

Kapitel 4

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Synthese und Charakterisierung neuer Technetium- und Rheniumverbindungen aus Reaktionen von Carbonyl- Oxo- und Nitridokomplexen mit 2-Pyridylphosphanen und trimethylsilylierten Phosphaniminaten diskutiert.

Generell zeigen Technetium- und Rheniumkomplexe ähnliche Reaktionstendenzen gegenüber PPhPy₂, PPy₃ und PPh₂Py [14]. Das heißt, Technetium- und Rheniumkomplexe niedriger Oxidationsstufen (z. B. Carbonyle) reagieren gleich. Unterschiede werden jedoch deutlich, wenn die Ausgangsverbindungen Oxo- oder Nitridokomplexe mit den Metallen in den Oxidationsstufen „+5“ oder „+6“ sind. Das ist auf die leichtere Reduzierbarkeit der Technetiumverbindungen zurückzuführen. So wurden einige Produkte nur bei Carbonylkomplexen von Technetium isoliert, während bei Reaktionen mit Oxo- und Nitridokomplexen von Technetium keine definierten Produkte isoliert werden konnten. Bei solchen Reaktionen konnte nur die Bildung von Phosphanoxid nachgewiesen werden.

Es wurde festgestellt, dass PPhPy₂ und PPy₃ generell mit den Komplexen (NEt₄)₂[MX₃(CO)₃] (M = Tc, Re; X = Cl, Br) unter Koordination zweier Pyridylringe reagieren. Die Strukturen der erhaltenen Komplexe sind isotyp. Die *fac*-Konfiguration der Carbonylliganden bleibt erhalten. Der Rest des verzerrten Oktaeders wird von einem Halogenid und den Stickstoffatomen zweier Pyridylsubstituenten besetzt. Der

Phosphanligand wird somit über einen fünfgliedrige Ring koordiniert. Bei der Reaktion von PPhPy₂ und PPy₃ konnte keine P-Koordination oder P,N-Koordination des Phosphans beobachtet werden, was auf eine größere Stabilität der Koordination durch zwei Stickstoffatome der Pyridylsubstituenten zurückzuführen ist. Die tripodale Koordination des PPy₃ wurde nicht beobachtet. Selbst bei der Entfernung des Halogenids mit AgNO₃ während der Reaktion von (NEt₄)₂[ReBr₃(CO)₃] mit PPy₃ wurde der Komplex [Re(CO)₃(NO₃)(PPy₃-N,N')] erhalten. Die Koordination des schwach koordinierenden NO₃⁻-Ligand wird somit der Koordination des dritten Pyridylrings vorgezogen.

Bei der Reaktion von (NBu₄)[ReOCl₄] mit PPhPy₂ wurde das Dimer (NBu₄)[Re₂O₂Cl₅(μ-PPhPy₂)(μ-O)] erhalten. Dabei koordiniert das Phosphan dreizählig durch zwei Stickstoffatome der Pyridylsubstituenten an ein Metallatom. Das Phosphoratom koordiniert an ein zweites Rheniumatom. Das Dimer ist zusätzlich durch ein Sauerstoffatom verbrückt und bildet ein {O=Re-O-Re=O}⁴⁺-Zentrum. Die weiteren Koordinationsstellen sind durch fünf Chloratome besetzt. Die Chlorliganden machen diesen Komplex zu einer interessanten Ausgangsverbindung für weitere Ligandenaustauschreaktionen. Die reduzierende Wirkung des Phosphans wurde bei der Reaktion von [ReOCl₃(PPh₃)₂] mit PPhPy₂ beobachtet. Hierbei erhält man den Rhenium(III)-Komplex [ReCl₃(PPh₃)(OPPhPy₂-O,N)].

Obwohl es einige Beispiele für die Bildung von Phosphaniminatkomplexen aus Reaktionen von trimethylsilylierten Phosphaniminaten mit Rheniumausgangsverbindungen gibt [93-98], war die Isolierung von Phosphaniminatokomplexen mit den hier bearbeiteten Liganden nicht möglich. Es wurden stattdessen Phosphaniminkomplexe isoliert.

Aus der Reaktion von (NBu₄)[TcNCl₄] mit Me₃SiNP(Ph₂)CH₂PPh₂ wurde der Komplex [TcNCl(P(Ph₂)CH₂P(Ph₂)NH-P,N)₂]Cl erhalten, der isotyp mit dem Komplex [ReNCl(P(Ph₂)CH₂P(Ph₂)NH-P,N)₂]Cl [5] ist. Die Koordinationsumgebung des Technetiumatoms ist ein verzerrtes Oktaeder mit zwei *cis*-koordinierten Phosphaniminliganden. Jeder Ligand bildet einen fünfgliedrigen Chelatring. Ein Chloroligand koordiniert *trans* zum Nitridoliganden. Die Bindungslängen und Bindungswinkeln stimmen mit denen im analogen Rheniumkomplex überein.

2-Pyridylphosphanimate zeigten eine komplexere Koordinationschemie. Nur aus den Reaktionen von $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$ mit $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2\text{Py}$ und $\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$ wurden Phosphaniminkomplexe isoliert. Die Komplexe $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')]]$ und $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhPNH-N,N}')]]$ besitzen eine verzerrt oktaedrische Struktur, in der die Carbonylliganden *facial* koordiniert sind. Ein Bromoligand und ein Chelatring, der durch Koordination der Stickstoffatome des Imins bzw. eines Pyridylringes gebildet wird, vervollständigen die Koordinationssphäre. Hierbei wird der Bindung des Imins der Vorzug gegenüber der Koordination des zweiten Pyridylringes gegeben. Es wurde bestätigt, dass Phosphanimate nur in Anwesenheit von Wasserspuren oder anderen Protonenquellen (z. B. Lösungsmittel) mit Carbonylkomplexen des Rheniums reagieren. Der Verlauf der durchgeführten Reaktionen ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Die Anwesenheit von Wasser verhindert die Bildung definierter Phosphanimin- oder Phosphaniminatkomplexe aus den Umsetzungen der Liganden mit Oxo- oder Nitridokomplexen von Technetium und Rhenium. Aus diesen Umsetzungen konnten ausschließlich Produkte isoliert werden, die Fragmente einer hydrolytischen P-C-Bindungsspaltung der Phosphanimate enthalten.

Bei einigen Umsetzungen der 2-Pyridylphosphanimate mit Oxo- und Carbonylkomplexen des Rheniums wurde beobachtet, dass nach Koordination eines Pyridylringes an das Metall, Ammoniak (Reaktion mit $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2\text{Py}$) bzw. ein Pyridylring (Reaktionen mit $\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$ und $\text{Me}_3\text{SiNPPPy}_3$) abgespalten wurden. Die Abspaltung eines Phenylringes wurde nicht beobachtet. Die Abspaltungstendenz nimmt in der Reihenfolge unkoordinierter Pyridylring > Amin > Phenylring ab.

Die P-C-Bindungsspaltung kann auf die elektronenziehenden Eigenschaften der Pyridylringe zurückgeführt werden. So hängt die Stabilität der 2-Pyridylphosphanimate von der Zahl der Pyridylsubstituenten ab. Die Reaktion von $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2\text{Py}$ mit einem Äquivalent $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ ergab in guter Ausbeute den Komplex $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$, der aus der Hydrolyse des Phosphaniminats durch Abspaltung von Ammoniak resultiert. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der inerten Mutterlösung zeigen die Bildung eines Phosphanimino- bzw. Phosphaniminkomplexes, der jedoch nicht isoliert werden konnte. Die Bildung von $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')]]$ durch die

Reaktion von $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2\text{Py}$ mit $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$ zeigt auch, dass eine Koordination des Pyridylringes an das Rheniumatom eine Abspaltung desselben verhindert.

$\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$ reagiert mit $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ unter Bildung des Dimers $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O,NN}^\prime\text{-OPPhPyNH})\}_2]$. Das Dimer ist durch zwei $\{\text{OPPhPyNH}\}^-$ -Einheiten verbrückt. Die äquatorialen Positionen sind jeweils von zwei *cis*-koordinierten Chloroliganden, einem Pyridylring und der Stickstoff-Funktion der $\{\text{OPPhPyNH}\}^-$ -Einheit besetzt. Die *trans*-Position zum Oxoliganden ist durch das Sauerstoffatom des Phosphanoxids der benachbarten $\{\text{OPPhPyNH}\}^-$ -Einheit besetzt. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der erhaltenen Mutterlösung belegen die Bildung eines Phosphaniminkomplexes. Bei der Reaktion von $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$ mit $\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$ wurde sowohl der Phosphaniminkomplex $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhPNH-N,N}^\prime)]$ als auch das P-C-Bindungsspaltungsprodukt $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-O,NN}^\prime\text{-OPPhPyNH})\}_2]$ isoliert. Der letztgenannte Komplex ist isotyp zu $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O,NN}^\prime\text{-OPPhPyNH})\}_2]$.

Die Reaktionen von $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$ mit $\text{Me}_3\text{SiNPPy}_3$ lieferten nur das P-C-Bindungsspaltungsprodukt $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Py}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2\text{-N,N}^\prime,\text{N}^\prime\prime\}] \text{Br}$ in gute Ausbeute. Die Carbonylliganden sind bei diesem Komplex *facial* koordiniert. Die durch P-C-Bindungsbruch gebildete $\{\text{OPPy}_2\text{NH}_2\}$ -Einheit koordiniert tripodal an das Rheniumatom. Sowohl für die Oxidationsstufe +V als auch +I des Metalls wurden somit Reaktionen mit P-C-Bindungsbruch beobachtet.

Aus den Reaktionen konnten die Mechanismen der Hydrolyse- bzw. P-C-Bindungsspaltung der Phosphanimate abgeleitet werden, Abbildung 4.1. Zunächst wird unter Koordination der Stickstoffatome des Pyridylringes und des Iminates ein Chelat gebildet. Durch Spuren von Wasser kommt es dann zur Bildung eines Iminokomplexes. Der nukleophile Angriff eines Wassermoleküls auf das Phosphoratom bildet ein fünffachkoordiniertes Phosphoratom. Wenn kein freier Pyridylsubstituent vorhanden ist, kommt es zur Abspaltung von NH_3 und zur Bildung von Phosphanoxid. Mit mindestens einem unkoordinierten Pyridylring findet, durch den elektronenziehenden Effekt des Pyridylringes, die Abspaltung eines Pyridylringes statt, es kommt zur Bildung der Amidophosphansäure.

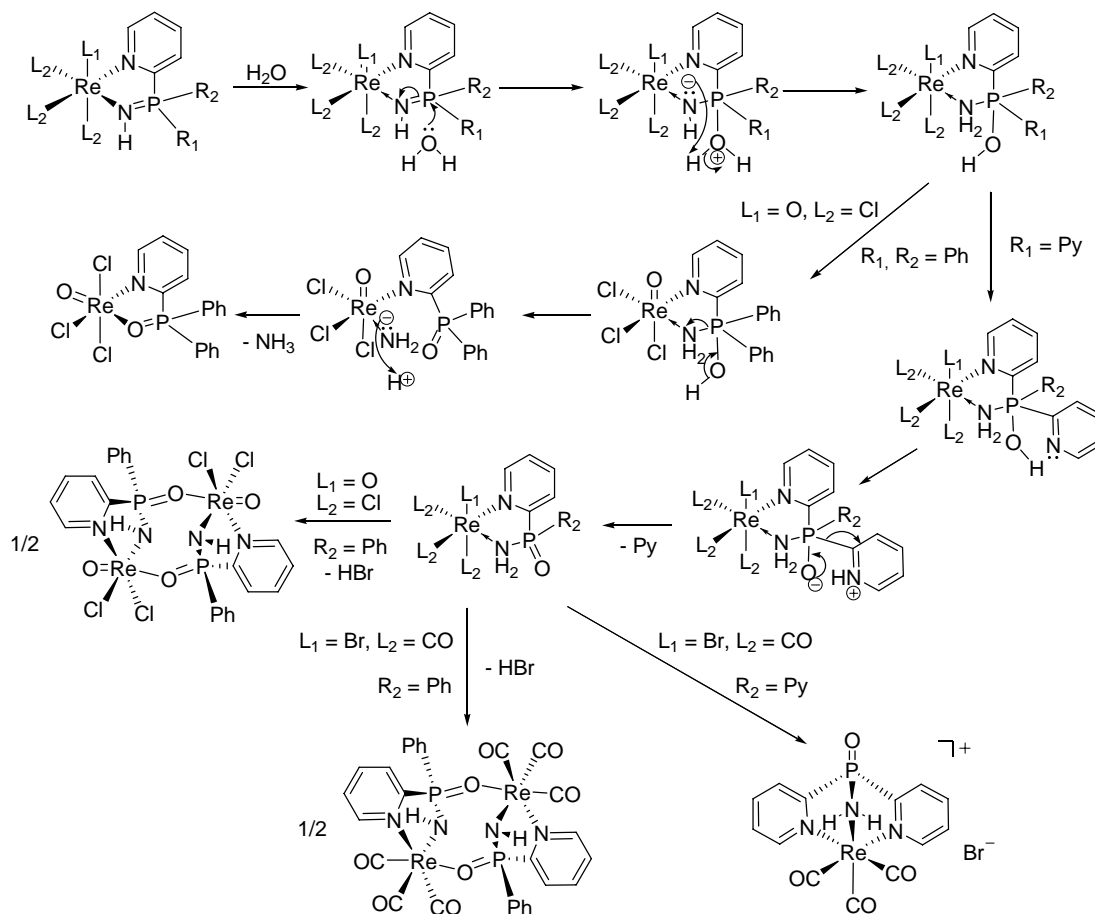


Abbildung 4.1: Reaktionsmechanismus der Bildung von $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$, $[\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O,NN}'\text{-OPPhPyNH})_2]$, $[\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-O,NN}'\text{-OPPhPyNH})_2]$ und $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{OPPy}_2\text{NH}_2\text{-N,N}',\text{N}''\}] \text{Br}^-$.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass es bei den Reaktionen von 2-Pyridylphosphaniminaten mit Technetium- und Rheniumkomplexen, sehr einfach zur Hydrolyse und in Folge dessen zur Bindungsspaltung kommen kann. Aus diesem Grund sind 2-Pyridylphosphaniminate nicht geeignet für die Entwicklung neuer Radiopharmaka.

Summary

In this thesis, the synthesis, characterization and structure elucidation of new technetium and rhenium complexes are discussed. The complexes are formed from reactions of carbonyl, oxo and nitrido complexes with 2-pyridylphosphines and trimethylsilylated phosphoraneiminates.

In general, technetium and rhenium compounds show similar reaction tendencies towards PPhPy₂, PPy₃ and PPh₂Py [14]. This means, complexes of technetium and rhenium with the metals in low oxidation states (*e.g.* M(I)-carbonyls) react in the same way, while the reaction pattern is different when the precursors have the metal in the oxidation states “+5” or “+6”. Such a behaviour can be explained with the easier reduction of the technetium atom compared to the rhenium atom. Only a few products of technetium from reactions with carbonyl complexes were isolated in crystalline form.

It could be proved that PPhPy₂ and PPy₃ generally react with the complexes (NEt₄)₂[MX₃(CO)₃] (M = Tc, Re; X = Cl, Br), under coordination of two pyridyl rings. The structures of the obtained complexes are isotypic. The *facial* configuration of the carbonyl ligands is maintained. The rest of the distorted octahedron is occupied by one halide and the nitrogen atoms of two pyridyl substituents. In this way the phosphine ligands coordinate under formation of five-membered rings. In no case, the coordination of PPhPy₂ or PPy₃ via P or via P,N was observed, what can be explained by the high tendency of [M(CO)₃]⁺ centers to bind ligands with aromatic amines. A tripodal coordination of PPy₃ was also not observed. Even by the removal of the halides of

$(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$ with AgNO_3 and subsequent reaction with PPy_3 , only the complex $[\text{Re}(\text{NO}_3)(\text{CO})_3(\text{PPy}_3\text{-N,N}')]]$ was obtained. The coordination of the weakly donating NO_3^- ligand is preferred over the coordination of the third pyridyl ring.

The dimeric complex $(\text{NBu}_4)[\text{Re}_2\text{O}_2\text{Cl}_5(\mu\text{-PPhPy}_2)(\mu\text{-O})]$ was obtained from the reaction of $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ with PPhPy_2 . The phosphine coordinates in a tridentate fashion via the nitrogen atoms of the pyridyl substituents to one metal center and via phosphorus to the other one. The dimer is also bridged by an oxygen atom and generates in this way a $\{\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}\}^{4+}$ core. The remaining coordination positions are occupied by five chloro atoms. The presence of the chloro ligands make this compound interesting as starting material for further ligand exchange reactions. The reduction capability of the phosphine was observed in the reaction of $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ with PPhPy_2 . Here, the rhenium complex $[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPhPy}_2\text{-O,N})]$ was obtained.

Although there exist some rare examples of phosphoraneiminato complexes of rhenium, which were synthesized by reactions of trimethylsilylated phosphoraneiminates with rhenium compounds [93-98], it was not possible to isolate phosphoraneiminato complexes with the ligand systems under study. Instead, phosphoraneimine complexes were isolated.

The complex $[\text{TcNCl}(\text{P}(\text{Ph}_2)\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph}_2)\text{NH-P,N})_2]$ was obtained from the reaction of $(\text{NBu}_4)[\text{TcNCl}_4]$ with $\text{Me}_3\text{SiNP}(\text{Ph}_2)\text{CH}_2\text{PPh}_2$. It is isotopic with the complex $[\text{ReNCl}(\text{P}(\text{Ph}_2)\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph}_2)\text{NH-P,N})_2]$ [5]. The coordination sphere of the technetium atom is a distorted octahedron with two *cis* coordinated phosphoraneimine ligands, each of them forming a five-membered ring. A chloro ligand coordinates *trans* to the nitrido ligand. The bond lengths and angles are in agreement with those in the analogous rhenium complex.

2-Pyridylphosphoraneiminates display a more complex coordination chemistry. Only from reactions of $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$ with $\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2\text{Py}$ and $\text{Me}_3\text{SiNPPhPy}_2$, phosphoraneimine complexes with intact phosphoraneimines were isolated. The rhenium complexes $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')]]$ and $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{PhPNH-N,N}')]]$ possess a distorted octahedral structure, where the carbonyl ligands are facially coordinated. The coordination sphere is completed by a bromo ligand and a chelating ligand, which coordinates via the nitrogen atoms of the imine and a pyridyl ring. Here, the

bonding of the imine is preferred over the coordination of the second pyridyl ring. It was confirmed, that phosphoraneiminates react with carbonyl complexes of rhenium only in presence of traces of water or other proton sources (*e.g.* solvents). The course of the reactions depends strongly on the reaction conditions. The presence of water avoids the formation of defined phosphoraneimine or phosphoraneiminato complexes from reactions of the ligands with oxo or nitrido technetium and rhenium precursors. From such reactions some products were isolated, which resulted from the coordination of fragments of a hydrolytic P-C-bond cleavage of the phosphoraneiminates.

In some reactions of 2-pyridylphosphoraneiminates with oxo and carbonyl complexes of rhenium, abstraction of ammonia or a pyridyl ring was observed after coordination of one pyridyl ring at the metal. The cleavage of a phosphorus-phenyl bond was never observed. The cleavage trend decreases in the order: pyridyl ring > ammonia > phenyl ring.

The P-C-bond cleavage is most probably a result of the electron-withdrawing effect of the pyridyl rings. In that way the stability of the 2-pyridylphosphoraneiminates depends on the number of pyridyl substituents. The reaction of $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2\text{Py}$ with an equivalent amount of $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ gave in good yields the complex $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$, which results from the hydrolysis of the phosphoraneiminate and release of ammonia. The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectrum of the inert mother liquor displays the formation of a phosphoraneiminato or phosphoraneimine complex, which could not be isolated. The formation of $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')]]$ from the reaction of $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2\text{Py}$ with $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$ show also that the coordination of a pyridyl ring at the rhenium atom avoids the cleavage of the bond to a coordinated pyridyl substituent.

$\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$ reacts with $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ by formation of the dimer $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O,NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$. The rhenium atoms are bridged by two $\{\text{OPPhPyNH}\}^-$ units. The equatorial coordination positions are occupied by each two *cis* coordinated chloro ligands, a pyridyl ring and the nitrogen function of the $\{\text{OPPhPyNH}\}^-$ unit. The *trans* position to the oxo ligand is occupied by the oxygen atom of the adjacent $\{\text{OPPhPyNH}\}^-$ unit. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectrum of the mother liquor displays the formation of a phosphoraneimine complex. From the reaction of $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$ with $\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$, the corresponding phosphoraneimine complex $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Py}_2\text{Ph-$

PNH-N,N') as well as the product from a P-C-bond cleavage [$\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-O}, \text{NN}'\text{-OPhPyNH})_2\}$] were isolated. The last one is isotopic with [$\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O}, \text{NN}'\text{-OPhPyNH})_2\}$].

Reactions of $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$ with $\text{Me}_3\text{SiNPPy}_3$ produce only the product of the P-C-bond cleavage $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Py}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2\text{-N,N',N''}\}]\text{Br}$ in good yields. The $\{\text{OPPy}_2\text{NH}_2\}$ unit coordinates tripodal at the rhenium atom. Concluding, it can be summarized that P-C-bond cleavage reactions were observed for Re(I) as well as for Re(V) compounds. This suggests a mechanism (Figure 5.1), in which initially a chelate is formed with the coordination of nitrogen atoms of the pyridyl ring and the iminato unit. With traces of water, an imine complex will be formed. The nucleophilic attack of a water molecule to the phosphorus atom forms a pentacoordinate intermediate. When

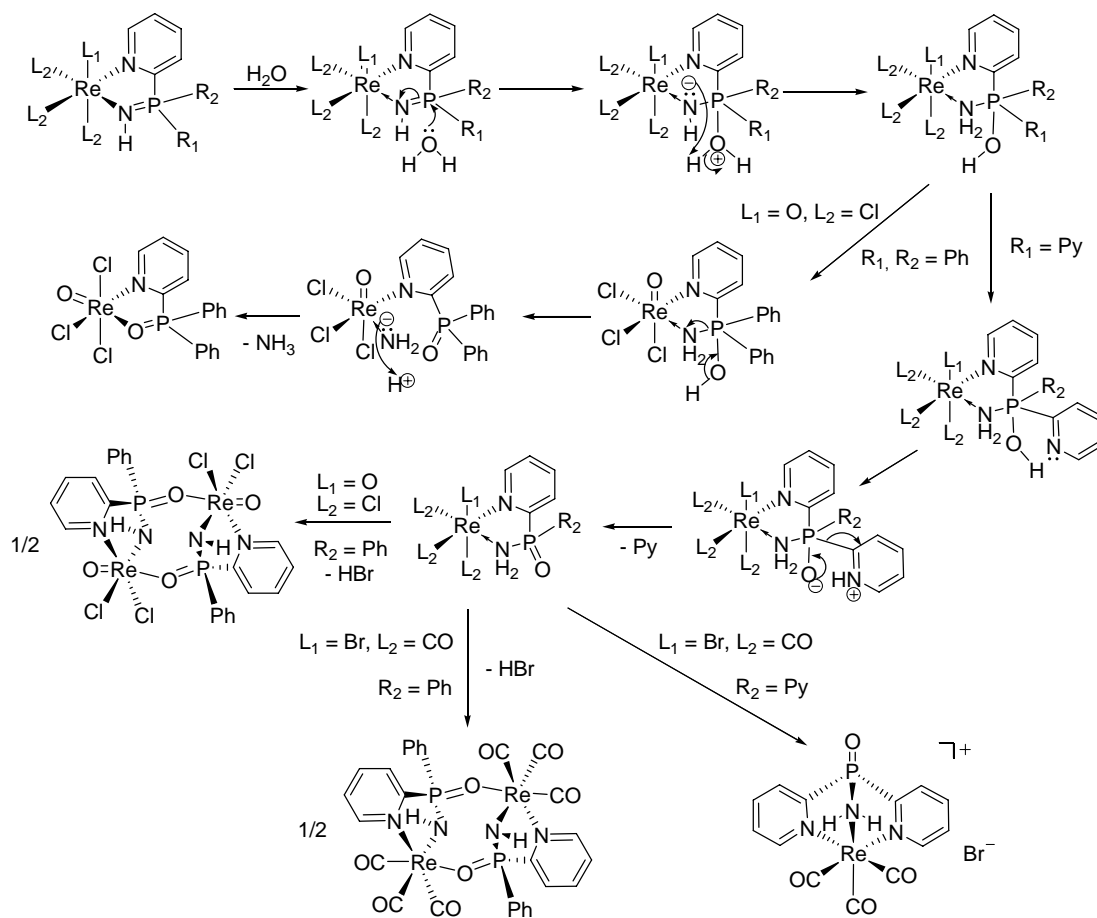


Figure 5.1: Reaction mechanism of the formation of $[\text{ReOCl}_3(\text{OPh}_2\text{Py-O,N})]$, $[\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O}, \text{NN}'\text{-OPhPyNH})_2]$, $[\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-O}, \text{NN}'\text{-OPhPyNH})_2]$ and $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{OPPy}_2\text{NH}_2\text{-N,N',N''}\}]\text{Br}$.

there is no uncoordinated pyridyl substituent, the cleavage of NH_3 and the formation of phosphine oxide occur. With at least one uncoordinated pyridyl ring present in this intermediate, the cleavage of this pyridyl ring is observed, and phosphinic acid amid is formed.

The present work shows, that in reactions of 2-pyridylphosphoraneiminates with technetium and rhenium complexes, the products could be easily hydrolyzed followed by P-C-bond cleavage. Therefore, 2-pyridylphosphoraneiminates are not suitable for the development of new radiopharmaceuticals.

Resumen

En la presente tesis se discuten la síntesis y la caracterización de nuevos compuestos de tecnecio y renio, obtenidos de las reacciones de complejos carbonilos, oxos y nitridos con 2-piridilfosfinas y fosfiniminas trimetilsililadas.

Los compuestos de tecnecio y renio muestran, en general, una tendencia de reacción similar frente a PPhPy₂, PPy₃ y PPh₂Py [14]. Los complejos de tecnecio y renio con el metal en bajo estado de oxidación (p. ej. compuestos carbonilos) reaccionan igual, mientras que el patrón de reacción es diferente cuando los materiales de partida tienen el metal en estado de oxidación “+5” ó “+6”. Dicho comportamiento radica en que los compuestos de tecnecio se reducen más fácilmente que los compuestos de renio. Pocos complejos de tecnecio pudieron ser aislados en forma cristalina de tales reacciones.

Se observó que generalmente PPhPy₂ y PPy₃ reaccionan con los complejos (NEt₄)₂[MX₃(CO)₃] (M = Tc, Re; X = Cl, Br) mediante la coordinación de dos anillos piridilo. Las estructuras de los complejos obtenidos son isotípicas. En ellas se mantiene la disposición *facial* de los ligandos carbonilos. Las posiciones restantes del octaedro distorsionado son ocupadas por un halogenuro y por los átomos de nitrógeno de los sustituyentes piridilo. De esta manera, la fosfina coordina formando un anillo de cinco miembros. En ningún caso se observó la coordinación via P o via P,N de PPhPy₂ o PPy₃, lo que puede ser debido a la gran tendencia que tienen los centros [M(CO)₃]⁺ a unirse con aminas aromáticas. No pudo ser observada una coordinación tripodal de

PPy₃. Aun cuando fueron extraídos los ligandos bromo del compuesto (NEt₄)₂[ReBr₃(CO)₃] con AgNO₃, previo a la adición de PPy₃, se obtuvo solamente el complejo [Re(NO₃)(CO)₃(PPy₃-N,N')], prefiriéndose la coordinación del ligando nitrato (dador débil) por encima de la coordinación del tercer anillo piridilo.

Se llevó a cabo la reacción de (NBu₄)[ReOCl₄] con PPhPy₂ de donde se obtuvo el complejo dimérico (NBu₄)[Re₂O₂Cl₅(μ-PPhPy₂)(μ-O)]. En este compuesto la fosfina coordina de forma tridentada mediante la unión de los átomos de nitrógeno de los anillos piridilo a uno de los metales y del fósforo al otro. El dímero está también puentado a través de un oxígeno formando un centro {O=Re-O-Re=O}⁴⁺. Las posiciones de coordinación restantes son ocupadas por cinco ligandos cloro. La presencia de los ligandos cloro hacen de este compuesto un material de partida interesante para otras reacciones de intercambio de ligando. Se observó la capacidad de reducción de las fosfinas en la reacción de [ReOCl₃(PPh₃)₂] con PPhPy₂. De esta reacción se obtuvo el complejo [ReCl₃(PPh₃)(OPPhPy₂-O,N)].

A pesar de que existen reportados algunos ejemplos de complejos fosfinimato de renio, obtenidos a partir de reacciones de fosfinimas trimetilsililadas con compuestos de renio [93-98], no fue posible aislar complejos fosfinimato con el sistema de ligandos aquí utilizado. En su lugar se obtuvieron complejos fosfinimino.

El complejo [TcNCl(P(Ph₂)CH₂P(Ph₂)NH-P,N)₂] fue obtenido de la reacción de (NBu₄)[TcNCl₄] con Me₃SiNP(Ph₂)CH₂PPh₂. Tal compuesto es isotípico con el compuesto [ReNCl(P(Ph₂)CH₂P(Ph₂)NH-P,N)₂] [5]. La esfera de coordinación del átomo de tecnecio es un octaedro distorsionado con dos ligandos fosfiniminos coordinados en disposición *cis*, formando cada uno de ellos un anillo de cinco miembros. El ligando cloro coordina *trans* al ligando nitrido. Los ángulos y longitudes de enlace concuerdan con los relativos al compuesto análogo de renio.

Las 2-piridilfosfinimas muestran una química de coordinación más compleja. De las reacciones llevadas a cabo con Me₃SiNPPH₂Py y Me₃SiNPPH₂Py₂, sólo de aquellas realizadas con el material de partida (NEt₄)₂[ReBr₃(CO)₃] se lograron aislar complejos fosfinimino. Los complejos de renio [ReBr(CO)₃(PyPh₂PNH-N,N')] y [ReBr(CO)₃(Py₂PhPNH-N,N')] poseen una estructura octaédrica distorsionada, donde los ligandos carbonilos están coordinados en disposición *facial*. La esfera de coor-

dinación se completa con un ligando bromo y un quelato, formado por la coordinación de los átomos de nitrógeno tanto del imino como de un anillo piridilo. En este caso, la unión del imino es preferida a la coordinación del segundo anillo piridilo. Se confirmó que las fosfiniminas reaccionan con complejos carbonilos de renio sólo en presencia de trazas de agua u otras fuentes de protones (p. ej. algunos disolventes). La evolución de las reacciones depende fuertemente de las condiciones de reacción. La presencia de agua, por otro lado, evita la formación de complejos fosfinimino o fosfiniminato de las reacciones de los ligandos con precursores oxo o nitrido de tecnecio y renio. De tales reacciones se pudieron aislar algunos productos, que resultaron de la coordinación de fragmentos, generados por la ruptura hidrolítica de enlaces P-C de las fosfiniminas.

En algunas reacciones de 2-piridilfosfiniminas con complejos oxo y carbonilo de renio, se observó el desprendimiento de amoníaco o de un anillo piridilo, después de la coordinación de uno de los anillos piridilo al metal. La ruptura fósforo-fenilo nunca fue observada. La tendencia a la ruptura decrece en el orden de: anillo piridilo > amoníaco > anillo fenilo.

La ruptura del enlace P-C muy probablemente se debe al efecto electroceptor del anillo piridilo. En este sentido, la estabilidad de las 2-piridilfosfiniminas depende del número de sustituyentes piridilo. La reacción de $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2\text{Py}$ con una cantidad equivalente de $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ produce, con buen rendimiento, el complejo $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py-O,N})]$, que resulta de la hidrólisis de la fosfinimina con el subsecuente desprendimiento de amoníaco. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la solución madre muestra la formación de un complejo fosfiniminato o fosfinimino, el cual no fue posible aislar. La formación de $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH-N,N}')]]$ de la reacción de $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2\text{Py}$ con $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}(\text{CO})_3]$, muestra también que la coordinación del anillo piridilo al renio evita la ruptura del enlace P-C de dicho sustituyente piridilo.

$\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$ reacciona con $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ formando el dímero $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O,NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$. Los átomos de renio están puenteados por dos unidades $\{\text{OPPhPyNH}\}^-$. Las posiciones de coordinación ecuatoriales, de cada uno de los centros metálicos, son ocupados por dos ligandos cloro coordinados en disposición *cis*. La posición *trans* al ligando oxo es ocupada por el oxígeno de la unidad $\{\text{OPPhPyNH}\}^-$ adyacente. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la solución madre muestra la formación de un complejo fosfinimino. De la reacción de

(NEt₄)₂[ReBr₃(CO)₃] con Me₃SiNPPPhPy₂ se obtuvieron tanto el complejo fosfinimino correspondiente [ReBr(CO)₃(Py₂PhPNH-N,N')], así como el producto de una ruptura de enlace P-C, el complejo [{Re(CO)₃(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}₂]. Este último es isotópico con [{ReOCl₂(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}₂].

Las reacciones de (NEt₄)₂[ReBr₃(CO)₃] con Me₃SiNPPy₃ generan sólo el producto de la ruptura de enlace P-C, [Re(CO)₃{Py₂P(O)NH₂-N,N',N''}]Br, con buenos rendimientos. La unidad {OPPy₂NH₂} coordina en forma tripodal al átomo de renio. En suma, la ruptura del enlace P-C fue observada en reacciones tanto con complejos de Re(I) así como de Re(V). Estos resultados sugieren el mecanismo de reacción mostrado en la figura 6.1, el cual muestra inicialmente la formación de un quelato mediante la coordinación de los átomos de nitrógeno de un anillo piridilo y de

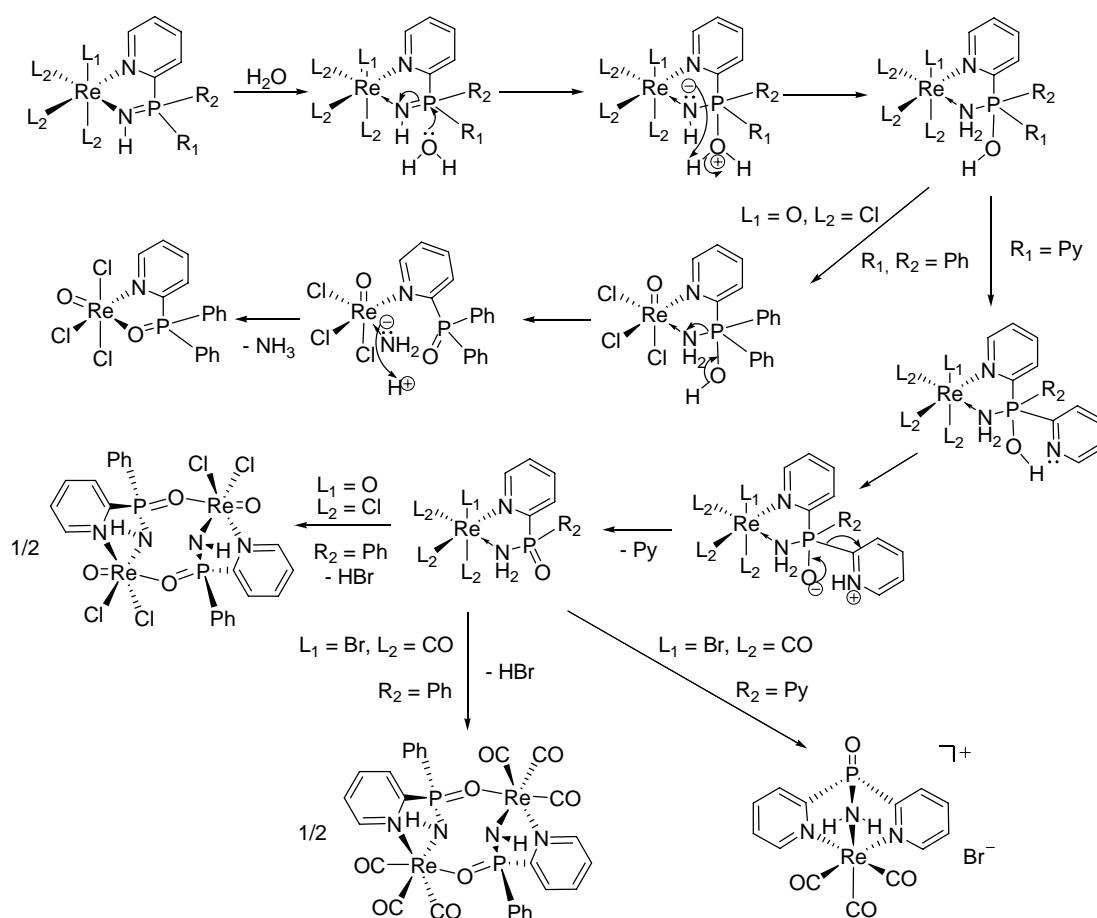


Figure 6.1: Mecanismo de reacción en la formación de [ReOCl₃(OPPh₂Py-O,N)], [ReOCl₂(μ-O,NN'-OPPhPyNH)]₂, [Re(CO)₃(μ-O,NN'-OPPhPyNH)]₂ y [Re(CO)₃{OPPy₂NH₂-N,N',N''}]Br.

la unidad iminato. El complejo imino se forma con trazas de agua. El ataque nucleofílico de una molécula de agua al átomo de fósforo forma un intermediario pentacoordinado. En ausencia de un sustituyente piridilo no coordinado, ocurre el desprendimiento de amoníaco y la formación de óxido de fosfina. Con al menos un anillo piridilo no coordinado presente en este intermediario, se observa el desprendimiento de dicho anillo piridilo y se forma ácido de fosfinamida.

Este estudio muestra que, en reacciones de 2-piridilfosfiniminas con complejos de tecnecio y renio; se obtienen productos que pueden ser fácilmente hidrolizados seguido por la ruptura de un enlace P-C. Se concluye así, que las 2-piridilfosfiniminas no son adecuadas para el desarrollo de nuevos radiofármacos.

