

Kapitel 1

Einleitung

Das große Anwendungspotenzial von Technetium und Rhenium in der Nuklearmedizin hat in den letzten 30 Jahren zu einem außerordentlichen Interesse an der Koordinationschemie dieser beiden Metalle geführt. Die beiden β^- -strahlenden Isotope, Rhenium-186 und Rhenium-188 sind seit einiger Zeit für die Radioimmuntherapie in der Diskussion [1]. Darüber hinaus dient natürlich vorkommendes Rhenium häufig als Modell für das radioaktive, leichtere Homologe Technetium. Das metastabile γ -strahlende Technetium-99m dominiert zur Zeit den Bereich der Radiodiagnostik und wird aufgrund seiner leichten Verfügbarkeit (Generatorknuklid) in über 80% der Fälle eingesetzt [2,3]. Für die Entwicklung neuer Radiopharmaka ist ein grundlegendes Verständnis der Koordinationschemie von Rhenium und Technetium Voraussetzung. Darüber hinaus sind vergleichende Untersuchungen nötig, um Aussagen zur Übertragbarkeit der Ergebnisse auf das entsprechende Homologe treffen zu können.

Bei der Entwicklung moderner Radiopharmaka werden heute eine Reihe neuer Ansätze verfolgt. Sie haben das Ziel, das Metall über die Markierung eines Biomoleküls in das Zielgewebe bzw. Zielorgan einzubringen. Dazu gibt es mehrere Ansätze: Den „HYNIC“- Ansatz (6-Hydrazinonicotinsäure) [2–4], $[M\equiv N]^{2+}$ - [5, 6] oder $[M=O]^{3+}$ -Zentren (M = Re, Tc) [7–18] in Kombination mit Chelatliganden, funktionalisierte Organoimide $[M=N-PhR]$ (M = Re, Tc) [19–21] bzw. die Verwendung von $[M(CO)_3]^+$ -Fragmenten [22–24].

Grundvoraussetzung für die Markierung von Biomolekülen ist immer ein stabiler Metallkomplex. Dabei können zwei unterschiedliche Strategien verfolgt werden:

1. Das Metallzentrum wird vollständig durch Liganden abgeschirmt und die Koppelung an das Biomolekül wird über die Ligandenperipherie ermöglicht,
oder
2. ein stabiler Metallkomplex besitzt eine definierte, zum Ligandenaustausch fähige Stelle, an die funktionelle Gruppen, z.B. Thiole, gebunden werden können.

Um die Auswahl an stabilen Metallzentren für die Synthese dieser Komplexe zu erhöhen, besteht ein ständiges Interesse an der Darstellung und Charakterisierung neuer stabiler Ausgangsverbindungen. Neben den schon erwähnten Metallzentren $[M=O]^{3+}$, $[M\equiv N]^{2+}$, $[M(NPh)]^{3+}$ und $[M(CO)_3]^+$ haben sich Startkomplexe mit stark chelatisierenden Ligandensystemen als günstig erwiesen. Da die Koordinationschemie des Technetiums insbesondere mit tripodalen Liganden bisher nur unzureichend erforscht ist, werden im ersten Teil dieser Arbeit Untersuchungen an Technetiumkomplexen mit 1,4,7-Triazacyclononan vorgestellt.

Neben Chelatliganden bieten einzähnige Liganden mit starken Donoreigenschaften eine Möglichkeit zur Darstellung stabiler Metallkomplexe. Als besonders starke Donorliganden gelten N-heterocyclische Carbene (NHCs). Diese, ursprünglich als sehr exotisch angesehene Stoffklasse, hat in den letzten Jahren enorm an Bedeutung gewonnen. NHCs sind heute Standardliganden in der homogenen Katalyse. Sie werden in vielen Fällen als Ersatz für Phosphanliganden eingesetzt [25, 26]. Überraschender Weise ist die Koordinationschemie dieser Ligandenklasse mit Rhenium und Technetium weitgehend unbekannt.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit werden grundlegende Studien zum Koordinationsverhalten von Rhenium- und Technetiumkomplexen mit Oxo-, Nitrido-, Imido- und Tricarbonylzentren mit N-heterocyclischen Carbenen vorgestellt.