

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
2 Ergebnisse	3
3 Diskussion	3
4 Experimenteller Teil	4
4.1 Methoden und Geräte	4
4.1.1 UV/Vis Spektroskopie	4
4.1.2 Fluoreszenzspektrometrie	4
4.2 Synthesen	4
4.2.1 3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (N_2 -Tz)	4
4.2.2 $[Re(CO)_3Cl(N_2Tz)]$	4
4.2.3 $[Re(CO)_3Cl(4,5-BCN-3-(2-pyrimidyl)-6-methylpyridazin)]$	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 $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{N}_2\text{Tz})]$ 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 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 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.

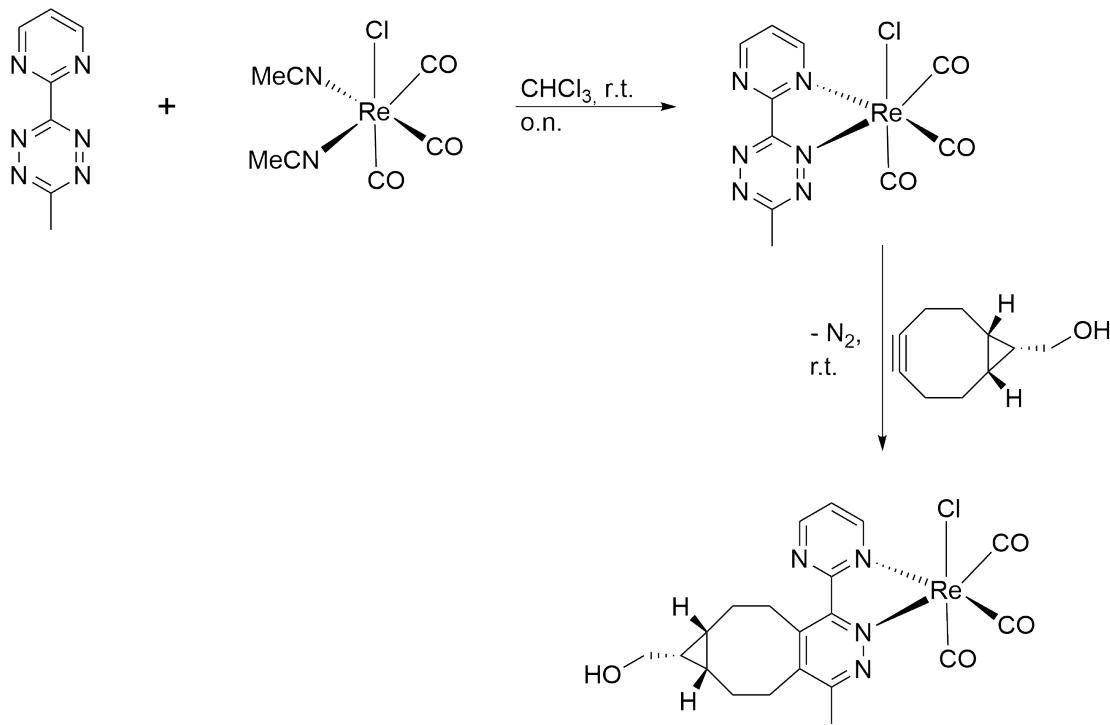


Abb. 2: Syntheseweg der Synthese von [Re(CO)₃Cl(4,5-BCN-3-(2-pyrimidyl)-6-methylpyridazin)] ausgehend von N₂-Tz und [Re(MeCN)₂(CO)₃Cl].^[5]

Vincent Kümmerle & Elvis Gnaglo

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

0.0 ppm: Polysiloxan Schliffbett 2.1 ppm: Acetonitril

3 Diskussion

4 Experimenteller Teil

4.1 Methoden und Geräte

4.1.1 UV/Vis Spektroskopie

4.1.2 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 90° gemessen, um die Anregungsstrahlung der Lampe nicht mit zu messen. Zudem wurde ein Filter hinter die Lichtquelle eingebaut, um Streulicht herauszufiltern.

4.2 Synthesen

4.2.1 3-Methyl-6-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (N_2 -Tz)

In einem 1l Dreihalskolben wurde

4.2.2 $[Re(CO)_3Cl(N_2Tz)]$

4.2.3 $[Re(CO)_3Cl(4,5-BCN-3-(2-pyrimidyl)-6-methylpyridazin)]$

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".