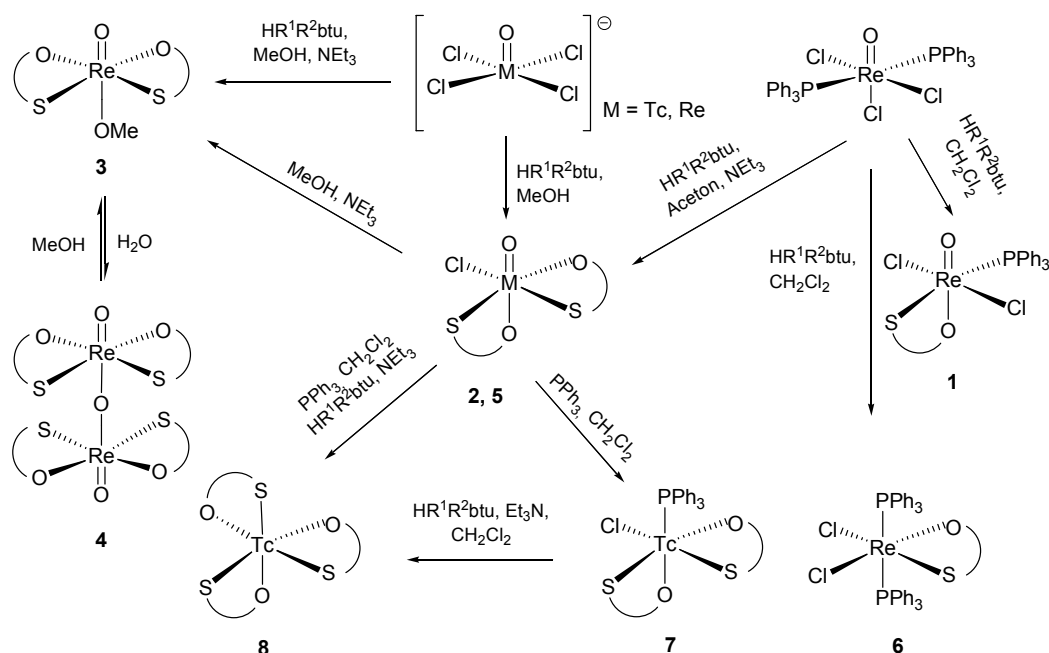


5 Zusammenfassung

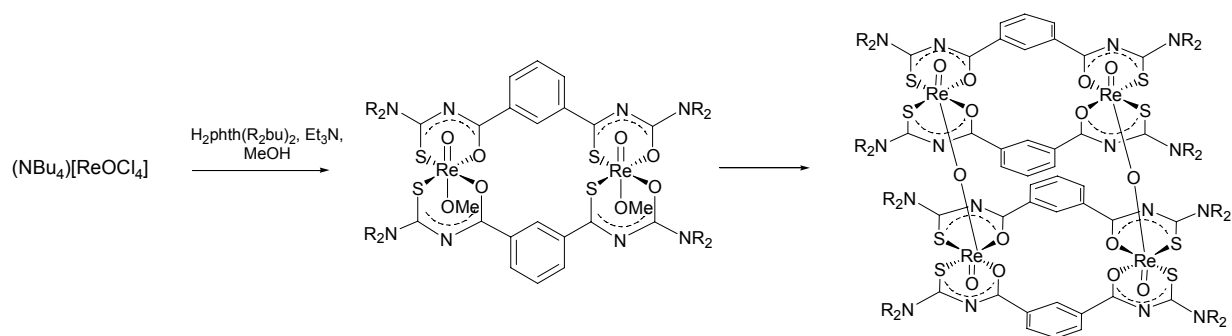
In der vorliegenden Arbeit werden Synthese und strukturelle Charakterisierung neuartiger Technetium- und Rheniumkomplexe mit chelatbildenden Thioharnstoffliganden wie Aroylthioharnstoffen oder mehrzähligen Dialkylamino(thiocarbonyl)benzamidinen beschrieben.

N,N-Dialkylbenzoylthioharnstoffe ($\text{HR}^1\text{R}^2\text{btu}$) sind vielseitige Liganden und stabilisieren Technetium- und Rheniumkomplexe in unterschiedlichen Oxidationsstufen und mit unterschiedlichen Zentraleinheiten. Sie koordinieren als monoanionische, zweizählige O,S-Chelate. Zusammensetzung und Struktur der Produkte hängen dabei stark von den verwendeten Ausgangsverbindungen und den Reaktionsbedingungen ab (Schema 5.1).



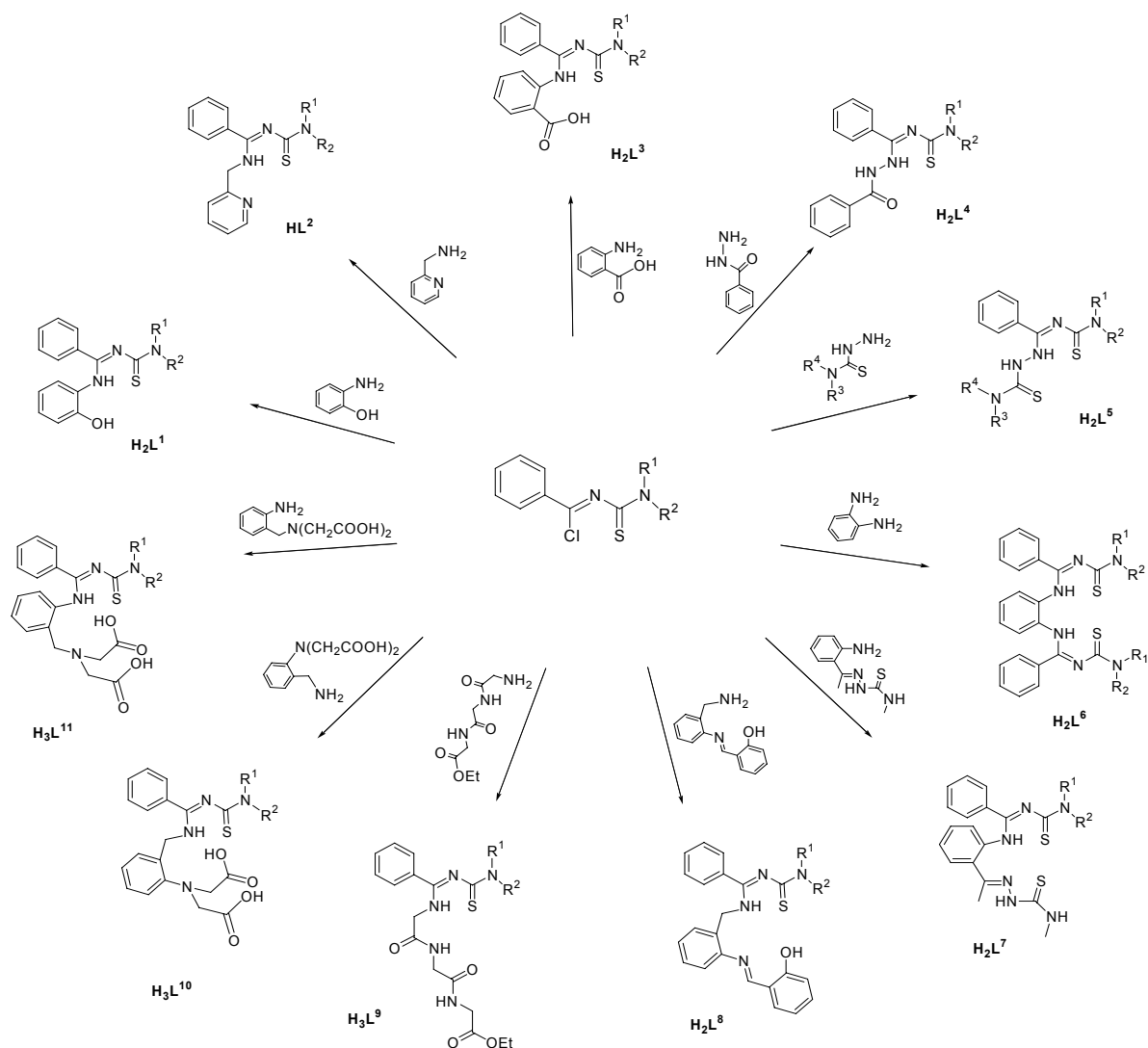
Schema 5.1 Re- und Tc-Komplexe mit N,N-Dialkyl-N'-benzoylthioharnstoffen und ihre Reaktionen.

Die Koordinationschemie von Aroylbis(thioharnstoffen) ist der der Benzoylthioharnstoffe ähnlich. Bei Reaktionen mit $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ entstehen zweikernige Komplexe, die sich zu vierkernigen, oxoverbrückten Verbindungen zusammenschließen können (Schema 5.2).



Schema 5.2 Zwei- und vierkernige Rhenium(V)-Komplexe mit bifunktionalen Benzoylthioharnstoffen.

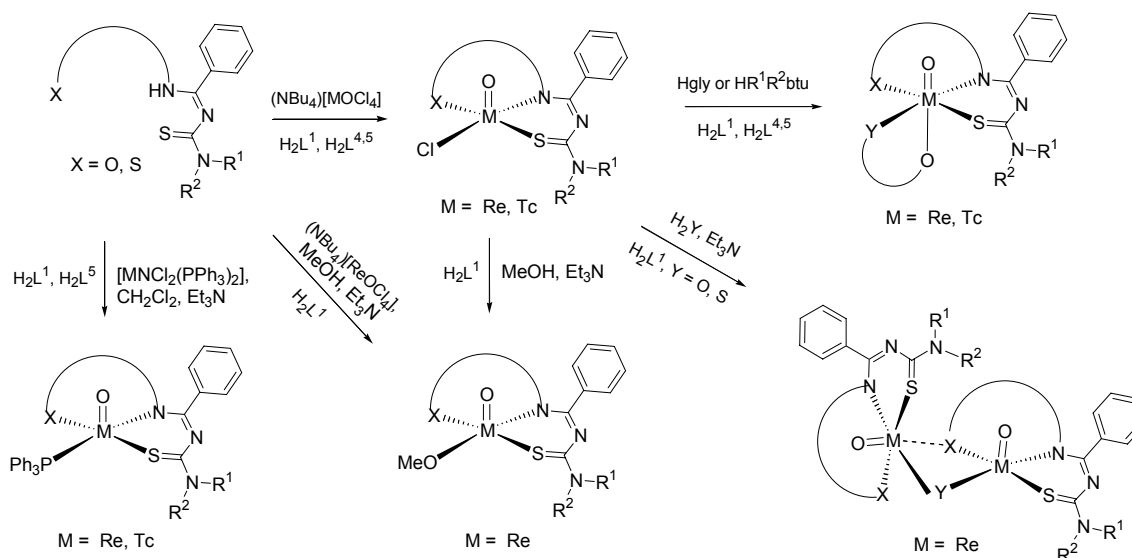
Neuartige drei-, vier- und fünfzählige Chelatorsysteme auf Dialkyl(thiocarbonyl)benzamidin-Basis wurden aus N,N-Dialkylamino(thiocarbonyl)benzimidoylchloriden und funktionalisierten Aminen hergestellt (Schema 5.3).



Schema 5.3 Übersicht über die neu synthetisierten drei-, vier- und fünfzählige Benzamidin-Ligandsysteme

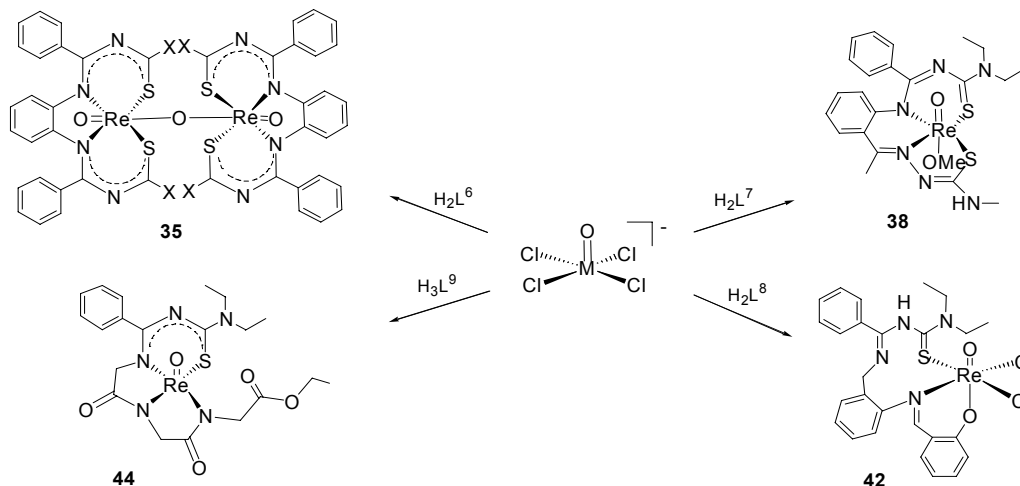
Eine ausführliche Untersuchung der Koordinationschemie dieser neuen Liganden mit Rhenium und Technetium zeigt, dass sie in den meisten der isolierten Komplexe über die S,N-Donoratome der Benzamidin-Grundeinheit koordinieren. Zusätzliche Stabilisierung erfahren die Chelate über die Donorgruppen, die über den Aminbaustein eingeführt wurden. Das erlaubt eine große strukturelle Vielfalt der Produkte.

Die dreizähligen Benzamidine koordinieren bevorzugt meridional an Re(V)- und Tc(V)-Komplexe mit $\{MO\}^{3+}$ - oder $\{MN\}^{2+}$ -Cores. Sie bilden dabei $[MOCl(L)]$ - oder $[MN(L)(PPh_3)]$ -Komplexe ($M = Re, Tc$). Weiterführende Ligandenaustauschreaktionen ermöglichen den Zugang zu '3 + 2'-Gemischtligandkomplexen (Schema 5.4). Für dreizählige Thiosemicarbazon-Liganden und die entsprechenden Oxorhenium(V)-Komplexe vom Typ $[ReOCl(L)]$ wurde in *in vitro*-Zelltests mit der humanen Brustkrebs-Zelllinie MCF-7 eine hohe Cytotoxizität festgestellt. Untersuchungen zu Struktur-Wirkungsbeziehungen zeigen eine Abhängigkeit dieser biologischen Wirksamkeit von Substitutionen in der Peripherie der Liganden sowie vom Metall-Core.



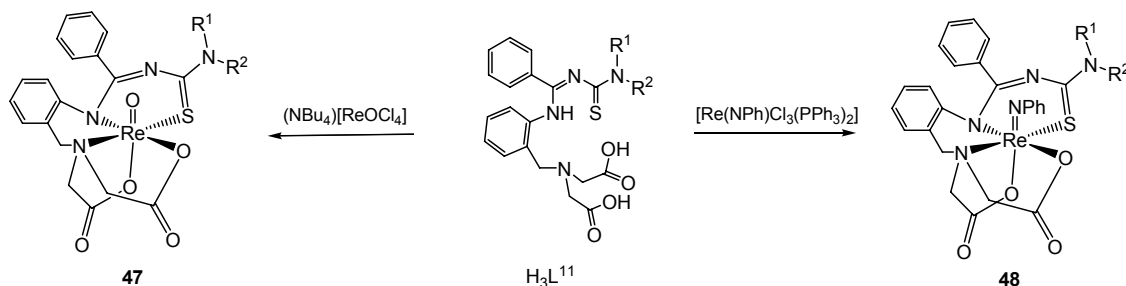
Schema 5.4 Synthese und Reaktionen der Rhenium- und Technetiumkomplexe mit dreizähligen Benzamidinen

Die vierzähligen Benzamidine erwiesen sich als besonders geeignet für Rhenium(V)- und Technetium(V)-Komplexe mit Oxo- und Nitrido-Cores. Die Strukturen der gebildeten Komplexe hängen dabei stark von der Natur der einzelnen Liganden und der Ladungskompensation im Komplex ab. Es werden bevorzugt Neutralchelate gebildet. (Schema 5.5).



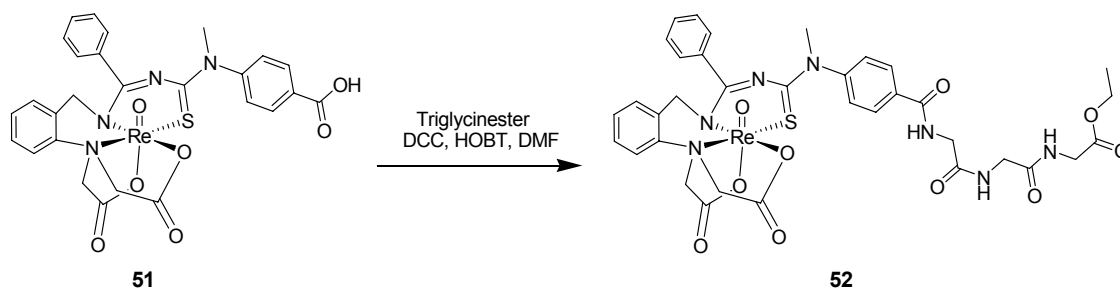
Schema 5.5 Synthese und Strukturen der Re- und Tc-Komplexe mit vierzähligen Benzamidinen.

Fünzfährige Benzamide wurden als Chelatoren entwickelt, die Oxorhenium(V)- oder Oxotechnetium(V)-Einheiten koordinativ vollständig absättigen können und so Komplexe mit hoher Stabilität bilden (Schema 5.6).



Schema 5.6 Rheniumkomplexe mit fünfzährigen Benzamidenen.

In Modifizierung eines der fünfzährigen Liganden aus Schema 5.6 wurde der bifunktionale Chelator $\text{H}_3\text{L}^{10}\text{-COOH}$ synthetisiert. Sein Oxorhenium(V)-Komplex, $[\text{ReO}(\text{L}^{10}\text{-COOH})]$ (**51**), wurde erfolgreich mit einem veresterten Tripeptid gekoppelt (Schema 5.7).



Schema 5.7 Kopplungsprodukt zwischen $[\text{ReO}(\text{L}^{10}\text{-COOH})]$ (**51**) und Triglycinethylester.