

Komplex Präparat - Synthese und Phosphoreszenz von [Re(CO)₃Cl(N₂Tz)]

Protokoll zum Versuch des AC2 Praktikums von
Vincent Kümmerle & Elvis Gnaglo

Universität Stuttgart

Verfasser: Vincent Kümmerle, 3712667
st187541@stud.uni-stuttgart.de

Elvis Gnaglo, 3710504
st189318@stud.uni-stuttgart.de

Gruppennummer: A05

Versuchszeitraum: 29.10.2025 - 19.11.2025

Betreuer: Manuel Pech

Abgabenummer: 1. Abgabe

Stuttgart, den 20. November 2025

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Syntheseweg	1
1.2 Charakterisierungsmethoden	3
2 Ergebnisse	3
3 Diskussion	3
4 Experimenteller Teil	4
5 Zusammenfassung	4
6 Literatur	4

1 Einleitung

Tetrazine als Klasse heterocyclischer Liganden sind bereits seit der Synthese von A. Pinner 1893 bekannt^[1] und sind aufgrund ihrer starken π -Akzeptorfunktion von Bedeutung für die Koordination an Übergangsmetallkomplexe und Klick-Reaktionen. Durch die vier elektronegativen Stickstoffatome weisen Tetrazine ein sehr elektronenarmes aromatisches System mit energetisch sehr tief liegenden π^* -Molekülorbitalen auf, die energiearme $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge mit charakteristischer Absorption ermöglichen.^[2] Deshalb sind Tetrazine sehr leicht reduzierbar und erscheinen sehr oft pink. Tetrazine können durch die Interaktion der tief liegenden π^* -Molekülorbitale (LUMOs) mit den HOMOs (Lowest/Highest Occupied Molecular Orbitals) eines Diens Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf eingehen, die auch als Klick-Reaktionen bezeichnet werden. Zudem sind die π^* -MOs Zielorbitale für Metal-Ligand-Charge-Transfers (MLCT). Durch die Koordination von Tetrazin-Derivaten an Übergangsmetalle wie Rhenium bilden sich Komplexe mit höherer Komplexstabilität, da die Derivate als mehrzähnige Liganden Chelat-Komplexe ausbilden. Häufig wird hierfür Pentacarbonylrhenium(I)chlorid verwendet, in dem die Carbonyl-Liganden als π -Akzeptoren und der Chlorid-Ligand als σ -Donor oktaedrisch um das d_6 -System des Rheniums koordiniert sind. Die hierbei entstehenden Komplexe der Art $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L}_x)]$ finden Anwendung als Photosensibilisatoren, Katalysatoren für die elektrochemische Reduktion von CO_2 zu CO und in der Biodiagnostik, da sie bioorthogonal sind und damit *in vivo* genutzt werden können.

Somit ist das Ziel des Versuchs im ersten Teil 3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin ($\text{N}_2\text{-Tz}$) und ausgehend davon $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{N}_2\text{Tz})]$ zu synthetisieren. Im zweiten Teil wird eine Klick-Reaktion mit $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{N}_2\text{Tz})]$ durchgeführt und die Phosphoreszenz des *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ Komplexes untersucht.

1.1 Syntheseweg

Die erste Stufe der Synthese von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{N}_2\text{Tz})]$ wird nach der modifizierten Pinner Synthese durchgeführt.^[3] Wie der Syntheseweg in Abbildung 1 zeigt, wird elementarer Schwefel als aktivierende Spezies verwendet, um die Nucleophilie des Hydraziniumhydroxids zu erhöhen und somit den Angriff des Stickstoff-Elektronenpaars an der Carbonitrilgruppe zu erleichtern. Durch einen weiteren nucleophilen Angriff am Acetonitril wird das Sechsring-System des Dihydrotetrazins gebildet.



Abb. 1: Syntheseweg der Synthese von 3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (N₂-Tz).^[4]

In der zweiten Stufe wird das Dihydrotetrazin im sauren Milieu mit NaNO₂ oxidiert und nach Neutralisation mit Chloroform extrahiert, um das 3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (N₂-Tz) zu synthetisieren. Die dritte und vierte Stufe werden nach dem Syntheseweg, der in Abbildung 2 abgebildet ist, durchgeführt.

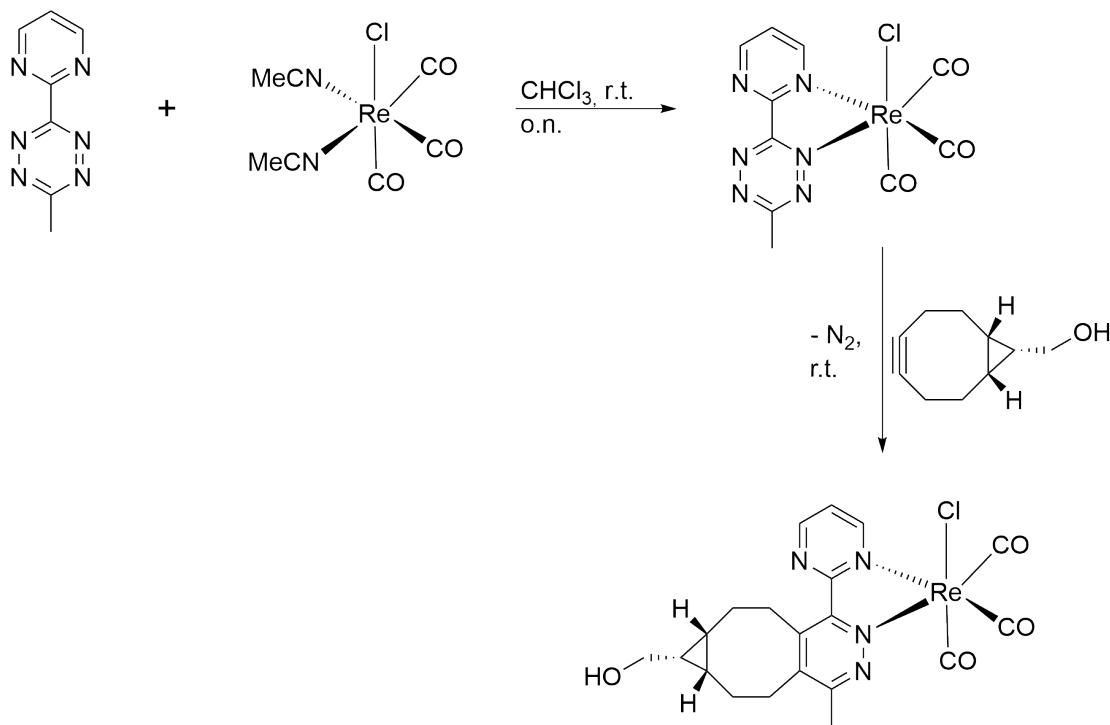


Abb. 2: Syntheseweg der Synthese von [Re(CO)₃Cl(4,5-BCN-3-(2-pyrimidyl)-6-methylpyridazin)] ausgehend von N₂-Tz und [Re(MeCN)₂(CO)₃Cl].^[5]

Vincent Kümmerle & Elvis Gnaglo

Dabei wird zuerst das N₂-Tz mit [Re(MeCN)₂(CO)₃Cl] an Rhenium komplexiert und somit [Re(CO)₃Cl(N₂Tz)] synthetisiert. In der vierten Stufe wird aus dem Rhenium-Komplex und Bicyclononin (BCN) über eine Klick-Reaktion [Re(CO)₃Cl(4,5-BCN-3-(2-pyrimidyl)-6-methylpyridazin)] synthetisiert.

1.2 Charakterisierungsmethoden

2 Ergebnisse

0.0 ppm: Polysiloxan Schliffbett 2.1 ppm: Acetonitril

3 Diskussion

4 Experimenteller Teil

Die Synthese von wurde nach dem Syntheseweg von Schnierle et al. durchgeführt. [4]. In einem 1l Dreihalskolben wurde

5 Zusammenfassung

6 Literatur

- [1] A. Pinner, *Chem. Ber.* **1893**, *23*, 2126.
- [2] I. Löw, Diss., Universität Stuttgart, **2015**, S. 18–20, 33–34, 148.
- [3] S. Górecki, A. Kudelko, *Applied Sciences* **2025**, *15*, 7–8.
- [4] M. Schnierle, S. Blickle, V. Filippou, M. R. Ringenberg, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12033–12036.
- [5] "Vorschrift vom Assistenten".