

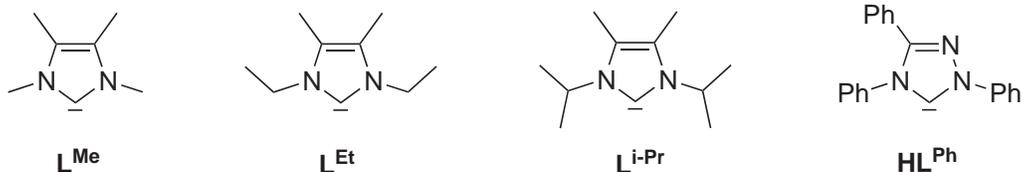
Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese, Charakterisierung und Strukturaufklärung neuer metallorganischer Rhenium- und Technetiumkomplexe.

Im ersten Teil wird das Koordinationsverhalten von Technetium mit 1,4,7-Triaza-cyclononan beschrieben und die Ergebnisse mit denen der schon bekannten Rheni-umanaloga verglichen. Der beim Rhenium etablierte Syntheseweg für die Darstellung von $[\text{ReO}(\text{9aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ konnte auf Technetium übertragen und $[\text{TcOCl}_4]^-$ als Edukt etabliert werden. Die so synthetisierte Verbindung $[\text{TcO}(\text{9aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ unterscheidet sich vom $[\text{ReO}(\text{9aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ vor allem in ihrer geringeren Redoxstabilität. Sie lässt sich leicht zum Tc(VII)-Komplex $[\text{TcO}_3(\text{9aneN}_3)]\text{-Br}$ oxidieren, aber auch in HCl zur Tc(III)-Verbindung $[\text{TcCl}_2(\text{OH}_2)(\text{9aneN}_3)]\text{Cl}$ reduzieren.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird das Koordinationsverhalten von Rhenium- und Technetiumstartverbindungen mit Oxo-, Nitrido- und Phenylimidozentren mit N-heterocyclischen Carbenen des Imidazolylden- (L^{Me} , L^{Et} , $\text{L}^{\text{i-Pr}}$) und Triazolylden-Typs (HL^{Ph}) behandelt.



Bei diesen Untersuchungen wurden sehr differenzierte Reaktionsmuster gefunden und es konnten erste Modellverbindungen, die Aussagen über die Stabilität der gebil-

deten Komplexe und das Koordinationsverhalten der eingesetzten Liganden erlauben, synthetisiert werden.

Beide Ligandenklassen sind in der Lage, Metallionen auf der Oxidationsstufe „+V“ zu stabilisieren. Dabei werden jedoch unterschiedliche Metallzentren bevorzugt. Darüberhinaus unterscheiden sich die 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-Liganden grundlegend in ihrer Reaktivität vom 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden-Liganden.

Bei Verwendung von 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-Liganden lässt sich eine starke Tendenz zur Ausbildung von Dioxokomplexen mit jeweils vier äquatorial angeordneten Carbenliganden beobachten. Die Triebkraft für diese Reaktion ist so groß, dass selbst Nitrido-Startverbindungen in Dioxokomplexe umgewandelt werden. Ein Überblick über Reaktionen von Re(V)- und Tc(V)-Startverbindungen mit 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-Liganden und deren Produkte ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Welches Produkt bei den Reaktionen isoliert werden kann, ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die Substituenten an den Stickstoffatomen der NHC-Liganden, als auch die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) das Ergebnis stark beeinflussen. Durch eine geeignete Variation dieser Parameter konnten neben den Dioxoverbindungen auch Komplexe mit Nitrido- und Phenylimidozentren isoliert werden.

Die Kristallstrukturen der isolierten Verbindungen unterscheiden sich nicht stark. Sie enthalten alle vier 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-Liganden, die jeweils äquatorial in einer propellerartigen Anordnung am Metallzentrum koordiniert sind. Einige Bindungslängen und Bindungswinkel der isolierten Komplexe werden in Tabelle 5.3, in die auch entsprechende Werte aus [81] und [82] mit aufgenommen wurden, verglichen.

In allen Komplexen weisen die Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen ausschließlich auf das Vorliegen von σ -Einfachbindungen hin. Ein Vergleich der einzelnen Bindungslängen zeigt, dass mehrere Einflüsse gleichzeitig wirksam werden. So zeigt sich eine Abhängigkeit vom sterischer Anspruch und der Basizität der Liganden, aber auch von der Art und der Ladung des Metallzentrums. Da diese Einflüsse zum Teil entgegengesetzt gerichtet sind, führt das zu sehr feinen Unterschieden in den Bindungslängen und -winkeln. Grundsätzlich werden diese beiden Faktoren vor allem durch die Minimierung der sterischen Wechselwirkungen und das Bestreben, eine möglichst starke Metall-Kohlenstoff-Bindung auszubilden, beeinflusst. Deutliche Unterschiede lassen sich bei den ^{13}C -NMR-Signalen der koordinierten Carben-Kohlenstoffatome erkennen. Die er-

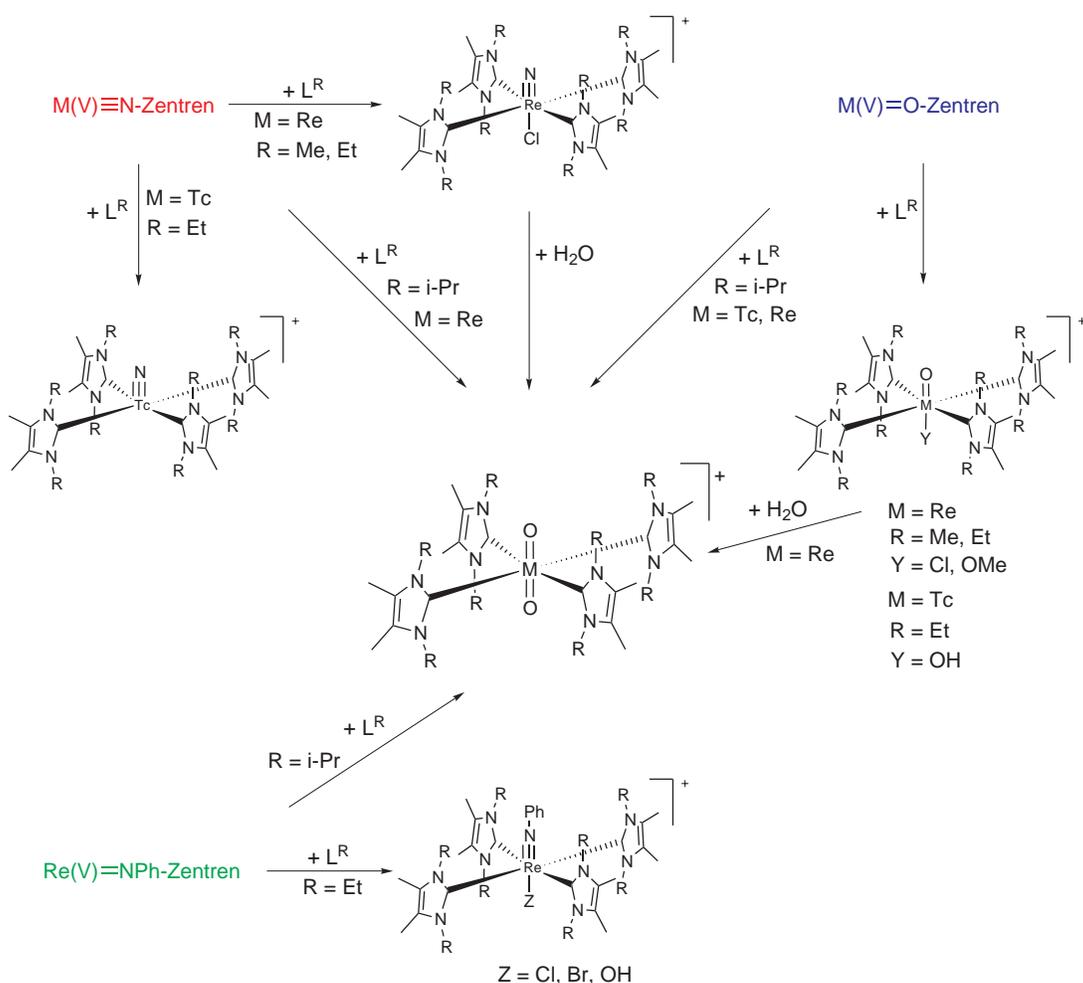


Abbildung 5.1: Überblick über Reaktionswege bei den Umsetzungen von Re(V)- und Tc(V)-Startverbindungen mit 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-Liganden.

mittelten Werte legen nahe, die Metall-Kohlenstoff-Bindungen der Re-Dioxo- und Re-Nitridokomplexe als sehr ähnlich zu beschreiben. Die Metall-Kohlenstoff-Bindungen der Re-Imidokomplexe dagegen ähneln ihren ^{13}C -NMR-Signalen nach eher den Bindungen in den Re-Monooxokomplexen. Die Carben-Kohlenstoffatome sind demnach in den Re-Imidokomplexen etwas geringer entschirmt als bei den Re-Dioxo- und Re-Nitridokomplexen. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Donorwirkung von NHCs nicht ausschließlich durch die Substituenten der Stickstoffatome, sondern auch durch das Metallzentrum beeinflusst wird.

Im Vergleich der chemischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen zeichnen sich besonders die Dioxo- und Phenylimidokomplexe durch ihre besondere Stabi-

Zusammenfassung und Ausblick

| Verbindung | M-C _{NHC} [Å] | X-M-C _{NHC} [°] | δ _{Carben} [ppm] |
|--|------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Oxokomplexe | | | |
| [ReO ₂ (L ^{i-Pr}) ₄] ⁺ | 2.219(3) – 2.229(4) | 90.0(1) – 90.6(1) | 173.5 |
| [TcO ₂ (L ^{i-Pr}) ₄] ⁺ | 2.227(4) – 2.242(4) | 89.9(1) – 90.7(1) | a) |
| [TcO(OH)(L ^{i-Pr}) ₄] ²⁺ | 2.15(1) – 2.24(1) | 88.4(3) – 90.9(3) | a) |
| [ReO ₂ (L ^{Et}) ₄] ⁺ | 2.16(1) – 2.22(1) | 89.6(4) – 90.9(4) | a) |
| [ReOCl(L ^{Et}) ₄] ²⁺ | 2.195(4) | 89.5(3) | 152.67 |
| [ReO ₂ (L ^{Me}) ₄] ⁺ | 2.19(1) – 2.21(1) | 89.9(4) – 90.6(3) | 173.72 |
| [ReOCl(L ^{Me}) ₄] ²⁺ | 2.18(1) – 2.20(1) | 89.6(4) – 92.7(4) | 166.5 |
| Nitridokomplexe | | | |
| [ReNCl(L ^{Et}) ₄] ⁺ | 2.193(4) – 2.195(4) | 89.0(2) – 90.4(2) | 176.05 |
| [TcN(L ^{Et}) ₄] ²⁺ | 2.165(5) – 2.192(5) | 98.7(2) – 100.0(2) | a) |
| Imidokomplexe | | | |
| [Re(NPh)Cl(L ^{Et}) ₄] ²⁺ | 2.199(3) – 2.221(3) | 90.8(1) – 97.8(1) | 159.12 |
| [Re(NPh)Br(L ^{Et}) ₄] ²⁺ | 2.18(1) – 2.21(1) | 91.4(4) – 97.8(4) | 165.64 |
| [Re(NPh)(OH)(L ^{Et}) ₄] ²⁺ | 2.171(8) – 2.214(9) | 92.2(3) – 97.7(3) | a) |

Tabelle 5.1: Überblick über die M-C_{NHC}-Bindungslängen, die X-M-C_{NHC}-Bindungswinkel (M = Re, Tc) und die chemischen Verschiebungen der Signale der Carben-Kohlenstoffatome, in den ¹³C-NMR-Spektren aller Komplexe mit vier 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-Liganden.

a) nicht gemessen

lität aus, während die Nitridokomplexe leicht hydrolysieren.

Komplexe mit 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden-Liganden werden bevorzugt durch das Nitridozentrum in einer quadratisch pyramidalen Koordinationssphäre stabilisiert. Alle dargestellten Verbindungen folgen der allgemeinen Formel [ReNX(HL^{Ph})(L^{Ph})] (X = Halogenid, Pseudohalogenid oder Thiolat) und verfügen über zwei Carbenliganden. Dabei koordiniert einer der Liganden einzähnig und der andere nach einer Orthometallierung als Chelat. Die Verbindungen weisen alle eine außerordentliche Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit auf und besitzen die Fähigkeit zum Ligandenaustausch. Die Metall-Kohlenstoff-Abstände der einzähnig koordinierten NHC-

| Verbindung | Re-C _{NHC} ^{a)} [Å] | X-Re-C _{NHC} ^{a)} [°] | δ _{Carben} [ppm] |
|--|---------------------------------------|---|---------------------------|
| Nitridokomplexe | | | |
| [ReNCl(HL ^{Ph})(L ^{Ph})] | 2.074(6) | 102.7(3) | 200.1 |
| [ReN(NCS)(HL ^{Ph})(L ^{Ph})] | 2.095(8) | 103.2(4) | 197.5 |
| [ReN(CN)(HL ^{Ph})(L ^{Ph})] | 2.086(6) | 104.8(3) | 199.7 |
| [ReN(Pys)(HL ^{Ph})(L ^{Ph})] | 2.091(3) | 102.9(1) | 203.3 |
| Oxokomplexe | | | |
| [ReOCl ₂ (OMe)(PPh ₃)(HL ^{Ph})] | 2.131(8) | 92.8(3) | 180.4 |
| [ReOCl ₂ (OH)(PPh ₃)(HL ^{Ph})] | 2.13(2) | 91.5(5) | 192.7 |

Tabelle 5.2: Überblick über Bindungslängen, Bindungswinkel und die chemischen Verschiebungen der Signale der Carben-Kohlenstoffatome in den ¹³C-NMR-Spektren aller einzähnig koordinierten 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden-Liganden.

a) Einzähnig gebundenes Carben

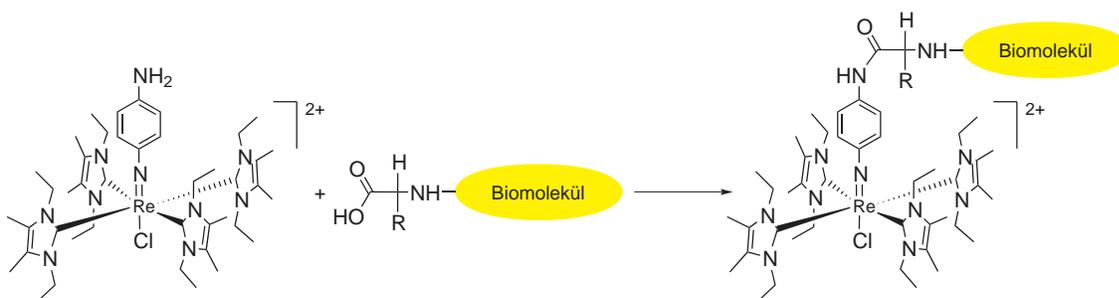
Liganden sind deutlich kürzer als bei den Komplexen mit 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-Liganden (s. Tab. 5.2). Das lässt bei den Triazolyliden-Verbindungen eine etwas stärkere Donoreigenschaft der NHC-Liganden als bei den Imidazolyliden-Komplexen vermuten und wird durch die chemischen Verschiebungen der ¹³C-NMR-Signale der Carben-Kohlenstoffatome unterstützt.

Die Metall-Kohlenstoff-Bindungen in oktaedrisch koordinierten Re(V)-Oxokomplexen mit 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden-Liganden sind deutlich länger als in den Nitrido-Komplexen und liegen in dem für Re(V)-Komplexe mit 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-Liganden gefundenen Bereich. Das manifestiert sich auch in den Reaktivitäten der isolierten Komplexe. Während die Nitridoverbindungen nur unter Erhaltung des ReN(HL^{Ph})(L^{Ph})-Zentrums Ligandenaustausch eingehen, werden die HL^{Ph}-Liganden der Oxokomplexe in solche Reaktionen einbezogen.

Die bei vielen der hier vorgestellten Komplexe gefundene, außerordentliche Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit lässt sie für weiterführende Untersuchungen mit einem verstärkt radiopharmazeutischen Hintergrund geeignet erscheinen. In ersten orientierenden Tests mit einigen der Re-Komplexe konnte gezeigt werden, dass sich die Zytotoxizität dieser Verbindungen durch die Wahl der Liganden steuern lässt. Auf

diesem Weg können Komplexe ohne bzw. mit ausgeprägter Zytotoxizität hergestellt werden. Diese Eigenschaft machen die hier vorgestellten neuen Verbindungsklassen sowohl für die Diagnostik als auch für die Therapie interessant.

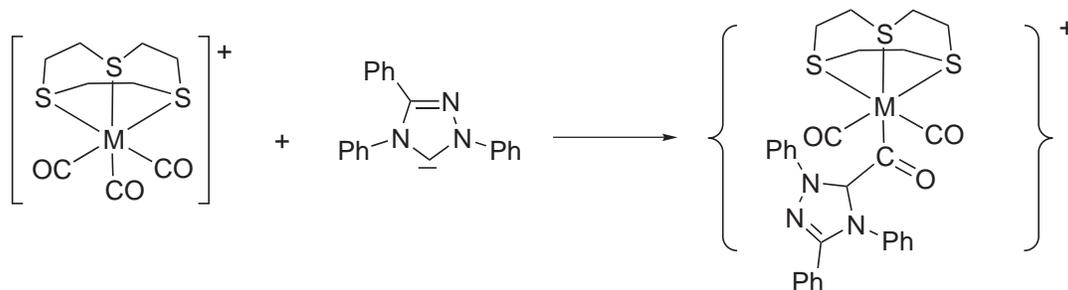
Eine der Herausforderungen in der modernen Nuklearmedizin liegt in der Markierung von Biomolekülen mit radioaktiven Tracern. Auf diesem Weg kann eine selektive Anreicherung des Radionuklides im Zielgewebe erreicht werden. Um die in dieser Arbeit vorgestellten neuen Verbindungen für die radiopharmazeutische Forschung verwendbar zu machen, müssen in der Zukunft Wege gefunden werden, sie in geeigneter Weise zu funktionalisieren. Das größte Potenzial besitzen dabei die vorgestellten Phenylimido-Komplexe. Die Kopplung von funktionalisierten Imido-Komplexen an Proteinkomponenten ist über eine 4-Aminophenylimido-Einheit denkbar. Das so erhaltene Biokonjugat verfügt dann über ein sterisch hoch abgeschirmtes und damit nahezu unpolares Metall-Zentrum.



Da ein Einsatz in physiologischen Medien jedoch noch höhere Ansprüche an die Stabilität der Komplexe stellt, müssen auch die Ligandsysteme unter diesem Gesichtspunkt weiterentwickelt werden. Ein Ansatz hierfür bietet der Übergang von einzähnig zu mehrzähnig koordinierenden NHC-Liganden. Der neben den starken Metall-Kohlenstoff-Bindungen zusätzlich wirkende Chelateffekt sollte diese Verbindungen deutlich „widerstandsfähiger“ machen.

Seit einigen Jahren sind für die Anwendung in der Radiopharmazie neben den schon etablierten Tc(V)-Verbindungen auch Komplexe mit Metallionen auf niedrigeren Oxidationsstufen in der Diskussion. Dabei gilt der Tc(I)-Komplex $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ als besonders geeignete Startverbindung. Bei Versuchen, die in dieser Arbeit diskutierte Chemie auch auf diese Startverbindung zu übertragen, hat sich gezeigt, dass der Tricarbonyl-Komplex für einfache Ligandenaustauschreaktionen mit NHC-Liganden nicht geeignet ist. Die durchgeführten Reaktionen verliefen unkontrolliert und führten

nicht zu einheitlichen Produkten. Der Austausch der Halogenoliganden gegen 1,4,7-Trithiacyclononan führt zur Bildung von $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]\text{Cl}$. Diese Verbindung erwies sich als ein geeignetes Startmaterial zur Untersuchung der ablaufenden Reaktionen. Dabei hat sich in einer Reihe von ^{99}Tc -Kernresonanz-Experimenten gezeigt, dass bei der Umsetzung von $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]\text{Cl}$ mit 1,3-Ethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden drei sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Produkte gebildet werden. Ein einheitliches, bisher jedoch noch nicht vollständig charakterisiertes Produkt erhält man dagegen bei der Reaktion von $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]\text{Cl}$ mit 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden. Alle Umsetzungen mit der Startverbindung $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]\text{Cl}$ deuten auf ein neues Reaktionsmuster der eingesetzten N-heterocyclischen Carbene hin. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um einen nukleophilen Angriff der Carbene auf die Carbonylgruppen des $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]^+$ -Kations.



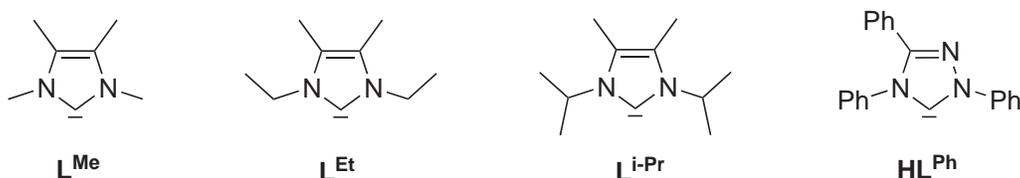
Das Produkt dieses nukleophilen Angriffes wäre ein „klassisches“ Fischer-Carben und würde eine sehr interessante Brücke zwischen diesen beiden „verwandten“ metallorganischen Komplexklassen darstellen.

Summary

In this thesis, the synthesis, characterization and structure elucidation of new organometallic rhenium and technetium complexes are discussed.

In the first section, the coordination behavior of technetium with 1,4,7-triazacyclononane is described and the results are compared with the known rhenium analogs. The synthetic route established for rhenium for the preparation of $[\text{ReO}(\text{9aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ was applied to technetium using $[\text{TcOCl}_4]^-$. The thus synthesized $[\text{TcO}(\text{9aneN}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})]\text{Br}$ differs from its rhenium analog most importantly in its diminished redox stability. It can easily be oxidized to the Tc(VII) complex $[\text{TcO}_3(\text{9aneN}_3)]\text{Br}$, but is also reduced by HCl to the Tc(III) compound $[\text{TcCl}_2(\text{OH}_2)(\text{9aneN}_3)]\text{Cl}$.

The second section of this thesis deals with the coordination behavior of rhenium and technetium starting materials with oxo, nitrido, and phenylimido centers with imidazolylidene and triazolylidene based N-heterocyclic carbenes.



In the course of these investigations, clearly differentiated reaction patterns were found. It was possible to synthesize the first model compounds, which allow conclusions to be drawn about the stability of the complexes as well as about the coordination behavior of the applied ligands.

Both classes of ligands are able to stabilize metal ions in the oxidation state “+V”, although different metal centers are favored. Further, the 1,3-dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene ligands display a fundamentally different reactivity than the 1,3,4-triphenyl-1,2,4-triazol-5-ylidene ligands.

Using the 1,3-dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene ligands, a strong tendency to form dioxo complexes with four equatorially bound carbene ligands can be observed. The driving force for this reaction is so strong that even nitrido starting materials are converted to dioxo complexes. An overview of reactions of Re(V) and Tc(V) starting materials with 1,3-dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene ligands and their products is shown in Figure 5.2. Which product can be isolated from the reactions depends on a

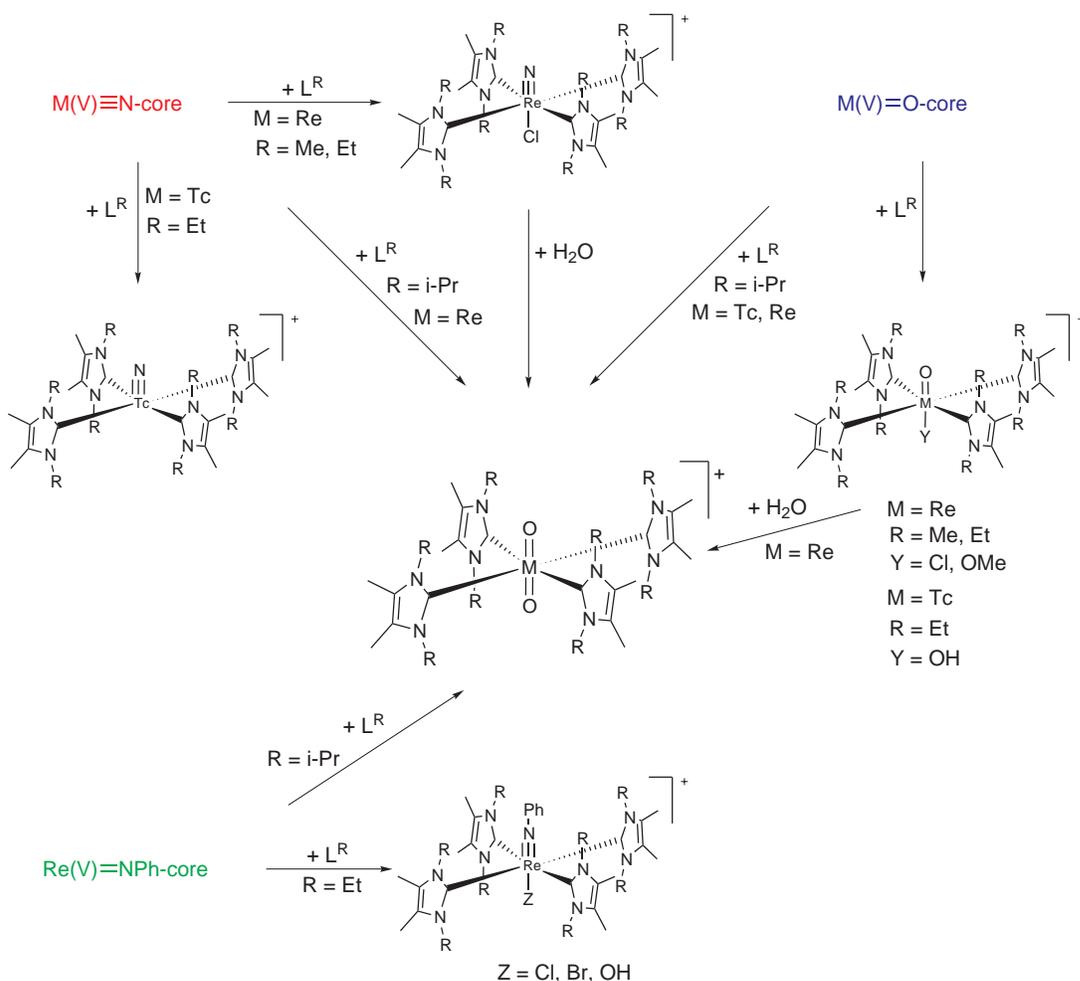


Figure 5.2: Overview of reactions of Re(V) and Tc(V) starting materials with 1,3-dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene ligands and their products.

number of factors. It could be shown that both the nitrogen-bound substituents of the NHC ligands as well as the reaction conditions (temperature, solvent) substantially influence the result. By suitably varying these parameters, complexes with nitrido and phenylimido centers, as well as dioxo complexes, could be isolated. The crystal structures of the isolated compounds are not widely varied. All contain four 1,3-dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene ligands, which are equatorially coordinated in a pinwheel fashion around the metal center. Selected bond lengths and angles are compared in Table 5.3, along with corresponding values from [81] and [82].

In all complexes, the metal-carbon bond lengths are indicative of pure sigma single bonds. A comparison of the individual bond lengths shows that several factors are

| Compound | M-C _{NHC} [Å] | X-M-C _{NHC} [°] | δ _{carbene} [ppm] |
|--|------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Oxocomplexes | | | |
| [ReO ₂ (L ^{i-Pr}) ₄] ⁺ | 2.219(3) – 2.229(4) | 90.0(1) – 90.6(1) | 173.5 |
| [TcO ₂ (L ^{i-Pr}) ₄] ⁺ | 2.227(4) – 2.242(4) | 89.9(1) – 90.7(1) | a) |
| [TcO(OH)(L ^{i-Pr}) ₄] ²⁺ | 2.15(1) – 2.24(1) | 88.4(3) – 90.9(3) | a) |
| [ReO ₂ (L ^{Et}) ₄] ⁺ | 2.16(1) – 2.22(1) | 89.6(4) – 90.9(4) | a) |
| [ReOCl(L ^{Et}) ₄] ²⁺ | 2.195(4) | 89.5(3) | 152.67 |
| [ReO ₂ (L ^{Me}) ₄] ⁺ | 2.19(1) – 2.21(1) | 89.9(4) – 90.6(3) | 173.72 |
| [ReOCl(L ^{Me}) ₄] ²⁺ | 2.18(1) – 2.20(1) | 89.6(4) – 92.7(4) | 166.5 |
| Nitridocomplexes | | | |
| [ReNCl(L ^{Et}) ₄] ⁺ | 2.193(4) – 2.195(4) | 89.0(2) – 90.4(2) | 176.05 |
| [TcN(L ^{Et}) ₄] ²⁺ | 2.165(5) – 2.192(5) | 98.7(2) – 100.0(2) | a) |
| Imidocomplexes | | | |
| [Re(NPh)Cl(L ^{Et}) ₄] ²⁺ | 2.199(3) – 2.221(3) | 90.8(1) – 97.8(1) | 159.12 |
| [Re(NPh)Br(L ^{Et}) ₄] ²⁺ | 2.18(1) – 2.21(1) | 91.4(4) – 97.8(4) | 165.64 |
| [Re(NPh)(OH)(L ^{Et}) ₄] ²⁺ | 2.171(8) – 2.214(9) | 92.2(3) – 97.7(3) | a) |

Table 5.3: Overview of M-C_{NHC} bond lengths, X-M-C_{NHC} (M = Re, Tc) bond angles and chemical shifts of the ¹³C-NMR signals of the carbene carbon atoms of complexes with four 1,3-dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene ligands.

a) not measured

acting simultaneously. A dependence on the steric demand and basicity of the ligands is observed, but a dependence on the type and charge of the metal center is also seen. These influences have, in some cases, opposing effects, leading to very fine differences in the bond lengths and angles. Fundamentally, these factors are mainly influenced by minimizing steric interactions and by the attempt to form the most stable metal-carbon bond possible. Significant differences can be seen in the ¹³C-NMR signals of the coordinated carbene carbon atoms. The observed values suggest that the metal-carbon bonds in the Re dioxo and Re nitrido complexes are quite similar. On the other hand, the metal-carbon bonds in the Re imido complexes, as judged by their ¹³C-NMR signals, are similar to those in the Re monooxo complexes. The carbene carbon atoms

| Compound | Re-C _{NHC} ^{a)} [Å] | X-Re-C _{NHC} ^{a)} [°] | δ _{Carbene} [ppm] |
|--|---------------------------------------|---|----------------------------|
| Nitridocomplexes | | | |
| [ReNCl(HL ^{Ph})(L ^{Ph})] | 2.074(6) | 102.7(3) | 200.1 |
| [ReN(NCS)(HL ^{Ph})(L ^{Ph})] | 2.095(8) | 103.2(4) | 197.5 |
| [ReN(CN)(HL ^{Ph})(L ^{Ph})] | 2.086(6) | 104.8(3) | 199.7 |
| [ReN(Pys)(HL ^{Ph})(L ^{Ph})] | 2.091(3) | 102.9(1) | 203.3 |
| Oxocomplexes | | | |
| [ReOCl ₂ (OMe)(PPh ₃)(HL ^{Ph})] | 2.131(8) | 92.8(3) | 180.4 |
| [ReOCl ₂ (OH)(PPh ₃)(HL ^{Ph})] | 2.13(2) | 91.5(5) | 192.7 |

Table 5.4: Selected bond lengths, bond angles and chemical shifts of the ¹³C-NMR signals of the carbene carbon atoms of the monodentate carbene ligands.

a) monodentate carbene

in the Re imido complexes are thus somewhat less deshielded as compared to the Re dioxo and Re nitrido complexes. This is an indication that the donor capacity of the NHCs is not only influenced by the substituents at the nitrogen atoms, but also by the metal center.

In a comparison of the chemical properties of the synthesized compounds, the dioxo and phenylimido complexes display a marked stability, while the nitrido complexes are easily hydrolyzed.

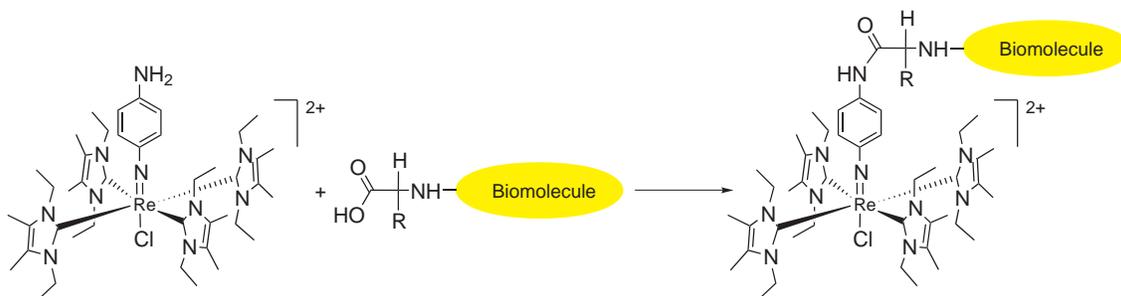
Complexes with 1,3,4-triphenyl-1,2,4-triazol-5-ylidene ligands are stabilized preferentially by the nitrido center in a square-pyramidal coordination sphere. All of the prepared compounds follow the general formula [ReNX(HL^{Ph})(L^{Ph})] (X = halide, pseudohalide or thiolate) and have two carbene ligands. One of the carbene ligands is monodentate, while the other coordinates in a bidentate fashion after orthometallation. The compounds are all extremely stable towards air and moisture and are capable of ligand exchange. The metal-carbon distances of the monodentate NHC ligands are much shorter than in the complexes with 1,3-dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene ligands (Table 5.4). This suggests a somewhat stronger donor behavior for the NHC ligands as in the imidazolylidene complexes, which is supported by the chemical shift of the ¹³C-NMR signals of the carbene carbon atoms.

The metal-carbon bond in octahedrally coordinated Re(V)-oxo complexes with

1,3,4-triphenyl-1,2,4-triazol-5-ylidene ligands are significantly longer than in the nitrido complexes and are comparable in length to those in Re(V) complexes with 1,3-dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene ligands. This is also manifested in the reactivity of the isolated complexes. While the nitrido compounds undergo ligand exchange with preservation of the $\text{ReN}(\text{HL}^{\text{Ph}})(\text{L}^{\text{Ph}})$ center, the HL^{Ph} ligands of the oxo complexes are involved in such reactions.

The extreme stability of many of the discussed compounds toward air and water makes them appear suitable for continuing investigation with regard to a possible radiopharmaceutical application. In first tests with some of the Re complexes, it could be shown that the cytotoxicity of these compounds can be controlled by variation of the ligands. In this fashion, complexes with and without pronounced cytotoxicity can be prepared. This property makes the new classes of compounds introduced here interesting both for diagnostic as well as for therapeutic applications.

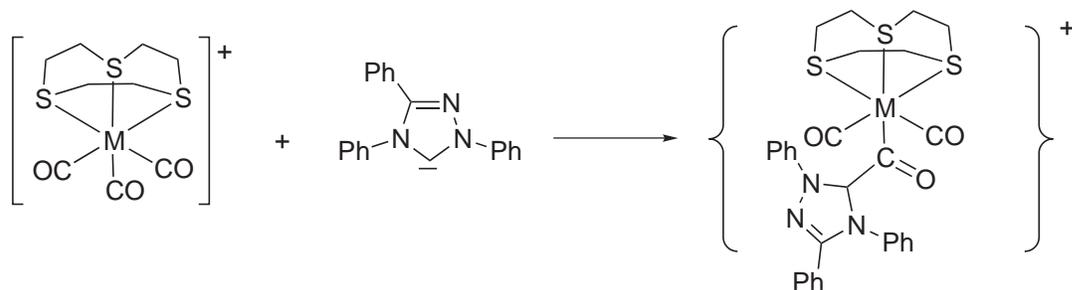
One of the challenges in modern nuclear medicine lies in marking biomolecules with radioactive tracers. In this way a selective accumulation of the radionuclide in the target tissue can be realized. In order for the new compounds introduced here to be useful for radiopharmacological research, new ways must be found to functionalize them appropriately. In this regard, the discussed phenylimidido complexes display the highest potential. It is conceivable to couple a functionalized imido complex with a protein component through a 4-aminophenylimido unit. The thus produced bioconjugate then contains a sterically protected and thus nearly non-polar metal center.



Since an application in physiological media would entail more extreme demands on the stability of the complexes, the ligand systems need to be further developed in this regard as well. One possibility is moving from monodentate to multidentate

NHC ligands. The chelate effect, in addition to the already strong metal-carbon bond, should make these compounds considerably more robust.

In recent years, the use of complexes with metal ions in low oxidation states, along with the already established Tc(V) compounds, has been discussed. The Tc(I) complex $(\text{NEt}_4)_2[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$ is considered to be an especially suitable starting material. In attempts to apply the chemistry discussed here to this starting material, the tricarbonyl complex was shown to be poorly suited for simple ligand exchange reactions with NHC ligands. The attempted reactions proceeded in an uncontrolled manner and yielded a mixture of products. Exchange of the halide ligands for 1,4,7-trithiacyclononane (9aneS₃) leads to the formation of $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]\text{Cl}$. This compound revealed itself as a suitable starting material for the investigation of the reactions. In the course of a series of ⁹⁹Tc-NMR experiments, it was shown that three very air and moisture sensitive products are formed in the reaction of $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]\text{Cl}$ with 1,3-ethyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene. On the other hand, a single, not yet completely characterized product can be isolated from the reaction of $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]\text{Cl}$ with 1,3,4-triphenyl-1,2,4-triazol-5-ylidene. All conversions with the starting material $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]\text{Cl}$ indicate a new reaction pattern for the N-heterocyclic carbenes. It is most likely a nucleophilic attack of the carbene at the carbonyl group of the $[\text{Tc}(\text{CO})_3(9\text{aneS}_3)]^+$ cation.



The product of this nucleophilic attack would be a “classical” Fischer-Carbene and would represent a very interesting connection between the two “related” organometallic classes of compounds.