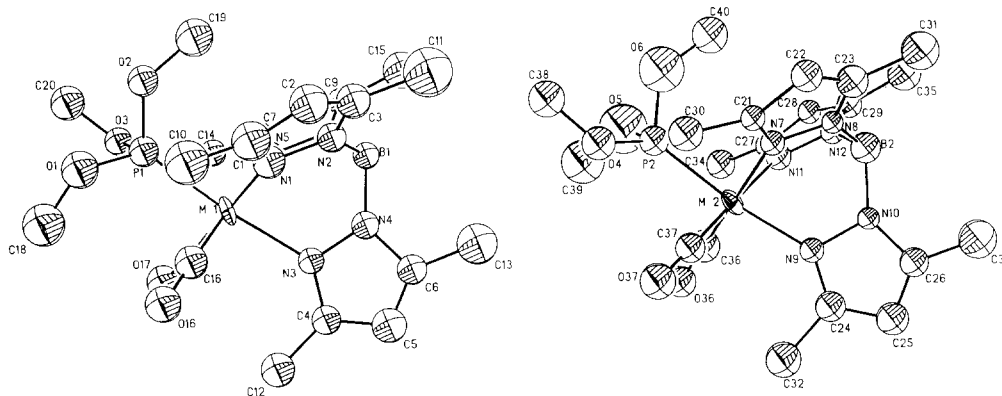


Fig. 6. Moleküldarstellung der beiden voneinander unabhängigen Moleküle von $Tp^* M(CO)_2(TMP)$ (**7**, **7a**, **7b**).

(**7**) mit 37 %iger Ausbeute. Die analoge Rheniumverbindung **7a** konnte unter gleichen Reaktionsbedingungen mit 55 %iger Ausbeute isoliert werden. Die schon bekannte Manganverbindung **7b** wurde nach Literaturvorschrift [18] auf cophotolytischem Wege synthetisiert. Neben den Strukturen von **7** und **7a** wurde auch erstmals von der Manganverbindung **7b** die Molekül- und Kristallstruktur aufgeklärt (Fig. 6). Die spektroskopischen und analytischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Einkristalle von **7** können durch Rekristallisation aus Pentan, von **7a** sowie **7b** aus CH_2Cl_2/n -Hexan, in

Form von hauchdünnen, gelbgrünen (Mn) bzw. farblosen (Tc, Re) Plättchen erhalten werden. Alle drei Verbindungen kristallisieren in gleichem monoklinem Kristallsystem $P2_1/c$ (Tabelle 2). Die Elementarzelle der Verbindungen beinhaltet zwei kristallographisch voneinander unabhängige, etwas verschiedene Moleküle. Eine Gegenüberstellung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel (Tabelle 5) verdeutlicht die Unterschiede der zwei Molekülararten.

Die jeweiligen Metallzentren sind von den drei Boropyrazolylstickstoffen, zwei Carbonylkohlenstoffatomen und dem Phosphitphosphoratom sechsfach

Tabelle 5

Ausgewählte Abstände und Winkel der beiden unabhängigen Moleküle von $Tp^* M(CO)_2(TMP)$ (**7**, **7a**, **7b**)

Molekül 1;	M1 = Tc (7)	Re (7a)	Mn (7b)	Molekül 2;	M2 = Tc (7)	Re (7a)	Mn (7b)
Abstände (pm)							
M1–P1	229.9(5)	230.6(4)	220.7(11)	M2–P2	232.7(5)	232.1(4)	221.4(12)
M1–N1	219(1)	219.0(1)	207.8(32)	M2–N7	226(1)	224.1(10)	214.3(29)
M1–N3	221(1)	219.8(8)	210.6(23)	M2–N9	216(1)	219.5(9)	204.6(23)
M1–N5	224(1)	222.9(10)	216.1(30)	M2–N11	221(1)	221.5(9)	210.4(27)
M1–C16	184(2)	188.9(10)	176.2(34)	M2–C37	187(2)	187.8(13)	174.5(35)
M1–C17	184(2)	188.9(12)	176.2(34)	M2–C36	176(2)	188.3(13)	164.7(44)
C16–O16	115(2)	119.3(18)	122.6(48)	C37–O37	118(2)	117.6(15)	114.2(41)
C17–O17	115(2)	116.8(15)	119.0(40)	C36–O36	123(2)	117.5(16)	125.6(51)
Winkel (°)							
P1–M1–N1	94.1(4)	84.0(2)	92.1(8)	P2–M2–N7	90.4(4)	91.1(3)	90.5(7)
P1–M1–N3	174.9(3)	174.0(3)	175.2(9)	P2–M2–N9	172.2(4)	171.4(3)	172.9(9)
P1–M1–N5	93.8(4)	94.6(2)	92.2(7)	P2–M2–N11	95.4(4)	95.5(3)	92.2(8)
P1–M1–C16	91.2(7)	93.3(5)	89.3(1)	P2–M2–C37	87.3(5)	87.7(4)	89.2(11)
N1–M1–C17	177.0(7)	176.8(5)	170.8(15)	P2–M2–C36	176.0(6)	92.1(4)	90.2(12)
N1–M1–C16	94.1(6)	96.0(5)	93.4(13)	N7–M2–C37	93.7(6)	93.2(5)	92.5(15)
N1–M1–C17	96.0(6)	97.7(4)	97.3(12)	N7–M2–C36	176.0(6)	176.7(5)	177.6(15)
N3–M1–C16	176.5(6)	177.3(5)	175.7(15)	N9–M2–C37	96.6(6)	96.7(5)	95.9(13)
N3–M1–C17	96.0(6)	97.7(4)	97.3(12)	N9–M2–C36	92.3(7)	95.6(5)	89.2(11)
N5–M1–C16	176.5(6)	177.3(5)	175.7(15)	N11–M2–C37	175.9(6)	176.8(5)	92.5(15)
N5–M1–C17	94.0(7)	95.9(5)	95.7(13)	N11–M2–C36	92.3(7)	93.0(4)	91.4(15)
N1–M1–N3	82.3(6)	81.4(4)	84.1(10)	N7–M2–N9	82.7(5)	81.3(4)	84.3(10)
N1–M1–N5	88.1(5)	86.9(4)	93.5(12)	N7–M2–N11	89.5(5)	87.6(3)	90.9(11)
N3–M1–N5	82.4(5)	81.4(3)	85.3(10)	N9–M2–N11	81.2(5)	80.3(3)	83.0(10)
C16–M1–C17	86.5(7)	83.8(6)	80.4(17)	C37–M2–C36	84.3(5)	86.0(6)	85.2(18)
M1–C16–O16	173(1)	179.6(9)	17.8(21)	M2–C37–O37	179(2)	175.3(13)	174.5(34)
M1–C17–O17	173(1)	174.5(10)	176.8(21)	M2–C36–O36	178(1)	176.7(12)	172.1(31)

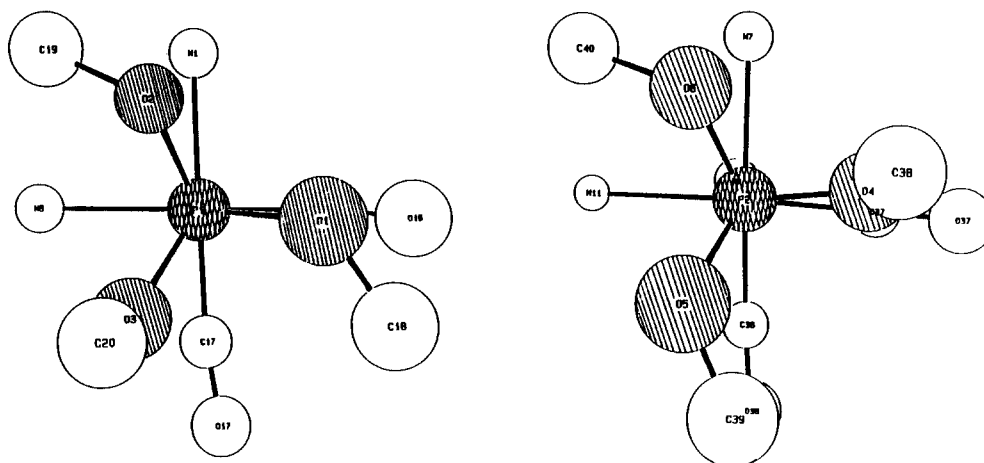


Fig. 7. Projektion der TMP-Einheiten der beiden im Kristall voneinander unabhängigen Moleküle 7, 7a und 7b senkrecht zur P–M-Achse.

koordiniert. Betrachtet man die Metall-Stickstoffbindungen, so folgen alle drei Metalle einer analogen Ordnung. Im Molekül 1 ist in allen drei Fällen die M–N(5)-Bindungslänge gegenüber den beiden anderen [M–N(1), M–N(3)] auffallend vergrößert. In Molekül 2 haben die M–N(7)-Bindungen den größten Abstand. Dies ist auf sterische Effekte zurückzuführen, die von der Ausrichtung der Methoxygruppen abhängig sind. Der jeweils zur TMP-Gruppe am nächsten stehende Pyrazolring ist von diesen sterischen Spannungen am stärksten betroffen. Auch an den (O)C–M–C(O)-Winkeln lassen sich zwischen Molekül 1 und 2 signifikante Unterschiede feststellen, die auf gleiche Ursache zurückzuführen sind. Auch die M–P-Bindungen zeigen eine bestimmte Tendenz. In allen drei Fällen ist der M–P-Abstand des Moleküls 2 um 1–2 pm gegenüber Molekül 1 verlängert (Tabelle 5).

Der Hauptunterschied der zwei unabhängigen Molekülarten liegt in der räumlichen Ausrichtung der Methoxygruppen des Trimethylphosphitliganden (Fig. 7).

Das gemeinsame Merkmal sämtlicher Substitutionsprodukte ist die M–P-Einheit. Der Vergleich mit entsprechenden Daten aus anderen bekannten Komplexen läßt zumindest bei den Technetiumverbindungen erkennen, daß es sich dabei nicht nur um sehr kurze Tc–P-Abstände handelt, sondern auch daß im Molekül $\text{Tp}^*\text{Tc}(\text{CO})_2(\text{TMP})$ der bislang kürzeste Tc–P-Abstand von 229,9(5) pm vorliegt. Die Ursache dieser Verkürzung liegt an der stärkeren π -Akzeptoreigenschaft des Phosphitphosphors gegenüber den übrigen Liganden, was eine Rückbindungsverstärkung bzw. eine Tc–P-Bindungsverkürzung zur Folge hat. Da die Radien isoelektronischer Ionen von Technetium und Rhenium durchaus vergleichbar sind [20b, 20c], unterscheiden sich die Tc–P kaum von den Re–P-Abständen. Tc–P-Bindungslängen einiger röntgenographisch untersuchten Technetium(I)-Komplexen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Der Vergleich der M–C bzw. C–O-Abstände der Carbonylgruppen der Photolyseprodukte mit den jeweiligen der Ausgangssubstanzen zeigt deutlich, daß eine Verkürzung bzw. Verlängerung eingetreten ist. Aufgrund des stärkeren σ -Donorcharakters von PPh_3 und TMP, erfolgt eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall, welche sich durch Rückbindung zu den beiden übrigen Carbonylkohlenstoffatomen ausgleicht. Die natürliche Konsequenz daraus ist eine verstärkte M–C-Bindung (verkürzte Bindungslänge) und umgekehrt eine abgeschwächte C–O-Bindung (verlängerte Bindungslänge), was in Einklang mit der IR-Verschiebung der CO-Banden nach kleineren Wellenzahlen steht.

Betrachtet man die M–C–O-Winkel sämtlicher Photolyseprodukte von Technetium und Rhenium, stellt man die größere Abweichung von der Linearität im Vergleich zur jeweiligen Ausgangssubstanz fest. Besonders auffällig tritt sie im $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (Molekül 2) in Erscheinung mit einem Winkel von etwa 155° .

3. Schlußfolgerungen und Ausblick

Anhand vorliegender Ergebnisse konnte gezeigt werden, daß RCp-Technetiumtricarbonylverbindungen in Cyclohexan einfach photolytische Substitutionsreaktionen mit Phosphan- bzw. Phosphitverbindungen eingehen. Dagegen sind RTp-Technetiumtricarbonylverbindungen, wegen ihrer schwereren Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, auf THF als Reaktionsmedium angewiesen und reagieren somit primär zu instabilen, nicht isolierbaren, $\text{RTpTc}(\text{CO})_2(\text{THF})$ -Verbindungen, die allerdings thermisch glatt zu den gewünschten Substitutionsprodukten reagieren.

Gegenüber seinen Homologen Mn und Re zeigt das Technetium, im Hinblick auf das Verhalten seiner Carbonylhaltigen Komplexe, gegenüber Photolyse gravierende Unterschiede. So blieben Versuche die

homologen, verbrückten Distickstoffkomplexe von Mn und Re auf analoge Reaktionsweise zu synthetisieren, erfolglos. Während sich von Mn keine identifizierbare Produkte isolieren lassen, entsteht bei Re ausschließlich der Komplex $\text{Tp}^* \text{Re}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (**8a**), der im Gegensatz zum Tc-Homologen isolierbar und luftstabil ist.

Von weiterem Interesse wäre nun die Untersuchung photolytischer Reaktionen von RCp -Technetiumtricarbonylverbindungen in THF, vor allem ihre Stabilität und die Lage des photochemischen Gleichgewichtes bezüglich der zu erwartenden Verbindung $\text{RCpTc}(\text{CO})_2(\text{THF})$.

Wegen der schon erwähnten großen Affinität des Technetiums zu Stickstoff [17] und stickstoffhaltigen Liganden [7] sollen Bestrahlungen von Technetiumtricarbonylverbindungen in Anwesenheit von molekularem Stickstoff bzw. verschiedener über Stickstoff koordinierende Donorliganden durchgeführt werden, wobei wir stabile und leicht zu isolierende Substitutionsprodukte erwarten.

Vor kurzem berichteten wir über den Azacyclopentadienyltechnetiumkomplex $\eta^5\text{-(C}_4\text{H}_4\text{N)Tc}(\text{CO})_3$ (HNC_4H_4) [25], der ebenso als interessantes Ausgangsprodukt für photolytische Reaktionen einsetzbar ist und wegen seiner Reaktionsfreudigkeit eine Reihe neuer Verbindungen erwarten läßt. Der Verlauf solcher Reaktionen wird in unserem Laboratorium z. Z. untersucht.

4. Experimentelles

Über die Synthese und Charakterisierung der eingesetzten Ausgangsverbindungen $\text{Cp}^* \text{Tc}(\text{CO})_3$ [6] bzw. $\text{CpTc}(\text{CO})_3$ [5] und $\text{TpTc}(\text{CO})_3$ [7] bzw. $\text{Tp}^* \text{Tc}(\text{CO})_3$ [7] wurde in der Literatur schon berichtet. Den Reaktionen mit Technetium sind stets die analoge Reaktionen mit Rhenium vorausgegangen, woraus die Substitutionsprodukte gewonnen wurden. Die Bestrahlungen fanden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Berücksichtigung der Sicherheitsbestimmungen nach der Strahlenschutzverordnung statt. Dazu diente ein Photoreaktor 400 der Firma Gräntzel Karlsruhe mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (Quarzglas Heralux, Leistung 400 W, Intensitätsmaximum bei 254 nm). Als Reaktionsgefäß hat sich ein Quarzrohr (4 cm Durchmesser, 15 cm Höhe, Normschliff 29) mit Kühlmantel und seitlichem Gas-Einleitungsansatz gut bewährt. Die für die Säulenchromatographie verwendete stationäre Phase war Kieselgel 60 von Merck, welches je nach Empfindlichkeit der zu trennenden Spezies, normal oder vorgeglüht (mehrere Stunden bei 600 °C unter Argon) eingesetzt wurden. Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 283 IR-Spektrometer, die Elektronenabsorptionsspektren mit einem Cary 1756 sowie einem Perkin-Elmer Lambda 9

UV/VIS/NIR aufgenommen. Die Technetiumanalyse erfolgte mittels eines Flüssigkeitsszintillationszählers Beckman LS 6800 und die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Bruker AC-250-NMR-Spektrometer.

4.1. Synthese von $\text{Cp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**3**)

300 mg (0.94 mmol) $\text{Cp}^* \text{Tc}(\text{CO})_3$ und 272 mg (1.03 mmol) Triphenylphosphan wurden in 40 ml absolutem Cyclohexan gelöst und bei Raumtemperatur vier Stunden lang bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde im Argonstrom abgedampft und der dunkelbraune, schmierige Reaktionsrückstand mehrmals mit kleinen Portionen *n*-Pentan gewaschen. Die in Pentan löslichen Komponenten wurden einer säulenchromatographischen Trennung mit *n*-Hexan als Elutionsmittel unterworfen. Das $\text{Cp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ wanderte unter diesen Bedingungen nur langsam ($R_f = 0,2$) als breite schwach bräunliche Zone. Beim langsamen Abdunsten des Hexans bildeten sich daraus kompakte braune Kristalle (Modifikation A). Der Reaktionsrückstand wurde anschließend mit Ether aufgenommen, um die Produktreste von schwerlöslichen Verunreinigungen abzutrennen. Die erneute Trennung mittels einer Kieselgelsäule erfolgte mit *n*-Hexan/Ether-Mischung (5/1). Das erwünschte Reaktionsprodukt $\text{Cp}^* \text{Tc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ wurde als dritte Fraktion aus der Säule eluiert ($R_f = 0,6$). Während die Eluierung noch dauerte, schieden sich im Abfanggefäß feine, nahezu farblose Nadeln aus (Modifikation B).

4.2. Synthese von $\text{CpTc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**4**)

Die Reaktanden $\text{CpTc}(\text{CO})_3$ (133 mg = 0,53 mmol) und Triphenylphosphan (155 mg = 0,59 mmol) wurden in 40 ml trockenem und argongesättigtem Cyclohexan aufgelöst und bei Raumtemperatur einer vierstündigen Bestrahlung ausgesetzt. Die Säulentrennung des Reaktionsrückstandes mit Benzol als Laufmittel ergab als erste Fraktion ($R_f = 0,85$) ein Vierkomponentengemisch. Darauf erfolgte eine weitere Trennung dieses Gemisches mit *n*-Hexan/Benzol (1/1). Die gelbliche Zone bei $R_f = 0,65$ enthielt das Produkt $\text{CpTc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$. Die Umkristallisation aus *n*-Hexan/Ether (3/1) lieferte nadelförmige, schwach gelbbraune Kristalle, mit denen die Kristallstruktur der Verbindung ermittelt wurde. Auf die Untersuchung von schmierigen bzw. recht kleinen Fraktionen wurde dabei genau wie bei der obengenannten Reaktion verzichtet.

4.3. Synthese von $\text{TpTc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ (**5**)

53 mg (0.12 mmol) $\text{TpTc}(\text{CO})_3$ werden in den Bestrahlungsreaktor gegeben und in 10 ml THF gelöst, und 45 min lang bei Raumtemperatur bestrahlt. Die

schon nach wenigen Minuten gelb gefärbte Lösung ist am Ende der Bestrahlung dunkelbraun gefärbt. Nun werden 70 mg (0.26 mmol) Triphenylphosphan in 5 ml THF gelöst und mit einer Spritze der Reaktionslösung zugegeben. Es wird bei Raumtemperatur 14 h lang gerührt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Argonstrom wird der dunkelbraune, ölige Rückstand mit Benzol aufgenommen und über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (0.05–0.063; 15 × 2 cm) chromatographiert. Nach überschüssigem Triphenylphosphan läßt sich **5** mit Benzol als gelbe Fraktion eluieren. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels ölige Produkt kristallisiert nach Zugabe von Pentan aus und läßt sich aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisieren. Man erhält gelbe, analysenreine Kristalle.

4.4. Synthese von $Tp^*Tc(CO)_2(TMP)$ (**7**) bzw. $Tp^*Re(CO)_2(TMP)$ (**7a**)

128 mg (0.27 mmol) $Tp^*Tc(CO)_3$ bzw. 145 mg (0.26 mmol) $Tp^*Re(CO)_3$ werden in den Photoreaktor gegeben, in 10 ml THF gelöst und 30 min bei Raumtemperatur bestrahlt. Nach Bestrahlungsende wird der Reaktionsmischung 0.5 ml P(OMe)₃ (TMP) zugegeben und im Falle der Technetiumverbindung bei Raumtemperatur 14 h gerührt, im Falle der Rheniumverbindung 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der jeweils gelbbraune Rückstand mit Benzol aufgenommen und über Kieselgel gesäult (0.05–0.063; 15 × 2 cm). In beiden Fällen läßt sich als 1. Fraktion mit Benzol als Laufmittel wenig Ausgangsverbindung, als 2. Fraktion das gewünschte Produkt eluieren. Die Rheniumverbindung läßt sich gut in CH₂Cl₂/Hexan umkristallisieren. Die Technetiumverbindung wird nach der chromatographischen Aufarbeitung zur Nachreinigung mit Pentan extrahiert. Der klare, farblose Extrakt wird innerhalb mehrerer Tage langsam abgedampft. An der Kolbenwand fallen büschelartig wachsende, farblose Nadeln an. Beide Verbindungen lassen sich bei 110 °C im Vakuum unter ca. 10 torr Ar in abgeschmolzener Glasampulle sublimieren. Die dabei entstehenden Kristalle sind jedoch sehr klein und verwachsen.

4.5. Synthese von $Tp^*Re(CO)_2(THF)$ (**8a**)

232 mg (0.38 mmol) $Tp^*Re(CO)_3$ werden in den Photoreaktor gegeben, in 20 ml THF gelöst und 40 min lang bei Raumtemperatur bestrahlt. Die gelbbraune Lösung wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und über Kieselgel (0.05–0.063; 15 × 2 cm) chromatographiert. Neben Spuren der farblosen Ausgangsverbindung läßt sich die gelbe Verbindung **8a** als zweite Fraktion mit Benzol eluieren. Beim langsamen Eindampfen des Benzols kristallisiert

die an der Luft stabile Verbindung **8a** in Form von gelben Plättchen.

4.6. Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **3**, **3a**, **4**, **6**, **7**, **7a**, **7b** und **8a**

Alle Kristalle wurden auf einem Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, CAD4, MoK α -Strahlung λ 0.7173 Å, Graphit-Monochromator gemessen. Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SDP-Plus mit einer MicroVAX II Rechenanlage.

Die Gitterkonstanten wurden aus 25 Reflexen berechnet. Drei Reflexe zur Intensitätskontrolle wurden jede Stunde gemessen (Korrekturen wurden wenn nötig angewendet) und alle 400 Messungen wurde die Orientierung überprüft. Die Strukturen wurden mit Hilfe der Patterson-Methoden, anschließend mit Fourier- bzw. Differenzfouriersynthesen SHELXL-PLUS [26] gelöst. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, die H-Atome auf idealen Positionen mit C–H = 0.95 Å festgehalten, B(H) = 1.3 × B_{eq}(C). Die Atomfaktoren wurden den International Tables entnommen [27]. Empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet.

Die experimentellen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Dabei gelten folgende Abkürzungen und Definitionen: F_{000} = Zahl der Elektronen pro Elementarzelle, GOOF (Goodness of fit) = $[\sum w(F_o - F_c)^2 / (\text{NO-NV})]^{1/2}$, μ = linearer Absorptionskoeffizient, $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$ mit $w = 1/[\sigma(F_o)]^2$, Z = Besetzungszahl.

Danksagung

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln, Herrn Ernst Dornberger^a für die Synthese von Ditechnetiumdekacarbonyl und seine Hilfe bei den experimentellen Arbeiten, Herrn Jakob Müller^a für die Aufnahmen der ¹H-NMR-Spektren. Herrn Dr. A. Spiegl, HBK-ZB des Forschungszentrums, danken wir für die umfangreiche Literaturrecherche.

Literatur und Bemerkungen

- [1] W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873.
- [2] W. Hieber, W. Beck, G. Zeitler, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 364.
- [3] W. Strohmeier, C. Barbeau, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 1346.
- [4] M. Wrighton, *Chem. Ber.*, 74 (1974) 401.
- [5] C. Palm, E.O. Fischer und F. Baumgärtner, *Tetr. Lett.*, (1962) 253.
- [6] K. Raptis, E. Dornberger, B. Kanellakopoulos, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 61.

- [7] J.E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, N. Marques, D. Meyer, J. Müller, A. Pires de Matos, B. Nuber, J. Rebizant und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **448** (1993) 119.
- [8] S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 943.
- [9] K. Raptis, B. Kanellakopoulos, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **405** (1991) 323.
- [10] J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, **32**(1971) 27.
- [11] B.S. Creavon, A.J. Dixon, J.M. Kelly, C. Long, M. Poliakoff, *Organometallics*, **6** (1987) 2600.
- [12] W.A. Herrmann, R. Serrano und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, **246** (1983) C57.
- [13] Eigene, nicht veröffentlichte Arbeiten.
- [14] K. Raptis, Dissertation, Universität Heidelberg, 1990, S. 42ff.
- [15] W. Strohmeier, C. Barbeau und D. von Hobe, *Chem. Ber.*, **96** (1963) 3254.
- [16] J.E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier und M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. Teil B*, **48** (1993) 227.
- [17] J.E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, D. Meyer, J. Rebizant und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **455** (1993) 137.
- [18] A.R. Schoenberg und W.P. Anderson, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 85.
- [19] M. Angaroni, G.A. Ardizzioia, G. d'Alfonso, G. La Monica, N. Masciocchi und M. Moret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 1895.
- [20] (a) J.E. Joachim, *Rep. KfK- 5239*, 1993, S. 55ff; (b) J.E. Joachim, *Rep. KfK- 5239*, 1993, S.12; (c) M.C. Couldwell and J. Simpson, *Cryst. Struct. Comm.*, **6** (1977) 1.
- [21] Auf eine Auflistung und Diskussion der Bindungsparameter wird wegen des schlechten *R*-Wertes (*R* = 15.4%) verzichtet.
- [22] (a) B.C. Roquitte, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 7644; (b) N. Kizilkilik, H.P. Scuchmann und C. v. Sonntag, *Can. J. Chem.*, **58** (1980) 2819; (c) T. Kalthau, Dissertation, Universität Heidelberg, 1993; (d) W.A. Herrmann, B. Koumbouris, E. Herdtweck, M.L. Ziegler und P. Weber *Chem. Ber.*, **120** (1987) 931; (e) D.A. Roberts und G.L. Geoffroy, *J. Organomet. Chem.*, **214** (1981) 221.
- [23] Über die Verbindung $\text{TpTc}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ wurde bereits berichtet, deren Synthese erfolgte jedoch auf einem nicht photochemischen Reaktionsweg aus $(\text{PPh}_3)_2\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und KTp : W.A. Herrmann, P. Kiprof und F. Baumgärtner, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 895.
- [24] Y.T. Struchkov, A.S. Bazanov, L. Kaden, B. Lorenz, M. Wahren und H. Mayer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **494** (1982) 91.
- [25] J.E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, D. Meyer, K. Raptis, J. Rebizant und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **476** (1994) 77.
- [26] W. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS Programm*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Corp., Madison WI, USA, 1989.
- [27] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch, Birmingham, 1974.