

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

Assistent: Manuel Pech

Abgabenummer: 1. Abgabe

Stuttgart, den 22. November 2025

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Syntheseweg	1
2 Ergebnisse und Diskussion	3
2.1 ^1H -NMR	3
2.2 UV/Vis	4
2.3 Phosphofluoreszenz	5
3 Experimenteller Teil	6
3.1 Methoden und Geräte	6
3.1.1 UV/Vis Spektroskopie	6
3.1.2 Fluoreszenzspektrometrie	6
3.2 Synthesen	7
3.2.1 3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin ($\text{N}_2\text{-Tz}$)	7
3.2.2 $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{N}_2\text{Tz})]$	7
3.2.3 $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4,5\text{-BCN-3-(2-pyrimidyl)-6-methylpyridazin})]$	7
4 Zusammenfassung	7
5 Literatur	7

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 $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{N}_2\text{Tz})]$ wurde nach der Vorschrift von Schnierle et al. durch eine modifizierte Pinner Synthese durchgeführt.^{[3],[4]} 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-Elektronenpaares an der Carbonitrilgruppe zu erleichtern. Durch einen weiteren nucleophilen Angriff an der Nitrilgruppe des Acetonitrils 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) ausgehend von 2-Cyanopyrimidin.^[4]

In der zweiten Stufe wurde 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 wurden nach dem Syntheseweg, der in Abbildung 2 abgebildet ist, durchgeführt.

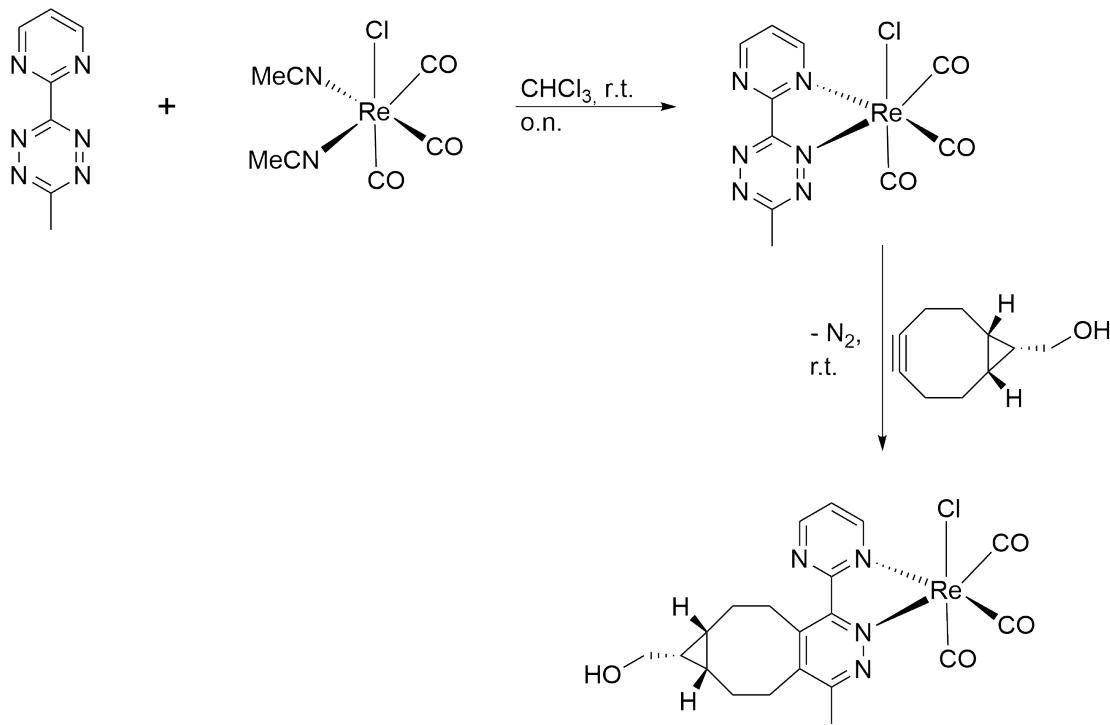


Abb. 2: Syntheseweg der Synthese von [Re(CO)₃Cl(4,5-BCN-3-(2-pyrimidyl)-6-methylpyridazin)] ausgehend von N₂-Tz und [Re(MeCN)₂(CO)₃Cl].^[5]

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

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 ¹H-NMR

Die Abbildung 3 zeigt das ¹H-NMR Spektrum des synthetisierten 3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazins.

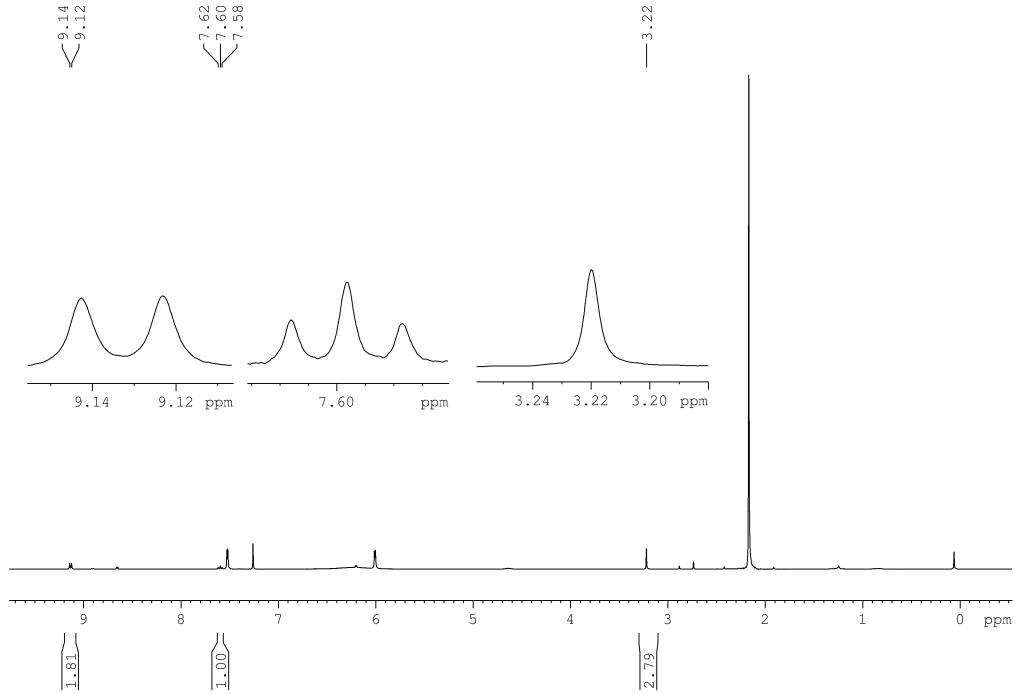


Abb. 3: In CDCl₃ aufgenommenes ¹H-NMR Spektrum von 3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (N₂-Tz).

Ausgehend von der in Abbildung 1 gezeigten Struktur des Tetrazins lassen sich die Signale wie folgt zuordnen: Das Dublett bei 9,11 ppm mit einem Integral von

2H lässt sich den beiden aromatischen Wasserstoffatome im Pyrimidinring an Position 4 und 6 zuordnen, da diese über eine $^3J_{\text{H}-\text{H}}$ -Kopplung zum Wasserstoffatom an Position 5 koppeln ($^4J_{\text{H}-\text{H}} = 5$ Hz). Das Tripplett bei 7,60 ppm (1H) kann dementsprechend dem Wasserstoffatom an Position 5 im Pyrimidinring zugeordnet werden, da es über eine $^3J_{\text{H}-\text{H}}$ -Kopplung von 5 Hz zu den anderen beiden Wasserstoffatomen koppelt. Das Singulett bei 3,22 ppm mit einem Integral von 3H lässt sich den Wasserstoffatomen der Methylgruppe an Position 3 im Tetrazinring zuweisen. Die Tieffeldverschiebung der Signal befindet sich im Bereich der Literaturwerte, wobei I. Löw in CD_3CN folgende Werte gemessen hat:
 δ [ppm] = 9.08 (d, 2H, C—H—4, 6, $J = 5.0$ Hz), 7.66 (t, 1H, C—H—5, $J = 5.0$ Hz), 3.09 (s, 3H, CH_3).^[2] Die weiteren Signale in Abbildung 3 stammen von anderen Produkten der Reaktion wie dem 3,6-Dimethyltetrazin, die nicht durch Säulen-chromatographie abgetrennt werden konnten, sowie von Verunreinigungen. So ist das Signal bei 2,1 ppm auf Acetonitril und das bei 0,0 ppm auf Polysiloxan Schliff-fett zurückzuführen.

2.2 UV/Vis

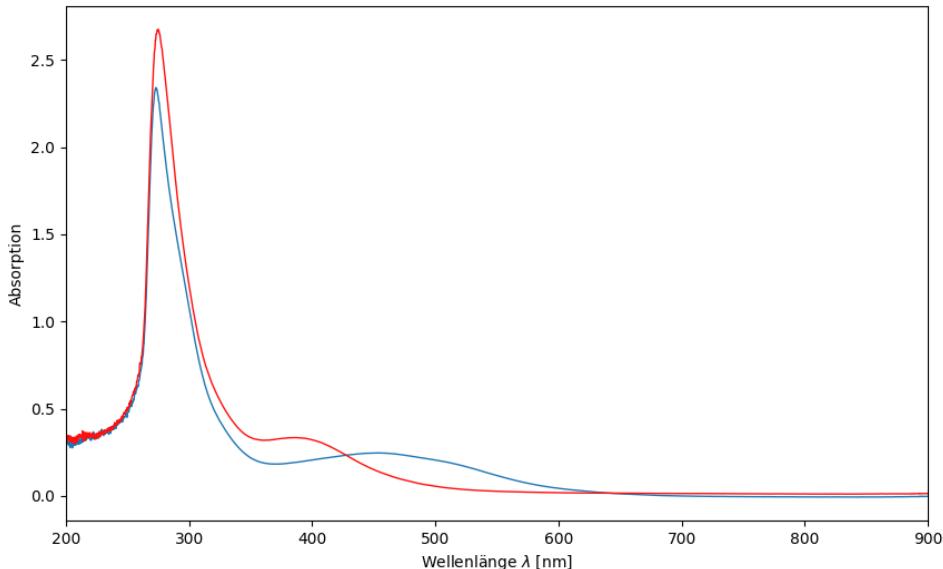


Abb. 4: Aufgenommene UV/Vis-Spektren von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{N}_2\text{Tz})]$ (blau) und von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4,5\text{-BCN-3-(2-pyrimidyl)-6-methylpyridazin})]$ (rot).

2.3 Phosphofluoreszenz

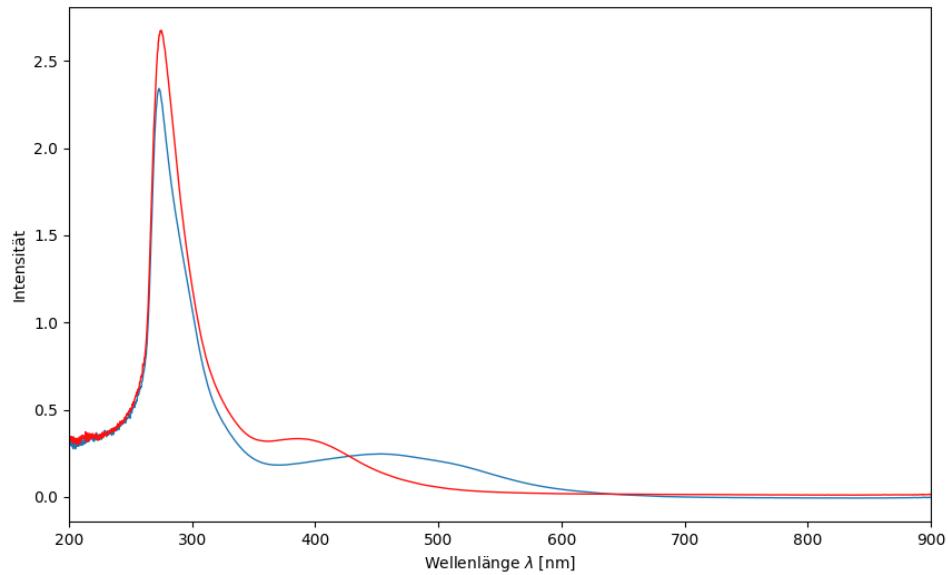


Abb. 5: Aufgenommene Phosphofluoreszenz-Spektren von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{N}_2\text{Tz})]$ (blau) und von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(4,5-\text{BCN}-3-(2\text{-pyrimidyl})-6\text{-methylpyridazin})]$ (rot).

3 Experimenteller Teil

3.1 Methoden und Geräte

Die Synthese von wurde nach dem Syntheseweg von Schnierle et al. durchgeführt. [4]. In einem 11 Drehalskolben wurde 2-Cyanopyrimidin (4,158 g; 39,8 mmol; 1 Äq) in Ethanol (150 ml) gelöst. Anschließend wurden Hydraziniumhydroxid (50 ml; 1,026 mol; 26 Äq), Acetonitril (130 ml; 2,365 mol; 60 Äq) und Schwefel (2,24 g; 70 mmol) zugegeben und die Lösung wurde bei 55 °C über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderterem Druck vollständig entfernt. Der entstandene Feststoff wurde anschließend in Phosphorsäure und Wasser (150 ml; 3:2) gelöst, langsam mit Natriumnitrit (26,21 g; 380 mmol; 9,55 Äq) versetzt und über Nacht gerührt. Danach wurde die Lösung mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung (300 ml) versetzt und mit Chloroform (3×300 ml) extrahiert. Nach der Extraktion wurde die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde anschließend unter verminderterem Druck entfernt. Der pinke Feststoff wurde danach über Säulenchromatographie auf Silica (Chloroform) aufgereinigt. Anschließend wurden die Fraktionen zusammengeführt und das Lösungsmittel wurde erneut unter verminderterem Druck entfernt, wodurch 3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (0,49 g; 2,82 mmol) als pinker Feststoff mit einer Ausbeute von 7,08% erhalten.

Danach wurde das Tetrazin (0,49 g; 2,82 mmol) in Chloroform (100 ml) gelöst und mit $[Re(MeCN)_2(CO)_3Cl]$ (0,517 g; 1,33 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt und durch Säulenchromatographie auf Silica (Chloroform) gereinigt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel erneut unter verminderterem Druck entfernt und $[Re(CO)_3Cl(N_2Tz)]$ (0,643 g) wurde als schwarz-roter Feststoff erhalten. Zum Schluss wurde der Komplex mit Bicyclononin versetzt, wobei die rotbraune Lösung gelblich und anschließend farblos wurde.

3.1.1 UV/Vis Spektroskopie

3.1.2 Fluoreszenzspektrometrie

Zur Untersuchung der Phosphoreszenz des Rhenium-Komplexes vor und nach der Klick-Reaktion mit BCN wurde ein Photolumineszenzspektrometer der Serie RF-6000 verwendet. Fluoreszenz bezeichnet die Emission von Licht nach Absorption eines Lichtquants, wohingegen Phosphoreszenz die Emission von Licht nach Übergang eines Elektrons zurück in den Grundzustand beschreibt, die länger andauert als die Fluoreszenz. Anders als im UV/Vis Spektrometer wurde im Winkel von

Vincent Kümmerle & Elvis Gnaglo

90° gemessen, um die Anregungsstrahlung der Lampe nicht mit zu messen. Zudem wurde ein Filter hinter die Lichtquelle eingebaut, um Streulicht herauszufiltern.

3.2 Synthesen

3.2.1 3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (N_2-Tz)

3.2.2 $[Re(CO)_3Cl(N_2Tz)]$

3.2.3 $[Re(CO)_3Cl(4,5-BCN-3-(2-pyrimidyl)-6-methylpyridazin)]$

4 Zusammenfassung

5 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".