

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie

Faciale Rhenium(I)-NHC-carbonyl-Komplexe als potentielle Ausgangsverbindungen für Radiopharmaka

Oliver Hiltner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. F. E. Kühn

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. A. Herrmann
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger

Die Dissertation wurde am 06.02.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 12.03.2012 angenommen.

Meinen Eltern

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten akademischen Lehrer

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Wolfgang Anton Herrmann

für die mir bei der Arbeit gewährten Freiheit, sein großes Interesse am Fortgang der Arbeit, das Vertrauen und Wohlwollen das er mir entgegengebracht hat.

Mein Dank gilt weiterhin:

Herrn Prof. Dr. Fritz E. Kühn für die gute Betreuung und sein großes Interesse an meiner Arbeit, die er nach Kräften in ihrem Entstehen unterstützte.

Herrn Prof. Dr. Klaus Ruhland, der immer ein offnes Ohr hatte, wenn ich wissenschaftlichen Rat suchte und diese Arbeit mit vielen Ideen vorangbracht hat.

Herrn Prof. Dr. Peter Härter für die vielen guten Synthese-Tipps die ich von ihm erhalten habe.

Herrn Dr. Karl Öfele, der als Betreuer der „Carben-Gruppe“ durch seine große Erfahrung und Hilfsbereitschaft den anderen Mitgliedern und mir stets eine Hilfe war.

Frau Dr. Bettina Bechlars für die stets gute Betreuung und die vielen Korrekturarbeiten.

Herrn Dr. Markus Drees für die vielen quantenmechanischen Berechnungen.

Herrn Prof. Dr. Fritz R. Kreißl, Herrn Peter Richter, Herrn Tobias Kubo und Frau Rodica Dumitrescu für die gute Atmosphäre während der vielen Praktika in Weihenstephan.

Frau Georgetta Krutsch, Frau Rodica Dumitrescu, Herrn Thomas Tafelmeier und Frau Ulrike Ammari für die Durchführung unzähliger Analysen.

Herrn Dr. Eberhardt Herdtweck, für die Anfertigung und Auswertung etlicher Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. Dimitrios Mihalios für das in mich investierte Vertrauen bei den mir übertragenen Tätigkeiten.

Den Damen aus dem Sekretariat für ihre Unterstützung in administrativen Belangen und ihr stets freundliches und zuvorkommendes Wesen.

Herrn Dr. Daniel Canella für das Korrekturlesen dieser Arbeit und dafür, dass er sich in schwierigen Situtationen stets als wahrer Freund erweist.

Frau Dr. Evangline Tosh und Frau Dr. Claudia Straubinger für die Freundschaft, die über die gemeinsame Zeit am Lehrstuhl hinausgeht.

Meinen Laborkollegen Frau Dr. Alice Schlichtiger, Herrn Dr. Stefan Faul, Herrn Dr. Christof Rentzsch, Herrn Dr. Josef Mitterpleiniger, Frau Dr. Zhang Preße, Herrn Dr. Tobias Scherg, Herrn Matthias Köberl und last but not least Herrn Dr. Daniel Canella für die gute Atmosphäre im Labor 37413.

Den Mitgliedern des „Silicium-Instituts“ für das während den Kaffeepausen gewährte Asyl.

Den Mitgliedern des Lehrstuhls „Molekulare Katalyse“ für die gute Stimmung im Labor und bei Veranstaltungen außerhalb der Arbeit.

Meinen Praktikanten und Bachelor-Kandidaten Frau Sonja Ott, Frau Veronika Huber, Herrn Johannes Kreuzer, Herrn Josef Meier, Herrn Florian J. Boch und Herrn Lennard Brewitz für ihre tatkräftige Unterstützung.

Meinen Brüdern Markus und Sebastian, die immer wieder auf´s neue beweisen, dass man sich in allen Lebenslagen auf sie verlassen kann.

Meinen Eltern Hannelore und Ludwig Hiltner, die mich immer auf jede erdenkliche Weise unterstützt haben und dies noch immer tun. Ihre unerschütterliche Liebe zueinander, trotz größter Schicksalsschläge, ist für mich stets ein leuchtendes Beispiel und gibt mir Hoffnung für die Zukunft.

Allen nicht namentlich genannten Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Dankeschön.

„Wer kämpft kann verlieren. Wer nicht kämpft hat schon verloren.“

Bertolt Brecht

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
	Literatur.....	5
2	Die <i>fac</i> -[Re(CO) ₃] ⁺ -Baugruppe	9
	Literatur.....	14
3	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene.....	17
3.1	Geschichtliches und Eigenschaften.....	17
3.2	Literaturbekannte Rhenium-NHC-Komplexe	19
3.3	Literatur	23
4	Zielsetzung	25
5	Ergebnisse und Diskussion	27
5.1	Ligandsynthese	27
5.1.1	Einzähnige NHC-Liganden	27
5.1.2	Mehrzähnige NHC-Liganden.....	28
5.2	Darstellung und Charakterisierung von <i>fac</i> -Bromotricarbonylbis-NHC-rhenium(I)-Komplexen.....	31
5.2.1	<i>fac</i> -Bromotricarbonylbis(1,3-di-R-imidazolin-2-yliden)rhenium(I)-Komplexe	31
5.3	Vergleich der Komplexsysteme	99
5.4	Synthese von kationischen <i>fac</i> -(Acetonitril- κ -N)-tricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-Komplexen mit schwach koordinierenden Gegenionen.....	101
5.4.1	IR-Spektroskopie	102
5.4.2	NMR-Spektroskopie.....	103
5.4.3	Röntgenstrukturanalyse	108
5.5	Literatur	110
6	Zusammenfassung.....	113
6.1	Entwicklung einer Syntheseroute zur Darstellung von <i>fac</i> -Bromotricarbonylbis(NHC)rhenium(I)-Komplexen.....	113

6.2	Synthese kationischer <i>fac</i> -Tricarbonylbis(NHC)rhenium(I)-Komplexe.....	115
7	Ausblick.....	119
7.1	Literatur.....	119
8	Experimentalteil.....	121
8.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	121
8.2	Analysemethoden.....	122
8.3	Synthesen.....	124
8.4	Literatur.....	163
9	Anhang.....	165
9.1	Röntgenstrukturdaten.....	165
9.1.1	Literatur.....	175
9.2	Lebenslauf.....	176

Abkürzungen

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
Ad	Adamantyl-Rest
BTSA	Bis(trimethylsilyl)amid
Bu	Butyl-Rest
CI	chemische Ionisation
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl-Rest
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl-Rest
DMSO	Dimethylsulfoxid
Diglyme	Diethylenglykoldimethylether
EI	Elektronen-Ionisation
Et	Ethyl-Rest
äq.	Äquivalent
FAB	fast atom bombardemant
<i>fac</i>	facial
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl-Rest
IR	Infrarot
LDA	Lithiumdimethylamid
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
Me	Methyl-Rest
Mes	Mesityl-Rest
MS	Massenspektrometrie
MTO	Methyltrioxorhenium
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	magnetische Kernresonanz
Np	Neopentyl-Rest
PET	Positronen Emissions Tomographie
ppm	Teilchen pro Million
Pr	<i>n</i> -Propyl-Rest
s	Singulett
t	Triplett
<i>t</i> Bu	tertiärer Butyl-Rest
THF	Tetrahydrofuran

1 Einleitung

Nach einer Veröffentlichung des Bundesamts für Statistik sind Krebserkrankungen die vierthäufigste Todesursache in Deutschland.^[1a] Aufgrund des großen Anteils der betroffenen Bevölkerung konzentriert sich ein erheblicher Teil der medizinischen Forschung auf die Verbesserung und Entwicklung neuer Therapie- und Diagnoseformen. Ein Schlüsselement im Kampf gegen den Krebs stellt hierbei die anorganische Chemie dar, die durch die Synthese neuer Metallkomplexe eine zentrale Rolle bei der Neuentwicklung wirksamer Pharmazeutika spielt.^[1b-e]

Pharmazeutisch genutzte Metallkomplexe sind als wichtiger Bestandteil der Diagnostik und Krebstherapie aus dem klinischen Alltag nicht mehr wegzudenken. Berühmte Beispiele hierfür sind Gadolinium-Verbindungen als Kontrastmittel^[2,3] für bildgebende Verfahren oder das erfolgreich eingesetzte Zytostatikum Cisplatin.^[3,4] Um die Effektivität zu steigern und die Nebenwirkungen zu minimieren ist es wichtig, Komplexverbindungen so zu modifizieren, dass diese nach der Applikation in den Patienten selektiv das gewünschte Zielgewebe ansteuern. In vielen Fällen ist es für diagnostische und therapeutische Zwecke jedoch sinnvoll, wenn die Metallkomplexe als Zentralatom ein radioaktives Isotop enthalten. Forscher in der molekularen Nuklearmedizin versuchen daher, die Vorteile von Metallkomplexen mit der ionisierenden Strahlung geeigneter Radioisotope nutzbringend zu kombinieren. Bekannte Beispiele sind Radiopharmaka, basierend auf dem Gammastrahler Technetium-99m, die heutzutage routinemäßig als Diagnostika genutzt werden (Abbildung 1).^[5-9]

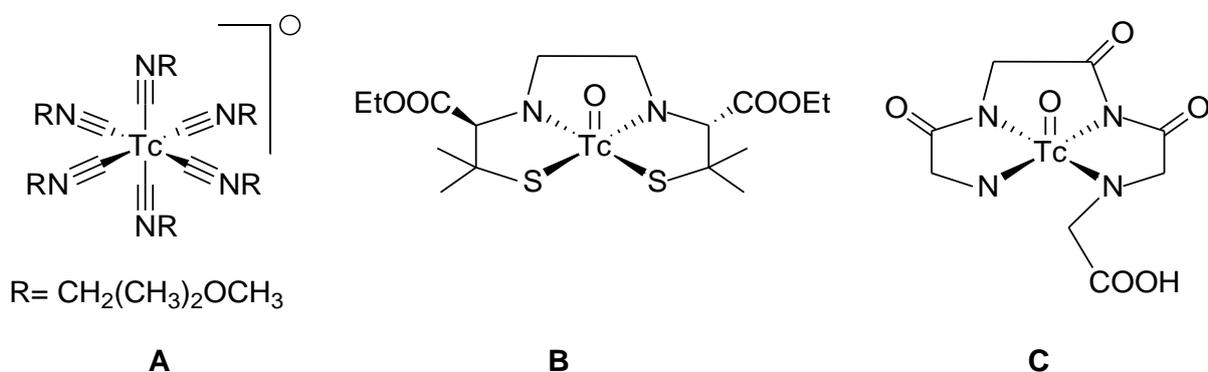


Abbildung 1. ^{99m}Tc -Radiopharmaka für die Diagnose verschiedener Zielorgane: **A** Cardiolite[®] (Herzmuskel), **B** Neurolite[®] (Gehirn), **C** TechneScan[®] (Niere).^[7-9]

Die in Abbildung 1 dargestellten Komplexe sind Beispiele für Medikamente, die durch geschickte Wahl verschiedener Liganden Komplexsysteme designt werden können, die ein spezielles Organ (Herzmuskel, Gehirn und Niere) gezielt anzusteuern vermögen.^[7] Manchmal ist es sogar möglich, Koordinationsverbindungen darzustellen, die die Struktureigenschaften von biofunktionellen Molekülen simulieren (Abbildung 2).^[7,8]

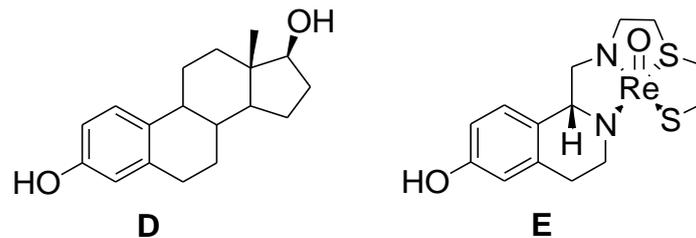


Abbildung 2. Simulation („Mimic“) der Östrogenstruktur (D) durch einen Rheniumkomplex (E).^[8]

Jedoch ist die einfache Variation von Liganden oft nicht ausreichend um die physiochemischen Charakteristika genügend zu beeinflussen, sondern der Metallkomplex muss *via* eines Linkers an ein biologisch aktives Molekül (z.B. Peptide^[8,10], Steroide^[11], Zucker^[12], Vitamine^[13] etc.) stabil gebunden werden.

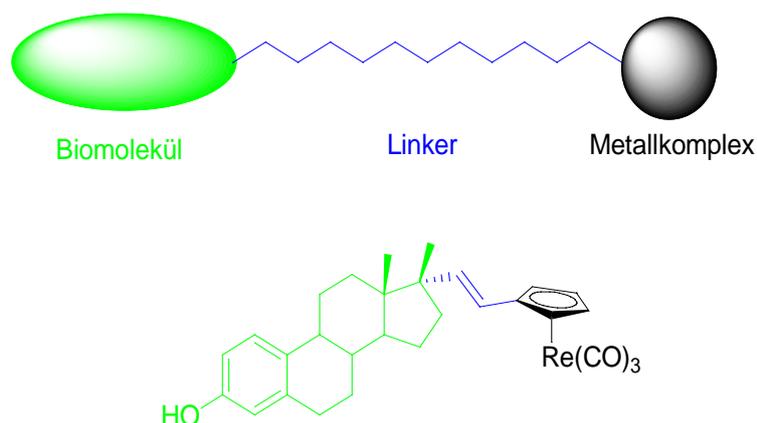


Abbildung 3. Oben: Allgemeines Schema zur Verbindung eines Biomoleküls mit einem Radionuklid. Unten: Ein radioaktives Rheniumisotop ist η^5 über einen Cp-Liganden an ein Steroid gebunden.^[11c,d]

Durch seine spezifische Metabolisierung dient das Biomolekül (Vektor) als „Vehikel“ für das radioaktive Nuklid und gewährleistet somit den Transport an die anvisierte Stelle im menschlichen Organismus.^[7,8] Die Bindung vom Linker zum Biomolekül

erfolgt über funktionelle Gruppen wie Amin- oder Carbonsäurefunktionen, die z.B. durch eine Peptidbindung eine feste Verankerung gewährleisten, damit ein stabiles Biokonjugat entsteht (Abbildung 3).^[8,13]

Einen wichtigen Forschungszweig auf diesem Gebiet stellt die Radioimmuntherapie dar.^[15] Als Biomoleküle kommen sogenannte monoclonale Antikörper zum Einsatz, die spezifisch auf den Antigenen von Tumorzellmembranen andocken können. Es wird dadurch möglich, das Radionuklid in die unmittelbare Peripherie der erkrankten Zellen zu bringen.^[15] Je nach eingesetztem Radionuklid kann diese Methode sowohl zu therapeutischen (Abtötung des kranken Gewebes durch ionisierende Strahlung)^[15] als auch diagnostischen Zwecken (Detektion von ionisierender Strahlung)^[7,8,16] genutzt werden.

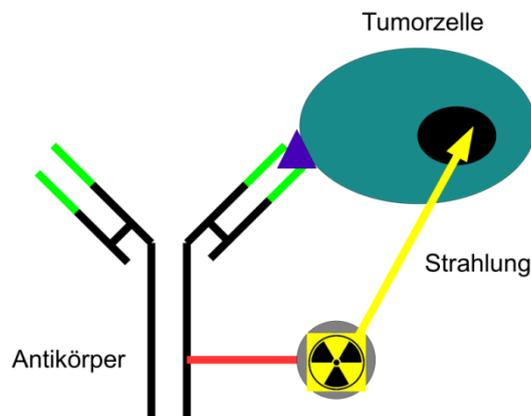


Abbildung 4. Schematische Darstellung eines Antikörper-Radionuklid-Biokonjugats, welches an das spezifische Antigen einer Tumorzelle andockt.^[15]

Bei den bisherigen Ausführungen wurde noch nicht näher auf die notwendigen Charakteristika der radioaktiven Isotope eingegangen, die diese für die Verwendung in der Radiopharmazie qualifizieren. Wichtige Kriterien sind:

- Halbwertszeit
- Zerfallsprodukte
- Art und Energie der emittierten Strahlung
- chemische Eigenschaften

Die Halbwertszeit der verwendeten Radioisotope sollte auf wenige Stunden oder Tage beschränkt sein und die Kernumwandlung sollte zu stabilen Zerfallsprodukten führen, da es unverantwortlich wäre, Patienten langlebige Isotope zu verabreichen. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Art der Strahlung und die damit verbundene

freiwerdende Energie, die auf das Gewebe wirkt.^[17] Hierbei ist anzumerken, dass der lineare Energietransfer (LET) bei geladenen Partikeln wesentlich höher ist, als bei elektromagnetischer Strahlung.^[15] Das heißt, dass in den beschriebenen Anwendungen γ -Strahler eher in der Diagnostik und β^- -Emitter eher zu therapeutischen Zwecken eingesetzt werden.^[17]

Zwei adäquate Radionuklide, die die nötigen physiochemischen Eigenschaften aufweisen, finden sich in den Isotopen Rhenium-186/188.^[7,8,18] Neben einer hochenergetischen therapeutisch relevanten β^- -Komponente emittieren diese beiden Nuklide zusätzlich eine für diagnostische Anwendungen nutzbare Gammastrahlung.^[18] Ein Vorteil gegenüber dem d⁷-gruppenhomologen Technetium ist das Vorhandensein von nicht radioaktiven Isotopen, was die chemische Erforschung neuer Komplexverbindungen erleichtert, da es nicht notwendig ist, unter Strahlenschutzbedingungen zu arbeiten. ^{186/188}Re-HEDP-Komplexe zur palliativen Behandlung von Knochenkrebsmetastasen^[19] befinden sich derzeit in der klinischen Erforschung, während ¹⁸⁶Re-Sulfide bereits erfolgreich in der Radiosynoviorthese^[20] eingesetzt werden.

Tabelle 1. Für die Nuklearmedizin nutzbare Radiaktive Rheniumisotope.^[6-8,18]

Nuklid	Strahlungsart	Halbwertszeit	Generierung
Rhenium-186	β^-, γ	3,8 d	¹⁸⁵ Re + ¹⁸⁶ Re
Rhenium-188	β^-, γ	17 h	¹⁸⁸ W/ ¹⁸⁸ Re - Generator

Rhenium-186 wird im Reaktor durch Neutroneneinfang^[18] erzeugt, während Rhenium-188 durch den β^- -Zerfall von Wolfram-188^[18,21,22] entsteht. Der Wolfram-Mutterkern liegt dabei immobilisiert auf einer mit Aluminiumoxid gepackten Generatorsäule vor, wobei Rhenium-188 mittels isotonischer Kochsalzlösung als Natriumperrhenat eluiert werden kann.^[22]

Da es sich bei Perrhenaten jedoch um chemisch wenig aktive Verbindungen handelt, werden diese in der Regel in andere reaktivere Metallvorstufen überführt. Eine in der Forschung mit am häufigsten eingesetzten Vorstufen stellen Komplexe der Zusammensetzung *fac*-[Re(CO)₃X₃]²⁻ dar.^[6-8] In den letzten beiden Jahrzehnten leistete *Alberto* Pionierarbeiten auf diesem Forschungsgebiet, indem er als einer der

ersten einen Rheniumtricarbonyl-Baustein ($fac-[Re(CO)_3]^+$) als chemische Grundeinheit für Radiopharmaka einführte.^[6-8] Seither beschäftigen sich zahlreiche Arbeitsgruppen weltweit mit der Entwicklung neuer Komplexverbindungen, um das $fac-[Re(CO)_3]^+$ -Fragment maßgeschneidert für radiopharmazeutische Anwendungen zu modifizieren.^[6-8,23] Weitere Fortschritte und Erfolge auf dem Gebiet der Radiopharmazie sind jedoch nur realisierbar, wenn es gelingt die interdisziplinäre Zusammenarbeit von Chemikern, Medizinern und Physikern weiter voranzutreiben.

Literatur

- [1] a) www.destatis.de; b) G. Hartinger, B. K. Keppler, *Dalton Trans.* **2008**, 183-194; c) G. Gasser, I. Ott, N. Nolte, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3-25; d) S. K. Bharti, S. K. Singh, *Int. J. PharmTech. Res.* **2009**, 11406-1420; e) P. J. Sadler, Z. Guo, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 863-871.
- [2] a) S. Aime et al., *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 19; b) W.-H. Li et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1413; c) M. P. Lowe, *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 551.
- [3] E. Riedel, C. Janiak, T.M. Klapötke, H.-J. Meyer, "Moderne Anorganische Chemie", *Walter de Gruyter Verlag* **2007**, 3. Auflage.
- [4] a) B. Rosenberg, L. Vancamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature* **1969**, *222*, 385-386; b) S. E. Sherman, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1153-1181; c) J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 181-192; d) S. J. Lippard, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 731-742; e) P. M. Takahara, A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, *Nature* **1995**, *377*, 649-652; f) H. Huang, L. Zhu, G. P. Drobny, P. B. Hopkins, *Science* **1995**, *270* (5243), 1842-1845; g) C. W. Schwieter, J. P. McCue, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 67-89; h) R. A. Alderden, M. D. Hall, T. W. Hambley, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 728-734.
- [5] W. A. Volkert, T. J. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2269-2292.
- [6] R. Alberto, R. Schibli, R. Waibel, U. Abram, A. P. Schubiger, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 901-919.
- [7] R. Alberto, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *252*, 1-44.
- [8] M. Bartholoma, J. Valliant, K. P. Maresca, J. Babich, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **2009**, 493-512.
- [9] J. R. Dilworth, S. J. Parrott, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 43-55.

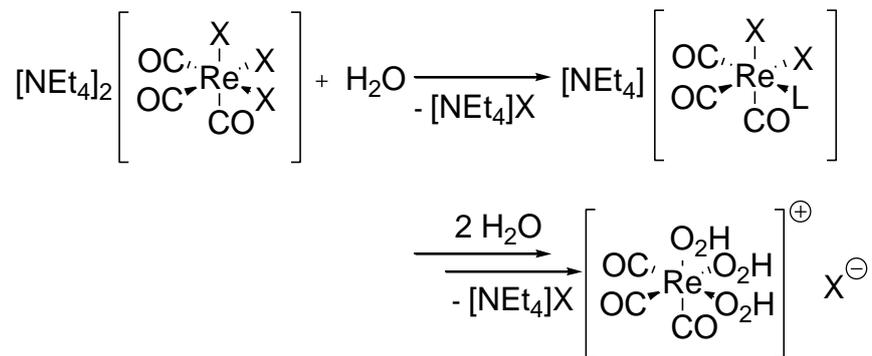
- [10] S. Alves, A. Paulo, J. D. G. Correia, L. Gano, C. J. Smith, T. J. Hoffman, I. Santos, *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 438-449.
- [11] a) F. Le Bideau, M. Salmain, S. Top, G. Jaouen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7* (11), 2289-2294; b) F. Minutolo, J. A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13264-13265, c) F. Le Bideau, A. Pérez-Luna, J. Marrot, M.-N. Rager, E. Stéphan, S. Top, G. Jaouen, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3939-3944; d) F. LeBideau, G. Jaouen et. al, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *668*, 140-144.
- [12] a) R. Schibli, C. Dumas, J. Petrig, L. Spadola, L. Scapozza, E. Garcia-Garayoa, P. A. Schubiger, *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 105-112; b) S. R. Bayly, C. L. Fisher, T. Storr, M. J. Adam, C. Orvig, *Bioconjugate Chem.* **2004**, *15*, 923-926; c) C. Dumas, J. Petrig, L. Frei, B. Spingler, R. Schibli, *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 421-428.
- [13] a) C. Müller, C. Dumas, U. Hoffmann, P. A. Schubiger, R. Schibli, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4712-4721; b) S. Kunze, F. Zobi, P. Kurz, B. Spingler, R. Alberto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5025-5029.
- [14] D. Rosita, M. A. DeWit, L. G. Luyt, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 2196-2203.
- [15] a) C. Hübner, *Chem. Unserer Zeit* **2004**, *38*, 286-288; b) D. E. Milenic, E. D. Brady, M. W. Brechbiel, *Nature* **2004**, *3*, 488-498; c) D. M. Goldenberg, *J. Nucl. Med.* **2002**, *43* (5), 693-713.
- [16] M. V. Pimm, S Rajput, M. Frier, S. J. Gribben, *Eur. J. Nucl. Med.* **1991**, *18*, 973-976.
- [17] E. García-Garayoa, P. Bläuenstein, Al. Blanc, V. Maes, D. Tourwé, P. A. Schubiger, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* **2009**, *36*, 37-47.
- [18] U. O. Häfeli, W. K. Roberts, G. J. Pauer, S.-K. Kraeft, R. M. Macklis, *Applied Radiation and Isotopes* **2001**, *54*, 869-879.
- [19] a) G. Schoenreich, H. Palmedo, C. Dierke-dziezon, S. C. Mutter, H. J. Biersack, *Scandinavian Journal of Urology and Nephrology* **1997**, *31*, 445-448; b) K. Liepe, R. Hliscs, J. Kropp, T. Grüning, R. Runge, R. Koch, F. F. Knapp, Jr. W.-G. Franke, *Cancer Biotherapy & Radiopharmaceuticals* **2000**, *15*, 261-265.
- [20] S. Gratz, D. Göbel, T. M. Behr, *Dtsch. Med. Wochenschr.* **2002**, *127*, 1704-1707.
- [21] A. Boschi, C. Bolzati, L. Ucelli, A. Duatti, *Nuclear Medicine & Biology* **2003**, *30*, 381-387.

[22] N. Lepareur, E. Garin, N. Noiret, J. Y. Herry, *J. Labl. Compd. Radiopharm.* **2004**, 47, 857-867.

[23] I. Santos, A. Paulo, J. D. G. Correia, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 252, 45-84.

2 Die fac - $[Re(CO)_3]^+$ -Baugruppe

Rhenium ist das schwerste Element der Gruppe 7 und kann in den formalen Oxidationsstufen von -1 bis +7 auftreten. In der fac - $[Re(CO)_3]^+$ -Baugruppe weist das Rhenium eine d^6 Elektronenkonfiguration auf und stellt somit ein weiches elektronenreiches Metallzentrum dar, das durch die starken π -Akzeptoreigenschaften der drei Carbonylliganden stabilisiert wird.^[1-3] Das Fragment besitzt drei freie Koordinationsstellen und bildet in der Regel geschlossenschalige 18-Elektronen-Komplexe mit oktaedrischer Konfiguration. Durch das hohe energetische Niveau des LUMOs werden Ligandaustauschreaktionen nach einem I_d -Mechanismus begünstigt,^[1,2,4] wobei die drei Carbonylliganden im Normalfall fest gebunden bleiben. Der starke *trans*-Effekt der von den facial angeordneten Carbonylliganden auf die Halogenoliganden in der Ausgangsverbindung $[NEt_4]_2[Re(CO)_3X_3]$ ($X = Cl, Br$) wirkt, sorgt dafür dass diese leicht durch koordinierende Lösemittelmoleküle substituiert werden können.^[1-3] In Wasser führt dies zur Bildung eines Triaqua-Komplexes, in dem die $[Re(CO)_3]^+$ -Baugruppe als „solvatisiertes Kation“ vorliegt (Schema 1).^[1-4]

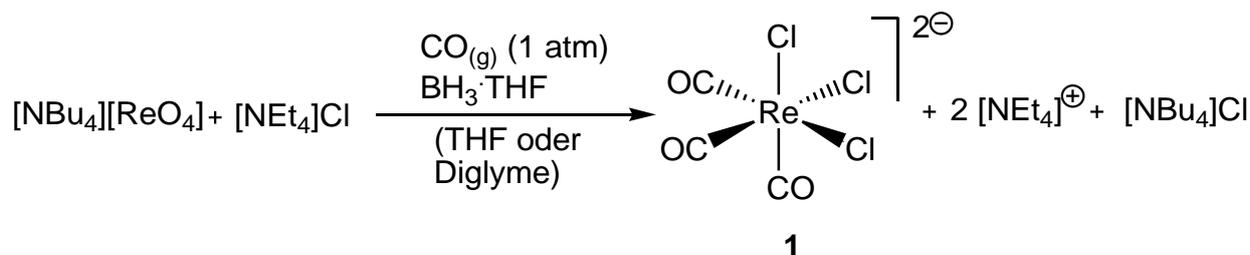


Schema 1. Sukzessiver Austausch der Halogenoliganden gegen Wassermoleküle. Als Endprodukt entsteht ein „solvatisiertes Kation“.^[1-4]

Diese Austauschreaktion stellt die Grundlage für die vielseitige Verwendbarkeit der Metallvorstufe dar, da mit ihr eine große Bandbreite an verschiedenen Koordinationsverbindungen synthetisiert werden können.^[1,2,5]

Wie bereits erwähnt, stehen sowohl Technetium als auch die radioaktiven Isotope ^{186}Re und ^{188}Re meist nur als stabile Perrhenate bzw. Perrhenate^[1,2,6] zur Verfügung. Im klinischen Alltag ist es jedoch nicht möglich, aufwendige Carbonylierungs- und Reduktionsreaktionen durchzuführen, um die Vorstufe $[NEt_4]_2[Re(CO)_3X_3]$ ($X = Cl, Br$) zu erhalten. Desweiteren verbieten

Sicherheitsvorschriften beim Umgang mit radioaktiven Stoffen den Einsatz von Autoklaven zur Durchführung von Hochdrucksyntheseverfahren.^[1] Um diesen Umständen gerecht zu werden entwickelten *Alberto et al.* eine Niederdrucksynthese,^[1-3,7] die die Carbonylierung und Reduktion bei Normaldruck ermöglicht.



Schema 2. Simultane Reduktion und Carbonylierung von Perrhenat mit BH_3 und CO (1 atm).^[1-3,7]

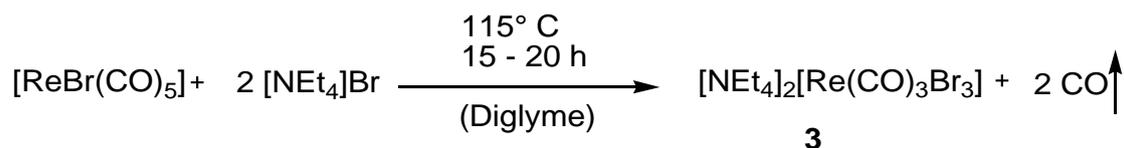
Zur Darstellung von $[\text{NEt}_4]_2[\text{fac-Cl}_3\text{Re}(\text{CO})_3]$ **1** wird das erhaltene $[\text{NBu}_4][\text{ReO}_4]$ mit CO (1 bar) und einem $\text{BH}_3\text{-THF}$.^[7] bzw. $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ -Addukt,^[8] das als Reduktionsmittel dient, umgesetzt. Basierend auf dieser Reaktion wurden für Pertechenetate bereits spezielle „Kit“-Systeme für den klinischen Einsatz entwickelt.^[9] Dadurch wird es möglich, dass in einer in Kochsalzlösung ablaufenden Eintopfsynthese durch die alleinige Zugabe von $\text{K}_2\text{H}_3\text{BCO}_3$ ^[9] eine simultane Reduktions-Carbonylierungs-Reaktion abläuft.

Eine weitere Methode zur Herstellung ist eine oxidative Spaltung von Dekacarbonyldirhenium(0) durch elementares Brom (Schema 3).^[10]



Schema 3. Oxidative Spaltung und Bromierung von Dirheniumdekacarbonyl durch elementares Brom.^[10]

Das entstehende $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ **2** wird in einer weiteren Reaktion durch Erhitzen zur gewünschten facialen Tribromotricarbonylrhenium(I)-Verbindung umgesetzt.^[11]



Schema 4. Temperaturinduzierte Reaktion von Bromopentacarbonyl zu **3**.^[3,11]

Die als gasförmiges Kohlenmonoxid austretenden Carbonylliganden werden durch Bromoliganden substituiert, die durch die Zugabe von $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ zur Verfügung stehen (Schema 4). Die ursprüngliche Reaktionsvorschrift von *Abel et al.*^[11] wurde 1994 von *Alberto et al.*^[3] modifiziert. Dieser Syntheseweg eignet sich sehr gut für die Herstellung größerer Mengen *fac*- $[\text{NEt}_4]_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ **3** für Forschungsarbeiten mit nicht strahlenden Isotopen und stellt somit die in dieser Doktorarbeit bevorzugte Darstellungsmethode dar.

Das *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ -Fragment ist die Schlüsseleinheit für ein großes Spektrum an potentiellen Pharmaka^[1,2,5,12], wobei hier nicht nur die radioaktiven Rheniumisotope (z.B. Lumineszenz-Marker^[13]) zum Einsatz kommen. Die grundsätzliche Gemeinsamkeit bei all diesen Verbindungen ist es, den Baustein so zu stabilisieren und modifizieren, dass er an einem bestimmten Zielort im menschlichen Organismus seine Wirkung entfalten kann. Dies kann, wie bereits eingangs erwähnt, auf mehrere Weisen erfolgen. Eine Möglichkeit ist es die Liganden so gezielt auszuwählen, um einen Komplex zu erhalten, der ohne weitere Veränderung eingesetzt werden kann.^[1,5] In vielen Fällen reicht die Variation der Liganden für diesen Zweck nicht aus und es muss ein stabiler Komplex synthetisiert werden, der über einen Linker an ein biofunktionelles Molekül (Peptide^[12,14], Steroide^[15], Zucker^[16], Vitamine^[17] etc.) verankert wird (Abbildung 5).

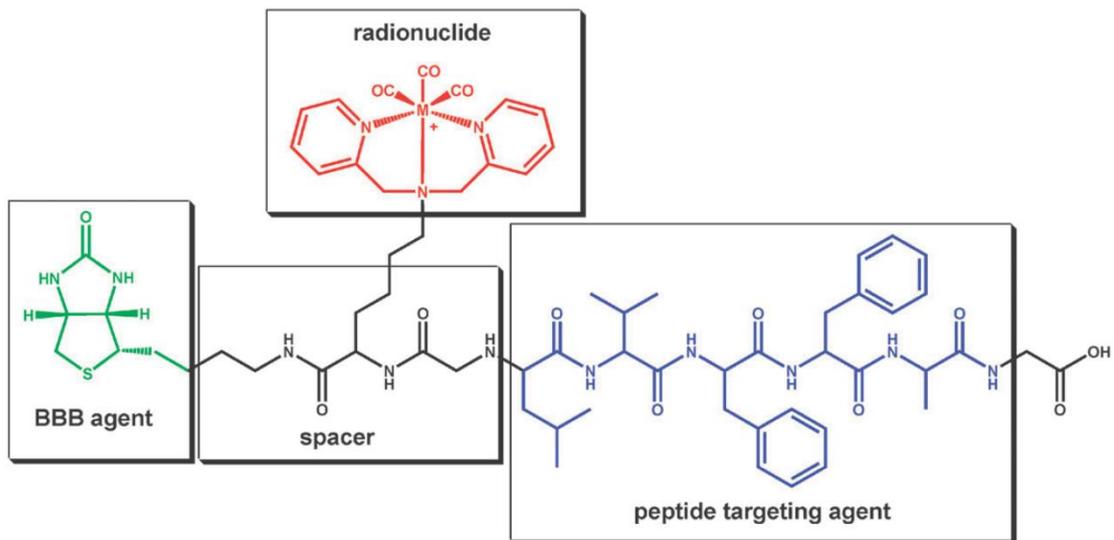
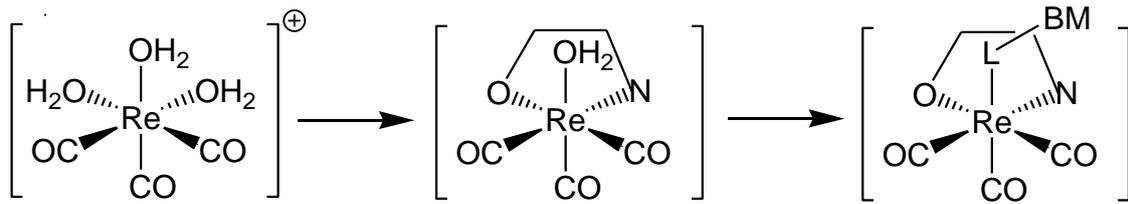
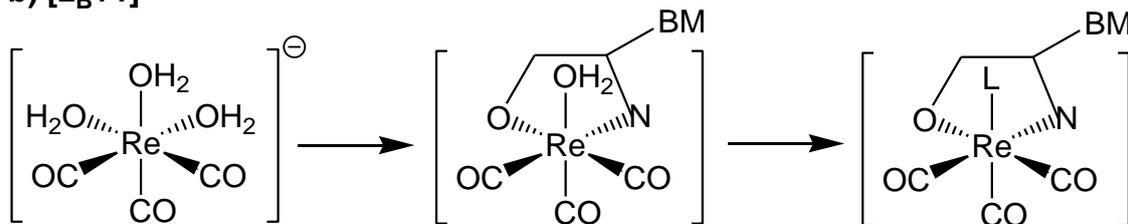


Abbildung 5. Allgemeine Struktur eines „Amyloid-Plaque Imaging Agent“ mit einer „Target“-Sequenz und Biotin. Der Metallkomplex (rot) ist mit dem biofunktionellen Molekül verlinkt. $K(N^{\epsilon}\text{Biotin})\text{-Re}(\text{CO})_3\text{-SAAC-LVFFAG}$.^[12]

Ein interessanter Ansatz zum *Labeling* mit Biomolekülen stellt das von *Pietzsch et al.* entwickelte [3+1] „Mixed-Ligand“-Konzept^[18] dar, welches zugeschnitten auf die *fac*- $[\text{Tc}/\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ -Baugruppe von *Alberto et al.* auf eine $[2_B+1]$ bzw. ein $[2+1_B]$ -Methode^[1] erweitert wurde. Dabei können die drei freien Koordinationsstellen am Metallzentrum durch einen zwei- und einen einzähnigen Liganden besetzt werden, wobei der Zusatz „B“ bedeutet, dass an diesem Liganden das biofunktionelle Molekül verankert ist. Von besonderem pharmazeutischem Interesse sind wässrige Reaktionsmedien, in denen die schwach koordinierten Aqualiganden gegen entsprechende Liganden ausgetauscht werden können (Schema 5).^[1,2]

a) [2+1_B]**b) [2_B+1]**

Schema 5. Schematische Darstellung des [2_B+1] bzw. [2+1_B]-Konzeptes.^[1]

Beim [2+1_B]-Konzept wird ein einzähniger Ligand verwendet, der im Rückgrat mit einem Biomolekül (BM) verlinkt ist. Die anderen beiden Koordinationsstellen können durch einen zweizähnigen Liganden (vorrangig dianionisch) besetzt werden, durch den eine Beeinflussung der physiochemischen Eigenschaften des Gesamtkomplexes möglich ist.^[1] Ebenso kann die Optimierung der physikalischen und chemischen Charakteristika durch den einzähnigen Liganden erfolgen, was in der [2_B+1]-Methode realisiert wird. Diese Methode kann vor allem bei der Verwendung von Peptiden genutzt werden, die über eine Festphasensynthese erzeugt werden.^[1]

Eine weitere Anwendung einer [2+1]-Strategie ist das sogenannte „*Mimicking*“, also die Struktursimulation von organischen Molekülen (Abbildung 6).^[1,12] Die so designten Komplexe haben das Potential, als Baustein in bestimmte Biomoleküle integriert zu werden. Ein Beispiel hierfür ist die Simulation eines Guanosinmoleküls, welches ein wichtiger Bestandteil von vielen Enzymen ist.^[1]

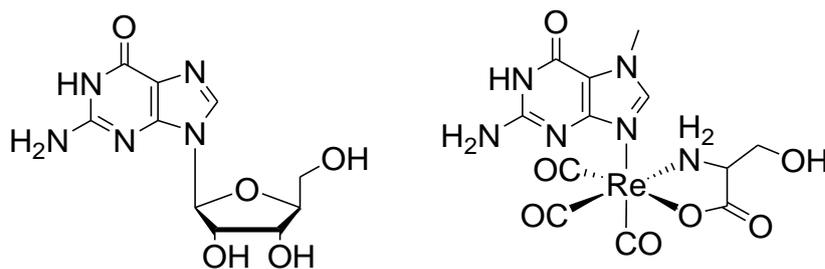


Abbildung 6. „Mimicking“ der Struktur von Guanosin (links) durch einen Rheniumkomplex (rechts).^[1]

Dieser kurze Überblick über die $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{]}^+$ -Baugruppe zeigt auf, dass dem Komplexdesign in potentiellen (Radio)pharmaka eine tragende Rolle zukommt. Betrachtet man die bisher verwendeten Ligandsysteme^[1,2,5,12] in diesem Forschungsgebiet, wird schnell ersichtlich, dass hauptsächlich „klassische“ Heteroatomliganden eingesetzt werden. Für eine Verbesserung und Neuentwicklung ist jedoch eine große Bandbreite an verschiedensten Ligandsystemen unabdingbar, um Koordinationsverbindungen mit den benötigten Charakteristika darzustellen. Eine bisher kaum beachtete, aber dennoch interessante Alternative stellen in diesem Zusammenhang *N*-heterocyclische Carbene dar, die in dieser Doktorarbeit unter Verwendung von **3** als Metallvorstufe genauer untersucht werden.

Literatur

- [1] R. Alberto, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 252, 1-44.
- [2] R. Alberto, R. Schibli, R. Waibel, U. Abram, A. P. Schubiger, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 901-919.
- [3] R. Alberto, A. Egli, U. Abram, K. Hegetschweiler, P. A. Schubiger, *Dalton Trans.* **1994**, 2815-2820.
- [4] P. V. Grundler, B. Salignac, S. Cayemittes, R. Alberto, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (3), 865-873.
- [5] I. Santos, A. Paulo, J. D. G. Correia, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 252, 45-84.

- [6] S. K. Spear, S. T. Griffin, J. G. Huddleston, R. D. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3173-3180.
- [7] a) R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, P. A. Schubiger, W. A. Herrmann, G. Artus, U. Abram, T. A. Kaden, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 119-127; b) R. Alberto, R. Schibli, P. A. Schubiger, U. Abram, T. A. Kaden, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1079-1089.
- [8] R. Schibli, R. Schwarzbach, R. Alberto, K. Ortner, H. Schmalte, C. Dumas, A. Egli, P. A. Schubiger, *Bioconjugate Chem.* **2002**, *13* (4), 750-756.
- [9] a) Roger Alberto, K. Ortner, N. Wheatley, R. Schibli, A. P. Schubiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3135-3136; b) Piper et. al., *Patent* **2002**, US 6359119; c) Dyszlewski et al., *Patent* **2005**, US 6926883; d) R. Alberto et al., *Patent Pub.* **2006**, US2006/0030722 A1.
- [10] a) S. P. Schmidt, W. C. Trogler, F. Basolo, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 160-165; b) F. E. Kühn, C. C. Ramao, W. A. Herrmann, *Science of Synthesis* **2002**, *2*, 111.
- [11] E. W. Abel, I. S. Butler, M. C. Ganorkar, C. R. Jenkins, M. H. Stiddard, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 25.
- [12] M. Bartholoma, J. Valliant, K. P. Maresca, J. Babich, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **2009**, 493-512.
- [13] A. J. Amoroso, R. J. Arthur, M. P. Coogan, J. B. Court, V. Fernández-Moreira, A. J. Hayes, D. Lloyd, C. Millet, S. J. A. Pop, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1097-1102.
- [14] S. Alves, A. Paulo, J. D. G. Correia, L. Gano, C. J. Smith, T. J. Hoffman, I. Santos, *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 438-449.
- [15] a) F. Le Bideau, M. Salmain, S. Top, G. Jaouen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7* (11), 2289-2294; b) F. Minutolo, J. A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13264-13265, c) F. Le Bideau, A. Pérez-Luna, J. Marrot, M.-N. Rager, E. Stéphan, S. Top, G. Jaouen, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3939-3944.
- [16] a) R. Schibli, C. Dumas, J. Petrig, L. Spadola, L. Scapozza, E. Garcia-Garayoa, P. A. Schubiger, *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 105-112; b) S. R. Bayly, C. L. Fisher, T. Storr, M. J. Adam, C. Orvig, *Bioconjugate Chem.* **2004**, *15*, 923-926; c) C. Dumas, J. Petrig, L. Frei, B. Spingler, R. Schibli, *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 421-428.

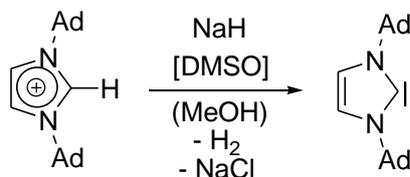
[17] a) C. Müller, C. Dumas, U. Hoffmann, P. A. Schubiger, R. Schibli, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4712-4721; b) S. Kunze, F. Zobi, P. Kurz, B. Spingler, R. Alberto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5025-5029.

[18] H. J. Pietzsch, H. Spies, S. Hoffmann, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 165, 163.

3 N-Heterocyclische Carbene

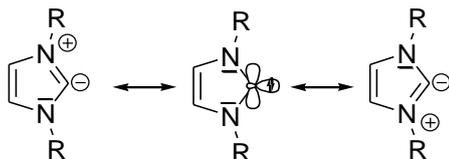
3.1 Geschichtliches und Eigenschaften

In den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde eine neue Substanzklasse entdeckt, die N-heterocyclischen Carbene, die unabhängig von *Öfele* und *Wanzlick* als Chrom- bzw. Quecksilberkomplexe dargestellt werden konnten.^[1-3] Bei beiden Wissenschaftlern führte die gleiche Synthesestrategie, die Deprotonierung eines 1,3-Di-R-imidazoliumsalzes durch einen basischen Ligand der Metallvorstufe, zum Erfolg.^[2,3,4] Für mehr als zwei Dekaden verschwanden die NHC-Metallkomplexe aus dem Fokus der metallorganischen Forschung, bis es 1991 *Arduengo* gelang, durch die Deprotonierung von 1,3-Bis(adamantyl)imidazoliumchlorid das erste freie N-heterocyclische Carben in Substanz zu isolieren (Schema 6).^[4-9]



Schema 6. Darstellung des ersten freien N-heterocyclischen Carbens nach *Arduengo*.^[4-9]

Dieser Meilenstein der metallorganischen Chemie eröffnete eine immense Bandbreite an synthetischen Möglichkeiten und entfachte das wissenschaftliche Interesse an dieser Substanzklasse aufs Neue. Die vergleichsweise hohe Stabilität des isolierten 1,3-Bisadamantylimidazolin-2-ylidens lässt sich zum einen auf die sterische Abschirmung durch die sperrigen Adamantylsubstituenten und zum anderen auf die elektronischen Verhältnisse zurückführen. Eine thermodynamische Stabilisierung wird sowohl durch die stark elektronegativen Stickstoffe, und den damit verbundenen –I-Effekt, als auch durch die π -Wechselwirkung des freien p-Orbitals am Kohlenstoff mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffe, erreicht.^[4-9]



Schema 7. Resonanzstrukturen in freien 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidenen.^[9]

Die in Schema 7 gezeigte mittlere Resonanzstruktur beschreibt einen Singulett-Zustand und ist ein starkes Indiz für den σ -Charakter der in einer späteren Metall-Kohlenstoff-Bindung eines gebundenen 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden Liganden.^[9] Aufgrund ihrer elektronischen Struktur sind *N*-heterocyclische Carbene zwei Elektronen σ -Donor-Liganden die nur sehr schwache π -Akzeptoreigenschaften aufweisen und somit den Trialkylphosphanen ähnlich sind, jedoch stärkere donierende Charakteristika besitzen.^[4,6-9] Weitere Unterschiede liegen in der stabileren Bindung zum Metall und dem größeren räumlichen Anspruch der Liganden in der Koordinationssphäre.^[4,6-9]



Abbildung 7. Illustration des durch die jeweiligen Liganden eingenommen Volumens in der Koordinationssphäre. Links: *Tolman-Kegel* für Phosphane; rechts: „Fence“- bzw. „Fan“-Form der 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidene.^[9-11]

Die Geometrie in Phosphanen kann durch den *Tolman-Kegel*^[9,10] beschrieben werden (Abbildung 7). Durch die Flexibilität der Bindungen können die Substituenten am Phosphor bis zu einem gewissen Maß zusammengeschoben werden und zeigen somit vom Metallzentrum weg. Im 1,3-Di-R-imidazolin-2-yliden Liganden hingegen zeigen, begründet durch den starren Ring, die Reste zum Metall hin. Der Raumbedarf kann sich zusätzlich durch eine Rotation um die Carben-Metall-Bindungsachse - die ebenso die elektronischen Eigenschaften mit beeinflusst - sowie durch sperrige Substituenten an den Stickstoffatomen weiter erhöhen.^[9-11]

Die starke Kohlenstoff-Metall-Bindung und der ausgeprägte σ -Donor-Charakter der *N*-heterocyclischen Carbene prädestiniert diese Substanzklasse geradezu zum Einsatz in vielen metallorganischen Katalysatoren, in denen sie vorrangig als Zuschauerliganden agieren.^[4,6-9,12-15] Aber nicht nur katalytische Anwendungen fordern, sei es für dirigierende oder elektronische Effekte, stabil gebundene Liganden. Ebenso ist es für die Eigenschaften von pharmazeutisch genutzten Komplexen unabdingbar, dass diese eine gewisse Stabilität aufweisen, um im menschlichen Körper zielgerecht zum Einsatz zu kommen.

Die wichtigsten Syntheserouten zur Darstellung von NHC-Metallkomplexen sind zum einen diverse Deprotonierungsreaktionen der entsprechenden 1,3-Di-R-imidazoliumsalze und zum anderen der Einsatz von Carbentransferreagenzien.^[4,6-9,12-15]

1. Deprotonierung durch externe Base (*in situ* oder isoliert)
2. Deprotonierung durch basische Metallvorstufen bzw. basischen Ligand
3. Deprotonierung durch basische Anionen der Metallvorstufe
4. Transmetallierung (z.B. Silbercarbene)
5. Übertragung durch Eliminierung kleiner Moleküle aus einer neutralen Ligandvorstufe

Die große Bandbreite an Synthesewegen eröffnet die Möglichkeit, ausgehend von verschiedenen Metallvorstufen, für fast jedes Übergangsmetall maßgeschneiderte NHC-Komplexe herzustellen, um diese z.B. in der Katalyse einzusetzen.^[4,6-9,12-15]

3.2 Literaturbekannte Rhenium-NHC-Komplexe

Aufgrund der interessanten Eigenschaften und des großen katalytischen Potentials wurden in den vergangenen 20 Jahren für die meisten Übergangsmetalle eine Vielzahl an NHC-Metallkomplexe synthetisiert.^[4,6-9,12-15] Umso erstaunlicher ist es, dass es nur eine geringe Anzahl an literaturbekannten Rhenium-NHC-Komplexen gibt, in denen das Zentralmetallatom nur in den formalen Oxidationsstufen +I, +V und +VII auftritt. Die hochvalenten Vertreter dieser Komplexklasse beinhalten neben Carbenen auch einen Methyl- sowie drei Oxoliganden. Diese Koordinationsverbindungen leiten sich vom Methyltrioxorhenium (MTO) ab und stellen somit Trioxo-Derivate desselben dar, in denen die Methylgruppe durch NHC-Liganden substituiert oder ergänzt wird.^[16,17]

Die Rhenium-NHC-Komplexe der formalen Oxidationsstufe +V sind zumeist luftstabile Verbindungen, an die neben den Carbenen, Nitrido-, Oxo und Halogeno-Liganden koordiniert sind. Bevorzugte Koordinationspolyeder sind der Oktaeder für Dioxo und für Nitrido substituierte Systeme zusätzlich noch die quadratische Pyramide. In beiden Komplexvarianten sind alle Plätze in der äquatorialen Ebene durch vier NHC-Liganden besetzt, wobei alle Imidazolringe aus sterischen Gründen mit ihren Ringflächen parallel zueinander stehen (Abbildung 8).^[18]

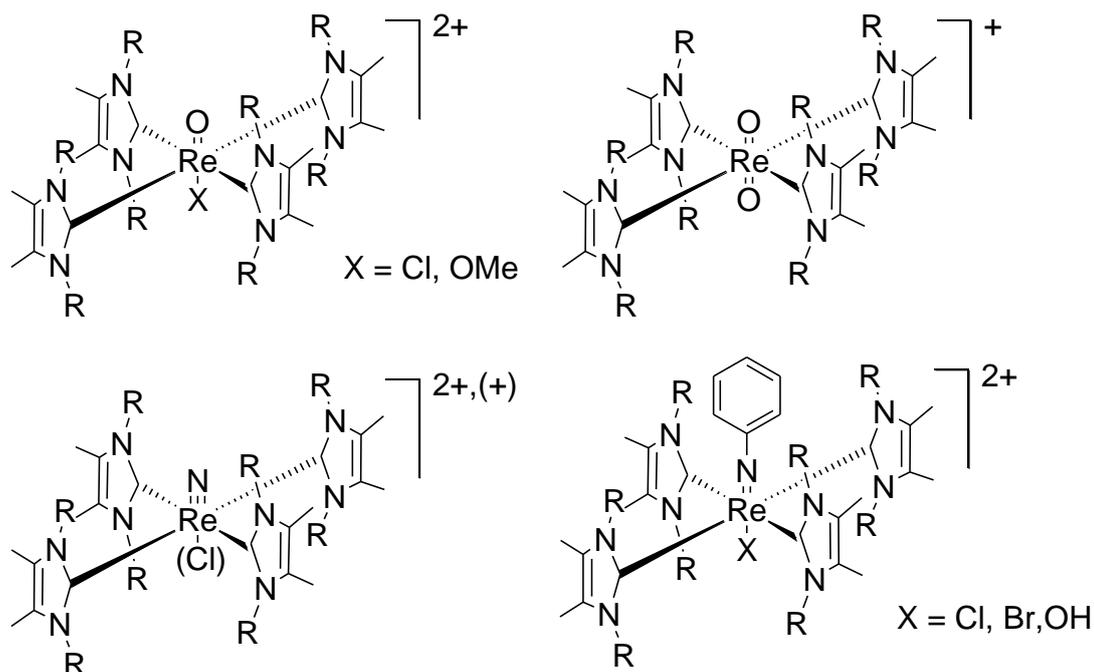
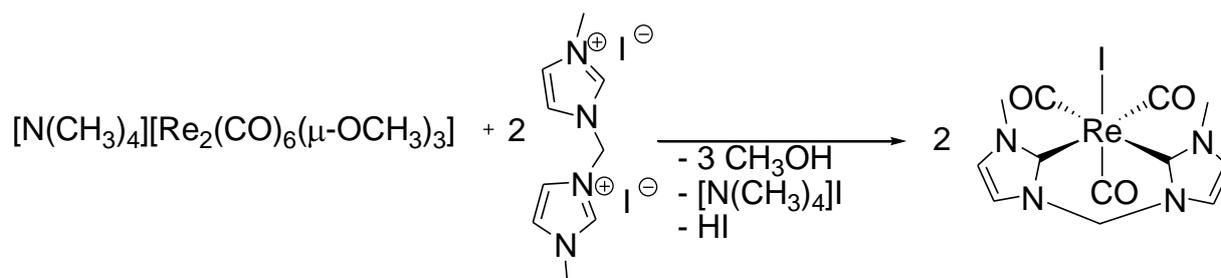


Abbildung 8. Auswahl von Rhenium-NHC-Komplexen in der formalen Oxidationsstufe +V. Die Ringflächen der Imidazole sind parallel zueinander ausgerichtet.^[18e]

Die Synthese dieser Rhenium(V)-NHC-Komplexe erfolgt *via* freien 1,3-Di-R-4,5-dimethylimidazol-2-ylidenen oder durch Transmetallierung mit den entsprechenden Silber-NHC-Komplexen, wobei hauptsächlich die Metallvorstufen $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$, $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ und $[\text{ReNCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ verwendet werden. Sollen Komplexe mit Oxo-Liganden hergestellt werden, kommen $[\text{ReOCl}_3(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ und $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ zum Einsatz, wohingegen für Nitrido-Systeme $[\text{ReNCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ als Vorstufe dient. Im Laufe der Reaktion kommt es zum Ligandenaustausch, hierbei werden Chloro- bzw. Triphenylphosphane gegen Carbene substituiert.^[18]

Die weitaus wichtigste formale Oxidationsstufe für Rhenium-NHC-Komplexe ist +I. Erste Syntheserfolge erzielten *Herrmann et. al* durch die Darstellung von *fac*-Tricarbonylido(1,1'-dimethyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I).^[19]

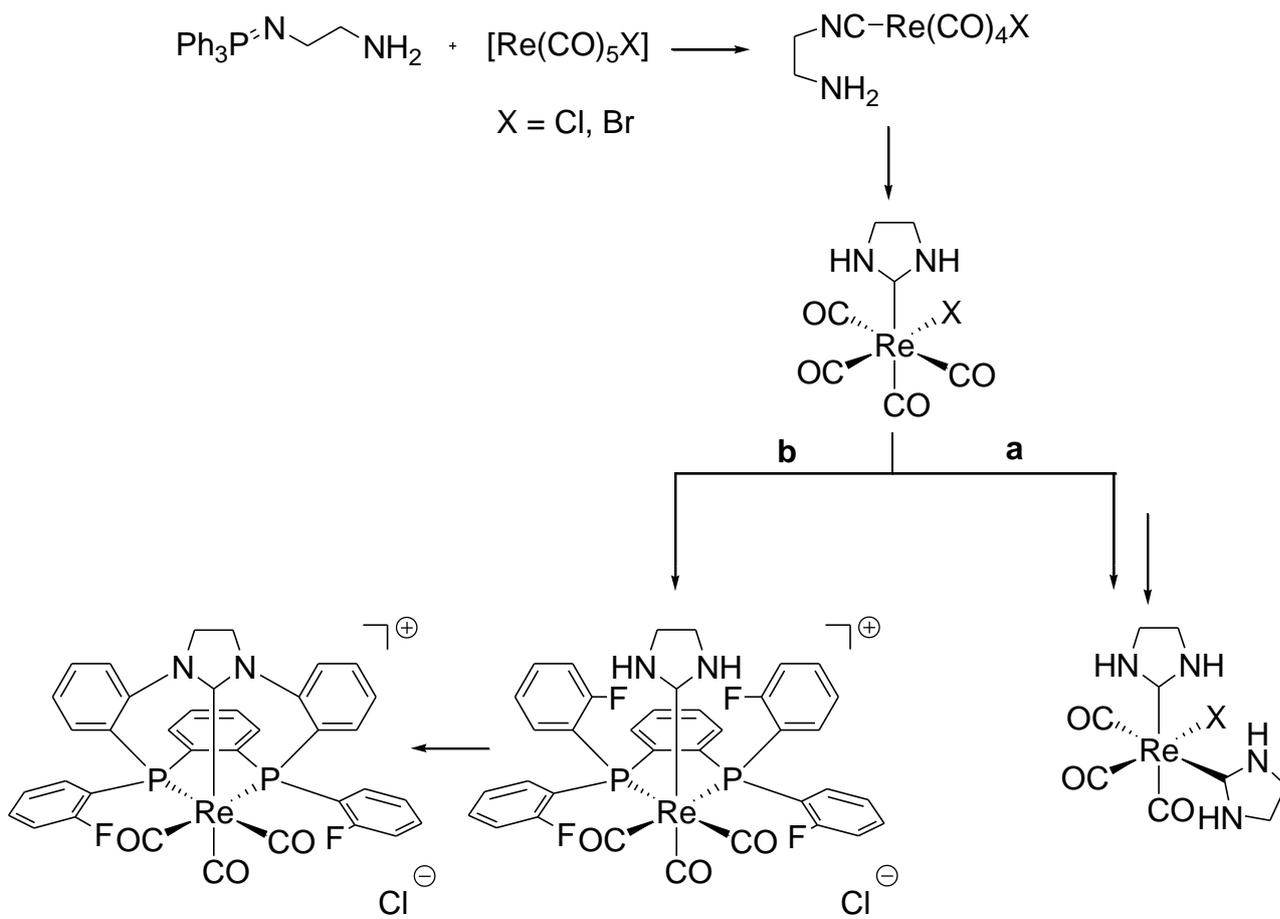
Das eingesetzte Bisimidazoliumsalz wird bei dieser Reaktion durch die basischen Methoxyliganden der Metallvorstufe deprotoniert (Schema 8).



Schema 8. Darstellung des ersten verbrückten Re(I)-NHC-Komplexes durch Herrmann *et al.*^[19]

Bei der Synthese entsteht ein neutraler oktaedrischer Komplex mit drei facial angeordneten Carbonylliganden. Die beiden Carbene sind in *cis*-Stellung zueinander und befinden sich zusammen mit zwei Carbonylliganden in der Äquatorebene. Durch kinetische NMR-Untersuchungen konnte damals gezeigt werden, dass zwei verschiedene Konformere, nämlich eine *endo*- und eine *exo*-Form, des Komplexes existieren. Die beiden Konformere können durch ein Umklappen des Chelatringes ineinander überführt werden.^[19]

In den darauffolgenden Jahren gelang es Liu *et al.*^[20] mehrere *N*-heterocyclische Rhenium(I)carbonyl-Komplexe zu synthetisieren. Hierbei kommt als Metallvorstufe Bromopentacarbonylrhenium zum Einsatz, das in einer Templatsynthese mit einem Phosphinimin umgesetzt wird (siehe Schema 9). Im ersten Schritt bildet sich bei der Reaktion des Phosphinimins mit einem Carbonylliganden ein koordiniertes Isocyanid aus. Im zweiten Schritt attackiert die terminale Aminogruppe das Isocyanid und reagiert in einem intramolekularen Ringschluss zum gesättigten *N*-heterocyclischen Carben. Durch Zugabe eines zweiten Äquivalents Phosphinimin kann der entsprechende faciale Bromotricarbonylbis(imidazolidin-2-yliden)rhenium(I)-Komplex (Reaktionsweg a in Schema 9) dargestellt werden. Die Reaktion kann nur mit stark elektrophilen Carbonylliganden erfolgen, wie sie z.B. im Bromopentacarbonylrhenium vorliegen.^[20]

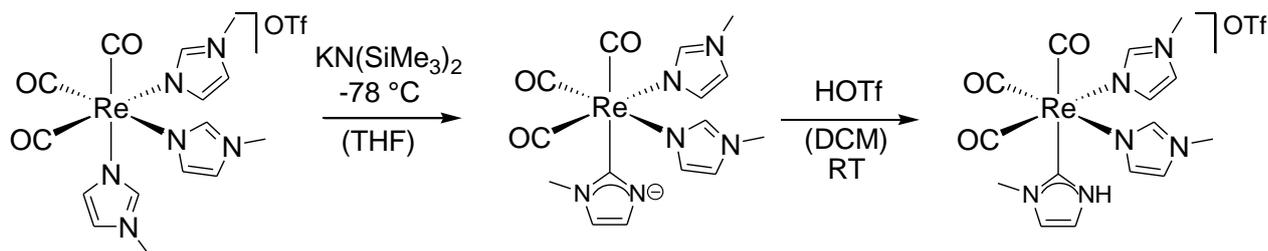


Schema 9. Templatsynthese des Re(I)-NHC-Komplexes mittels intramolekularem Ringschlusses. Der Biscarbenkomplex (Reaktionsweg **a**) kann durch eine weitere Cyclisierung erzeugt werden. In Reaktionspfad **b** wird durch Substitution des Halogeno- und eines Carbonylliganden ein NHC-Komplex mit einem verbrückten Diphosphanliganden gebildet der in einem weiteren Schritt zum makrocyclischen Komplex umgesetzt wird.^[20,21]

Elf Jahre später nutzten *Hahn et al.*^[21] diesen Syntheseweg, um durch Substitution des Halogeno- und eines Carbonylliganden einen kationischen Rhenium(I)-Komplex herzustellen, der neben einem NHC einen verbrückten Diphosphanliganden enthält (Schema 9 Reaktionspfad **b**). Dieser Komplex kann in einer intramolekularen Cyclisierung weiterreagieren, um zusammen mit dem Carben-Imidazolidin-Ring einen dreizähligen makrocyclischen Liganden zu bilden.^[21]

Weitere Rhenium(I)-NHC-Komplexe wurden von einer Forschergruppe um *Huertos et al.*^[22] synthetisiert, die *fac*-Tricarbonyltris(*N*-methylimidazole)rhenium(I) mit K(BTSA) umsetzten. Bei der Reaktion entsteht zuerst ein Tris(*N*-methylimidazol)-Komplex, in dem alle *N*-Heterocyclen über das nicht substituierte Stickstoffatom koordiniert sind. In einem weiteren Schritt kommt es zu einer Umlagerung eines Imidazolringes, wobei

der Kohlenstoff in 2-Position mit dem koordinierten Stickstoff die Position tauscht, wodurch ein NHC-Komplex entsteht.^[22]



Schema 10. Darstellung eines Re(I)-NHC-Komplexes durch eine Umlagerung eines Imidazolliganden.^[22]

Bei der geringen Anzahl an literaturbekannten Rhenium-NHC-Komplexen wird schnell ersichtlich, dass es sich hier um ein noch wenig beachtetes Teilgebiet der metallorganischen Chemie handelt. Es erscheint daher lohnenswert, weitere Synthesewege zu entwickeln, um diese bemerkenswerte Substanzklasse durch neue Rhenium(I)-NHC-Komplexe zu bereichern.

3.3 Literatur

- [1] H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 129.
- [2] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42-P43.
- [3] H.-W. Wanzlick et al., *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154.
- [4] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 12-22.
- [5] A. J. Arduengo et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (1), 361-363.
- [6] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2162-2187.
- [7] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122-3172.
- [8] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290-1309.
- [9] F. Glorius, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 1-20.
- [10] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [11] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, 22, 4322.
- [12] E. Peris, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 83-116.

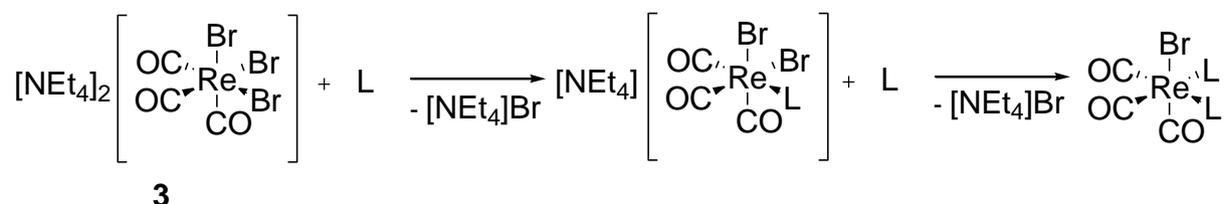
- [13] T. N. Tekavec, J. Louie, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 159-192
- [14] L. H. Gade, S. Bellemin-Laponnaz, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 117-157.
- [15] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [16] a) W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C7-C9; b) K. R. Jain, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1468-1478.
- [17] B. Royo, E. Herdtweck, C. C. Romao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *16*, 3305.
- [18] a) H. Braband, T. I. Zahn, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6160-6162; b) T. Kückmann, U. Abram, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7608-7074; c) H. Braband, D. Przyrembel, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 779-785; d) H. Braband, E. Oehlke, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1051-1056; e) E. Oehlke, T. Kückmann, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 830-834; f) H. Braband, T. Kückmann, U. Abram, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5421.
- [19] W.A. Herrmann, D. Mihalios, K. Öfele, P. Kiprof, F. Belmedjahed, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1795-1799.
- [20] C.-Y. Liu, D.-Y. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1055-1061; b) W.-M. Xue, M. C.-W. Chan, Z.-M. Su, K.-K. Cheung, S.-T. Liu, C.-M. Che, *Organometallics* **1998**, *17*, 1622-1630.
- [21] a) O. Kaufhold, A. Stasch, P. G. Edwards, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2007**, 1822-1824; b) O. Kaufhold, A. Stasch, T. Pappe, A. Hepp, P. G. Edwards, P. D. Newman, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 306-312.
- [22] a) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, A. Menéndez-Velázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13530-13531; b) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz, R. López, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6409-6412; c) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz, R. López, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8495-8507.

4 Zielsetzung

Um ein möglichst großes Anwendungsspektrum der Grundbaueinheit $fac-[Re(CO)_3]^+$ für diagnostische, therapeutische wie auch katalytische Zwecke zu erlangen, ist es notwendig eine Vielzahl von verschiedenen Ligandsystemen zu verwenden. Dadurch ist es im Idealfall möglich, die Charakteristika der entstehenden Komplexverbindungen maßgeschneidert auf den gewünschten Anwendungsfall anzupassen. Jedoch beschränkt sich die Suche nach geeigneten Liganden nicht allein auf das Ziel ein anwendungsfertiges Medikament zu synthetisieren, sondern es ist ebenso sinnvoll wie notwendig, die Ausgangsverbindung *fac*-Bis(tetraethylammonium)tribromotricarbonylrhenat(I) **3** in einen geeigneten Komplex zu überführen, der wiederum als Edukt dienen kann. Dies kann zum einen erreicht werden, indem eine freie Koordinationsstelle geschaffen bzw. ein labil gebundener Ligand substituiert wird, so dass dort ein Linker zu einem anderen Molekül angebracht werden kann. Zum anderen ist es denkbar, in das Rückgrat eines stabil gebundenen Liganden eine funktionelle Gruppe zu integrieren, die dann als Bindeglied fungiert. Ebenso sollte es in Betracht gezogen werden, diese Überlegungen auf die Synthese potentieller Katalysatoren zu übertragen. Welche Vorgehensweise auch immer gewählt wird, es ist in jedem der genannten Fälle von entscheidender Bedeutung Liganden einzusetzen, die den $fac-[Re(CO)_3]^+$ - Baustein als zentrale Einheit zu stabilisieren vermögen.

Betrachtet man die zu diesem Thema bisher publizierten Komplexe, so basieren diese vorrangig auf der Verwendung von Ligandsystemen, die eine „klassische“ Koordination durch Heteroatome ans Rhenium(I)-Zentrum aufweisen. Besonders stabile Bindungen werden mit sp^2 -hybridisierten Stickstoffatomen, wie sie im Imidazol auftreten, oder mit diversen Phosphanen erreicht. Die zuvor schon diskutierten *N*-heterocyclischen Carbene weisen ähnliche Charakteristika in den meisten Komplexverbindungen wie Phosphanliganden auf. Beide Ligandtypen werden als stabil gebundene Zuschauerliganden eingesetzt, die elektronischen und sterischen Eigenschaften von verschiedenen Metallkomplexen so modifizieren, damit diese als potente homogene Katalysatoren fungieren können. Da Koordinationsverbindungen die einen oder mehrere NHC-Liganden enthalten einige Vorteile gegenüber Phosphankomplexen aufweisen sind diese seit Jahren mit bis heute ungebrochenem Interesse im Fokus der metallorganischen Chemie. Es ist daher das zentrale Thema dieser Doktorarbeit, neue Synthesestrategien zu entwickeln, um die exzellenten

Eigenschaften dieser Liganden für den fac -[Re(CO)₃]⁺-Baustein nutzbar zu machen. Es sollen in dieser Arbeit ein- und zweizählige NHC-Liganden synthetisiert werden, um diese mit der Metallvorstufe fac -[NEt₄][Re(CO)₃Br₃] **3** zu den entsprechenden Rhenium(I)bis-NHC-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung fac -[Re(CO)₃BrL₂] (wobei L = NHC) umzusetzen (Schema 11).



Schema 11. Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung von fac -Bromotricarbonylbis(NHC)rhenium(I)komplexen.

Als einzählige Liganden sollen dabei 1,3-Di-R-imidazolin-2-ylidene in Form von Imidazoliumsalzen verwendet werden. Bei den zweizähligen Systemen sollen 1,1'-Di-R-3,3'-alkylendiimidazolin-2,2'-diyliden-Liganden, mit unterschiedlichen Brückenlängen, eingesetzt werden. Nach einer ersten Machbarkeitsstudie, sollen die Auswirkungen der verschiedenen Brückenlängen und Substituenten auf die Eigenschaften der dargestellten Rhenium(I)-NHC-Komplexe durch die vollständige analytische Charakterisierung evaluiert werden, um festzustellen, ob sich diese als potentielle Vorstufen für Radiopharmaka eignen. In einem weiteren Schritt soll versucht werden, die synthetisierten Komplexverbindungen, die die besten Charakteristika aufweisen, so zu modifizieren, dass eine freie bzw. durch einen labil gebundenen Liganden besetzte Korrdinationsstelle geschaffen wird, um dort in einer späteren Synthese ein Linkermolekül zu verankern. Das Gelingen dieser Reaktion könnte den Grundstein für den erfolgreichen Einsatz dieser Koordinationsverbindungen als Vorstufen für neue Radiopharmaka legen. Zusätzlich ist das generelle Ziel dieser Forschungsarbeit, dazu beizutragen, das Wissen über diese bisher wenig beachtete Substanzklasse zu erweitern.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Ligandsynthese

5.1.1 Einzählige NHC-Liganden

Als Ausgangsverbindungen für einzählige *N*-heterocyclische Carben-Liganden werden symmetrisch substituierte 1,3-Di-R-imidazoliumhalogenide synthetisiert. Der große Vorteil dieser Imidazoliumsalze offenbart sich in den vielfältigen Variationsmöglichkeiten der am Stickstoff lokalisierten Substituenten, die maßgeblich für die sterischen, aber auch geringfügig für die elektronischen Eigenschaften der Liganden verantwortlich sind. Um das volle Potential dieser Ligandklasse auszuschöpfen, werden die eingesetzten Reste so gewählt, dass sowohl eine große Bandbreite bezüglich des räumlichen Anspruches als auch der elektronischen Charakteristika abgedeckt wird (Abbildung 9).

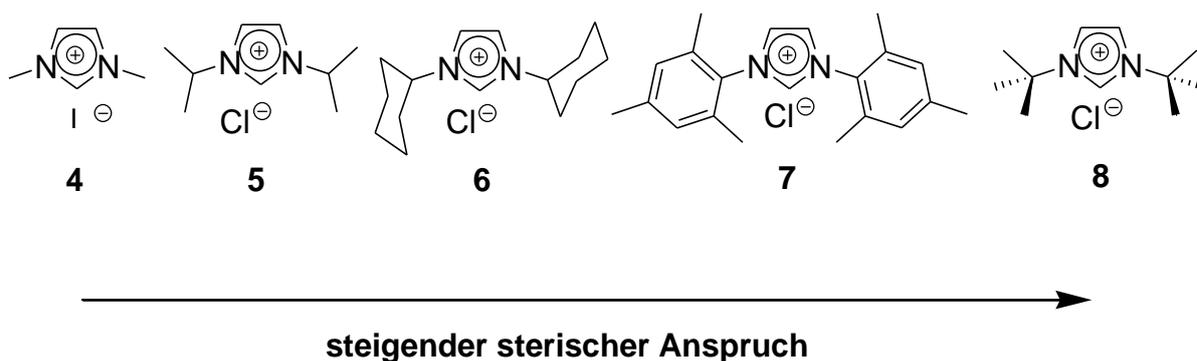
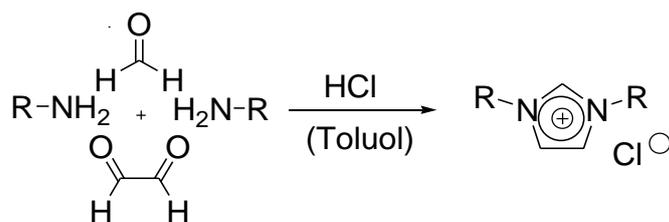


Abbildung 9. Verlauf des sterischen Anspruches in Abhängigkeit des Substituenten.

Bei den verwendeten Alkyl-Substituenten steigt mit der Zahl der gebundenen Methylgruppen nicht nur der spätere Platzbedarf in der Koordinationssphäre an, sondern auch der Einfluss des +I Effektes und somit die Fähigkeit Elektronendichte in das Ringsystem zu verschieben. Im Gegensatz dazu weist Mesityl als aromatischer Vertreter einen elektronenziehenden Charakter auf.

Alle gezeigten 1,3-Di-R-imidazoliumsalze lassen sich über literaturbekannte Methoden darstellen.^[1] Der wichtigste Syntheseweg ist dabei die in Schema 12 gezeigte Ringschlussynthese.



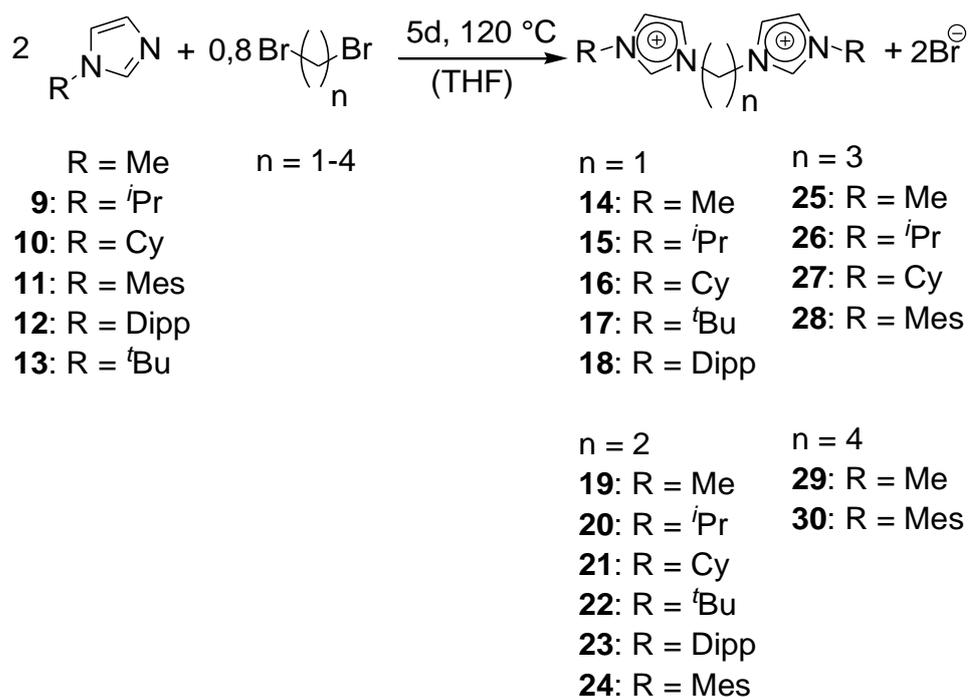
Schema 12. Ringschlussreaktion zu 1,3-Di-R-imidazoliumchloriden.^[1]

5.1.2 Mehrzählige NHC-Liganden

Neben den gezeigten 1,3-Di-R-imidazoliumhalogeniden werden auch alkylverbrückte Bisimidazoliumsalze des Typs 1,1'-Di-R-3,3'-alkylendiimidazoliumbromid dargestellt. Die daraus generierbaren *N*-heterocyclischen Biscarbenliganden ermöglichen durch den vorhandenen Chelateffekt eine besser kontrollierbare Reaktionsführung, wodurch selektiv die gewünschten Biscarbenkomplexe entstehen. Dadurch kann die Bildung eines Gemisches aus mono- und disubstituierten Produkten nahezu ausgeschlossen werden.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit werden Alkylbrücken unterschiedlicher Länge (Methylen-, Ethylen-, Propylen- und Butylen) gewählt, um den Einfluss der Brückenlänge auf die Eigenschaften von Biscarbenkomplexen, die den *fac*-[Re(CO)₃]⁺ - Baustein enthalten, zu untersuchen. Als optimale Synthesestrategie zur Darstellung von 1,1'-Di-R-3,3'-alkylendiimidazoliumhalogeniden hat sich die Verbrückung von unterschiedlich substituierten 1*H*-Imidazolen mit dibromierten Alkanen verschiedener Kettenlänge herausgestellt.

Die besten Resultate lassen sich bei der Umsetzung von 2 äq. eines einfach substituierten 1*H*-Imidazols mit 0,8 äq. eines Dibromalkans bei erhöhtem Druck erzielen. Durch den leichten Überschuss des Imidazols wird die Bildung von Nebenprodukten, wie z.B. durch Substitution nur eines der beiden Bromatome, weitestgehend vermieden. Die hohe Temperatur und die damit verbundene Druckerhöhung begünstigten die Entstehung der 1,1'-Di-R-3,3'-alkylendiimidazoliumbromide, da diese als Feststoffe ausfallen. Die Reaktionen werden in einem Druckrohr mit THF als Lösemittel durchgeführt, wodurch Ausbeuten, abhängig von Brückenlänge und Rest am 1*H*-Imidazol, von 39 bis 95% erzielt werden (Schema 13).



Schema 13. Verbrückungsreaktion von 1*H*-Imidazolen zu 1,1'-Di-R-3,3'-alkylendiimidazoliumbromiden.

Die in Schema 13 gezeigte Reaktion verläuft nach einem typischen S_N2-Mechanismus. Obwohl z.B. Iodide im gewählten Lösemittel eine bessere Abgangsgruppe darstellen, werden bewusst Bromalkane als Verbrückungsreagenzien gewählt, um bei der späteren Umsetzung mit der Metallvorstufe **3**, die jeweils drei Carbonyl- und Bromoliganden enthält, eine Durchmischung der Halogenoliganden (X) bei den zu synthetisierenden Komplexen des Typs *fac*-[ReX(CO)₃L^ΛL] zu verhindern.

5.1.2.1 Synthese von 1*H*-Imidazolen

Ebenso wie bei den zuvor erwähnten 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen bietet die Variation der am Stickstoffatom befindlichen Substituenten des Imidazols, eine gute Möglichkeit sowohl die sterischen als auch die elektronischen Eigenschaften der 1,1'-Di-R-3,3'-alkylendiimidazoliumhalogenide anzupassen (Abbildung 10).

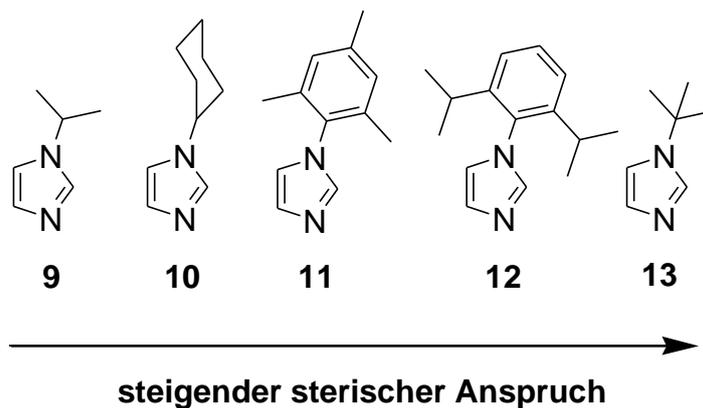
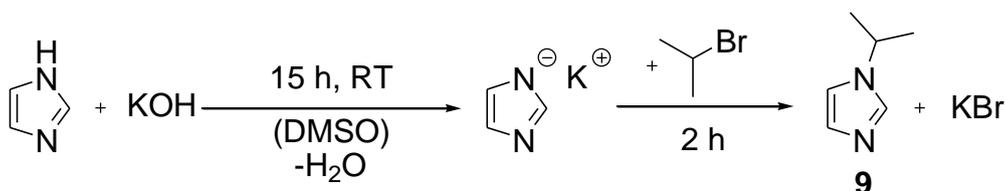


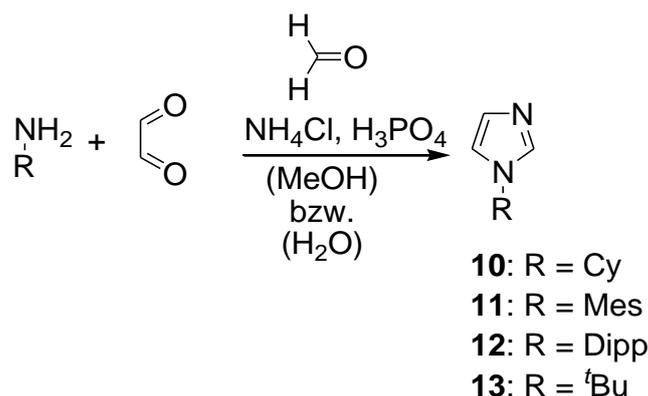
Abbildung 10. Verlauf des sterischen Anspruchs in Abhängigkeit des Substituenten.

Die einfachste Methode zur Darstellung von **9** ist hierbei die nucleophile Substitution ausgehend vom Imidazol.^[2]



Schema 14. Deprotonierung von Imidazol mit anschließender Alkylierung am Stickstoff.^[2]

Als erstes wird die NH-Gruppe des Imidazols mit Kaliumhydroxid deprotoniert, wodurch ein freies Elektronenpaar generiert wird, das im weiteren Verlauf der Reaktion das sekundäre Bromalkan in einer S_N2 -Reaktion nucleophil angreift. Die Reaktion eignet sich jedoch nicht für die Darstellung von Cyclohexyl-1*H*-Imidazol, da die auftretende Eliminierung in Konkurrenz zur Substitutionsreaktion steht. Um andere Reste an das 1*H*-Imidazol zu binden, muss ein anderer literaturbekannter Syntheseweg^[3] beschritten werden, der ähnlich zur vorher gezeigten Ringschlussynthese der 1,3-Di-R-imidazoliumsalze verläuft, mit dem Unterschied, dass ein Äquivalent Alkylamin durch Ammoniumchlorid ersetzt wird (Schema 15).



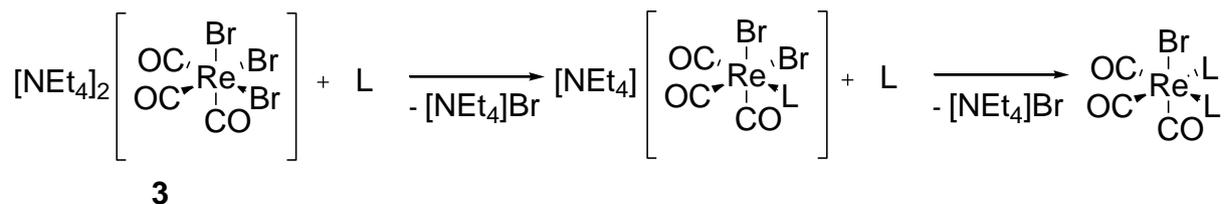
Schema 15. Ringschlussreaktion zu 1-Imidazolen.^[3]

Das Grundprinzip dieser Reaktion kann in leicht abgewandelter Form auch für die Einführung von Arylresten verwendet werden, wobei diese im Gegensatz zu den alkylsubstituierten 1*H*-Imidazolen keine öligen Flüssigkeiten sondern farblose Feststoffe sind.^[4]

5.2 Darstellung und Charakterisierung von *fac*-Bromotricarbonylbis-NHC-rhenium(I)-Komplexen

5.2.1 *fac*-Bromotricarbonylbis(1,3-di-R-imidazolin-2-yliden)rhenium(I)-Komplexe

Im folgenden Kapitel werden verschiedene Darstellungswege von *fac*-Bromotricarbonylbis(1,3-di-R-imidazolin-2-yliden)rhenium(I)-Komplexen vorgestellt und diskutiert. In allen untersuchten Syntheserouten wird versucht freie Carbene, sowohl in Substanz isoliert als auch *in situ* erzeugt, für den Ligandentransfer auf das Rhenium(I)-Zentrum zu nutzen. Grundannahme ist hierbei, dass über einen dissoziativen I_d-Mechanismus eine Substitution von zwei Bromoliganden, unter Retention der facialen Konfiguration der drei Carbonylliganden, an der Rhenium(I)-Vorstufe *fac*-[NEt₄]₂[Re(CO)₃Br₃] **3** stattfindet (Schema 16).^[6]



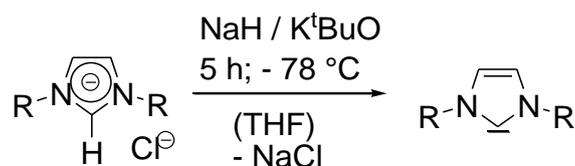
Schema 16. Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung von Bis-NHC-Rhenium(I)-Komplexen.

Zusammen mit dem sukzessiven Austausch der Bromoliganden geht eine Erniedrigung der Komplexsymmetrie einher. Es erfolgt ein Wechsel von einer C_{3v} -Punktgruppe hin zu einer C_s -Symmetrie, die sich im IR-Spektrum bei den CO-Schwingungsbanden durch eine Aufspaltung der vorher entarteten e-Bande äußert.^[5] Durch den Ligandenaustausch verändern sich zusätzlich die elektronischen Verhältnisse am Metallzentrum, was eine Änderung der Anregungsenergie der vibronischen Zustände hervorruft und somit zu einer Verschiebung der Wellenzahlen führt. Dieses Phänomen kommt sehr stark zum Tragen, wenn wie in der oben gezeigten Reaktion ein Wechsel von einem anionischen zu einem neutralen Komplex stattfindet.^[5,6]

Ebenso wird durch die veränderte Symmetrie am Metallzentrum die vorher herrschende chemische Äquivalenz der drei Carbonyl-Kohlenstoffatome beeinträchtigt. Dies sollte zumindest zu zwei Signalgruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 äquatorial zu axial führen.

5.2.1.1 Komplexsynthese mit einzähnigen *N*-heterocyclischen Carbenen

Die als Liganden eingesetzten freien *N*-heterocyclischen Carbene können durch die Deprotonierung der entsprechenden 1,3-Di-R-imidazoliumsalze dargestellt werden. Als Basen dienen Natriumhydrid und eine katalytische Menge Kalium-*tert*-butanolat, die zusammen mit dem Imidazoliumsalz in trockenem THF suspendiert werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Edukte und der niedrigen Reaktionstemperatur kommt es zur langsamen Bildung des freien Carbens.^[7]



Schema 17. Deprotonierung von 1,3-Di-R-imidazoliumchloriden zur Darstellung von freien NHC-Liganden.^[7]

Nach der Entfernung des Lösemittels am Hochvakuum kann das freie Carben aus dem getrockneten Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und durch anschließende Sublimation weiter gereinigt werden. Die in Abbildung 11 gezeigten freien NHCs ließen sich durch dieses Vorgehen in Substanz isolieren.

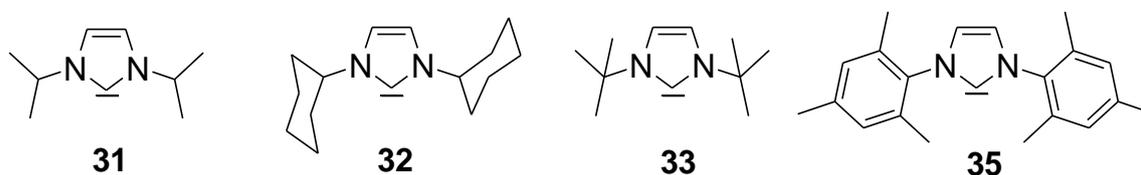
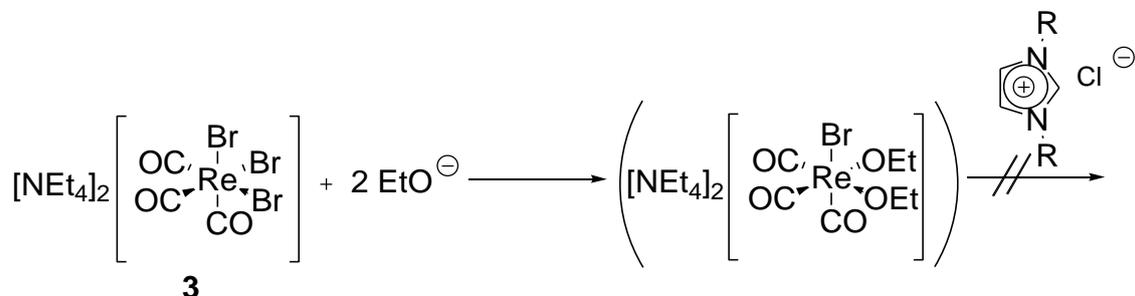


Abbildung 11. Synthetisierte freie Carbene.

Für die sich anschließenden Komplexsynthesen werden die freien Carbene mit der Rhenium(I)-Vorstufe **3** in trockenem THF bei -78°C zur Reaktion gebracht. Die Auswertung der analytischen Daten zeigte jedoch, dass der gewählte Reaktionsweg, trotz verschiedener Variationen in der Durchführung, nur zu undefinierten, nicht trennbaren Produktgemischen führt.

Zur Darstellung einer Vielzahl von NHC-Komplexen werden sehr oft Alkoholatbasen zur Deprotonierung von verschiedenen Imidazoliumsalzen eingesetzt. Ein bekannter Vertreter ist die sogenannte „Ethanolatroute“, deren Reaktionsweg zur *in situ* Erzeugung von *N*-heterocyclischen Carbenen genutzt wird.^[7] Dabei wird eine stöchiometrische Menge an Natriumhydrid in absoluten Ethanol gegeben, wodurch Wasserstoff und Natriumethanolat entsteht. Anschließend erfolgt die Zugabe einer Metallvorstufe, so dass eine oder mehrere Ethoxygruppen ans Metallzentrum koordinieren. Das Grundprinzip ist, dass sich die benötigte Base bereits als labil gebundener Ligand im Komplex befindet und die Deprotonierung des Imidazoliumsalzes zum Carben in direkter Nähe zum Metallzentrum stattfindet. Es bildet sich unter Abspaltung von Ethanol der gewünschte NHC-Komplex.

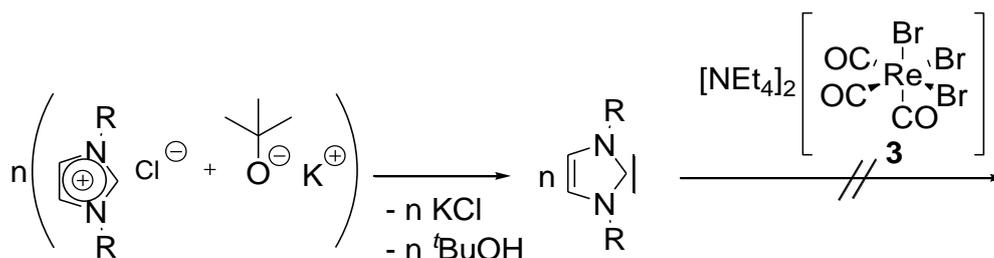
Überträgt man diesen Reaktionsweg auf die Rhenium(I)-Vorstufe **3**, bildet sich zwar ein entsprechender Diethanolatorhenium-Komplex, aber eine Reaktion mit zugegebenen Imidazoliumsalzen bleibt aus (Schema 18).



Schema 18. Versuche zur Bis-NHC-Komplexsynthese *via* "Ethanolatroute".

Es ist zu vermuten, dass die gebundenen Ethanolatmoleküle zu stark an das Rheniumzentrum gebunden sind, um die eingesetzten Imidazoliumsalze zu deprotonieren.

Aufbauend auf den bisherigen Resultaten wird eine weitere gängige Möglichkeit zur Synthese von *in situ* erzeugten *N*-heterocyclischen Carbenen versucht, bei der die Deprotonierung des Imidazoliumsalzes in einem aprotischen Lösemittel mittels einer nicht koordinierenden Base stattfindet. In solchen Fällen wird als bewährte Standardbase frisch sublimiertes Kalium-*tert*-butanolat eingesetzt.^[7] Zum einen weist diese Verbindung die nötige Basizität auf um Imidazoliumsalze zu deprotonieren, zum anderen sollte der sperrige *tert*-Butylrest am Sauerstoff eine Koordination am Rhenium erschweren. Als theoretisch ideales Lösemittel bietet sich THF an, da es einige Vorteile mit sich bringt. Es ist aus der Literatur bekannt, dass THF mit *fac*-[NEt₄]₂[Re(CO)₃Br₃] **3** reagiert, indem es einen oder mehrere Bromliganden substituieren kann und der dabei entstehende Komplex in Lösung stabil ist.^[6] Desweiteren können lösliche freie Carbene *in situ* erzeugt werden, wohingegen die bei dieser Komplexsynthese entstehenden Salze, wie z. B. KCl, [NEt₄]Br, nahezu unlöslich sind. Als beste präparative Herangehensweise stellte sich heraus, wenn das freie NHC zuerst in einem separaten Schlenkrohr *in situ* in THF erzeugt wird. Im Anschluss wird es *via* Filtrationskanüle auf die Metallvorstufe **3** langsam transferiert, welche in einem zweiten Schlenkrohr in THF suspendiert vorliegt.

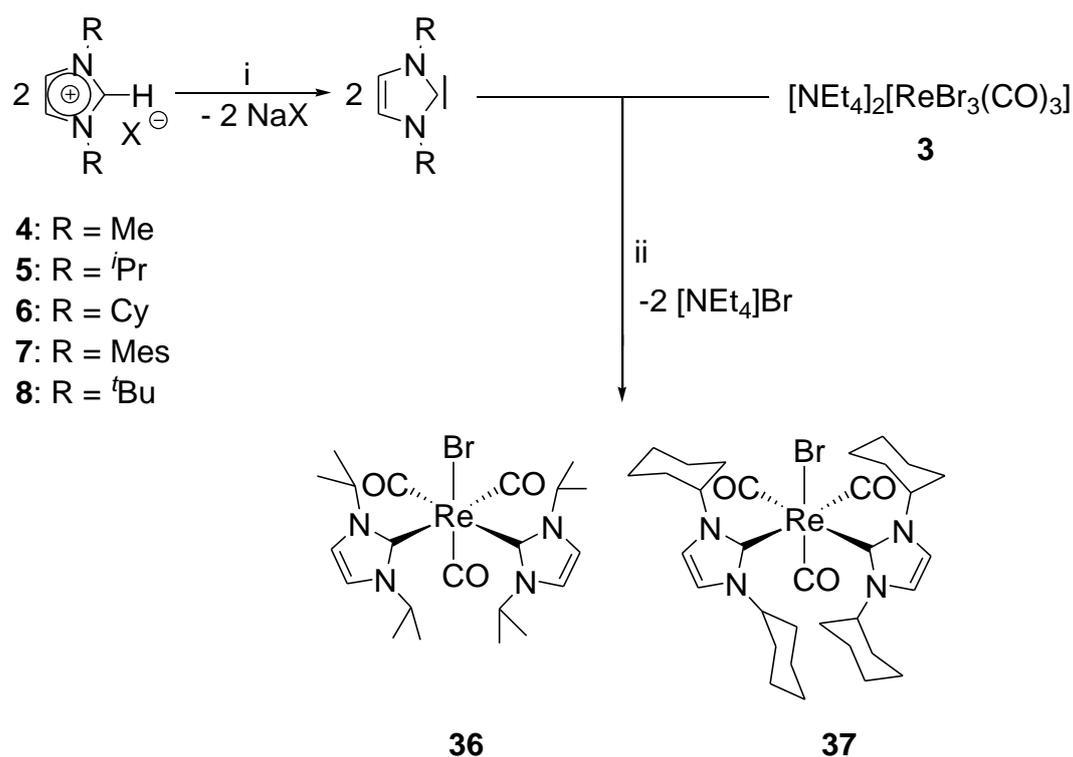


Schema 19. Versuche zur *in situ* Erzeugung von freien Carben mit anschließender Reaktion mit **3**.

Erste Versuche zeigen zwar ein Entstehen von Rhenium-NHC-Komplexen, die aber nur als Nebenprodukt auftreten und sich nicht isolieren lassen. Hauptproblem stellt hier vermutlich die verwendete Base dar, die sowohl selbst als auch in ihrer protonierten Form teilweise in THF löslich ist. Dies führt zu einem nicht trennbaren Produktgemisch aus Komplexen mit unterschiedlichsten Ligandzusammensetzungen, die NHC und O^tBu Liganden enthalten. Setzt man aus diesem Grunde KO^tBu im Unterschuss ein, führt das zu einer zusätzlichen Verschlechterung der Ergebnisse. Ebenso führt die Variation von verschiedenen nicht protischen Lösemitteln (Acetonitril, Hexan, Diethylether und Toluol) zu keinem Erfolg. Die durchgeführten Experimente zeigen, dass KO^tBu als Base für die angestrebte Komplexsynthese nicht geeignet ist.

Aufgrund dieser Erfahrungen sollte die nächste Base sterisch anspruchsvoller ausfallen, um diesmal jegliche Koordination im Vorfeld ausschließen zu können. Sehr vielversprechende Kandidaten sind hier amidische Basensysteme, in denen das negativ geladene Stickstoffatom zwei freie Elektronenpaare aufweist und desweiteren an zwei sperrige Substituenten gebunden ist. Diesbezüglich hervorragende Charakteristika weist Natriumbis(trimethylsilyl)amid (Na(BTSA)) auf, da die einzige mögliche Koordinationsstelle sterisch abgeschirmt ist, was ebenso für die entstehende konjugierte Säure Hexamethylsilazan (HMDS) zutrifft. Ebenso wie Kalium-*tert*-butanolat enthält Na(BTSA) ein Alkalimetallkation, das mit den Gegenionen des eingesetzten Imidazoliumsalzes in THF schwerlösliche und damit leicht abtrennbare Salze bildet. Bei der Reaktionsführung wird daher genauso wie mit KO^tBu verfahren und die *in situ* Synthese der freien Carbene wird in einem separaten Schlenkrohr bewerkstelligt. Da Na(BTSA) einen sehr hohen pK_s-Wert aufweist, ist hier mit einer exothermen Reaktion zu rechnen, darum wird die Deprotonierung der Imidazoliumsalze bei -78°C in THF durchgeführt. Zur besseren Reaktionsführung

wird Na(BTSA) nicht als Feststoff sondern als 2 M THF-Lösung eingesetzt. Das so erzeugte freie NHC ist in THF gelöst und wird *via* Filtration sehr langsam in einen anderen Schlenkkolben transferiert, in dem **3** bei -78° C in THF suspendiert vorliegt. Es stellt sich als optimal heraus, wenn die Reaktionsmischung für sechs Stunden gerührt wird, wobei langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Durch den beschriebenen Syntheseweg ergibt sich folgendes allgemeines Reaktionsschema (Schema 20).



Schema 20. Reaktionsschema zur Darstellung von facialen Bromotricarbonylbis(NHC)rhenium(I)-Komplexen. (i: T = - 78 °C, THF, ii: T = - 78 °C - RT, THF).

Wie in Schema 20 dargestellt, führen nur die Synthesen mit *iso*-Propyl- und Cyclohexylresten substituierten 1,3-Di-R-imidazoliumhalogeniden zu den gewünschten Rhenium(I)carbonyl-NHC-Komplexen *fac*-Bromotricarbonylbis-(1,3-diisopropylimidazolin-2-yliden)rhenium(I) **36** und *fac*-Bromotricarbonylbis-(1,3-dicyclohexylimidazolin-2-yliden)rhenium(I) **37**. Durch weitere Optimierung, wie verlangsamte Zugabe des freien Carbens zu **3**, kann die Ausbeute der beiden Komplexe auf 68 bzw. 74 % gesteigert werden. Eine hohe Reinheit der Verbindungen **36** und **37** wird durch mehrere Waschvorgänge erzielt, indem die

Produkte zuerst mit *n*-Hexan (Entfernen von HMDS) und anschließend mit eisgekühltem absoluten Ethanol (Entfernen von Tetraethylammoniumbromid und Imidazoliumsalz-Resten) gewaschen werden. Beide Komplexe sind farblose luft- und wasserstabile Feststoffe, die sich in Dichlormethan und Chloroform lösen.

Trotz zahlreicher Anstrengungen ist es nicht möglich NHC-Komplexe mit anderen 1,3-Di-R-Imidazoliumsalzen zu synthetisieren. Dies liegt an dem hohen sterischen Anspruch der *tert*-Butyl- und Mesityl-Reste. Einzig das mit Methylgruppen substituierte Salz führt zu einem Produktgemisch, aus wahrscheinlich ein- und zweifach NHC substituierten Komplexen, das im ^{13}C -NMR mehrere Signale im Carbenbereich aufweist. Es ist jedoch nicht möglich die einzelnen Verbindungen zu isolieren und zu charakterisieren.

5.2.1.1.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie bietet eine effektive Möglichkeit, die synthetisierten Carbonylkomplexe in Bezug auf ihre Symmetrie und die Elektronendichte am Metallzentrum zu charakterisieren. Die Komplexe werden für die Untersuchung in DCM gelöst oder in Kaliumbromid verrieben und gepresst.

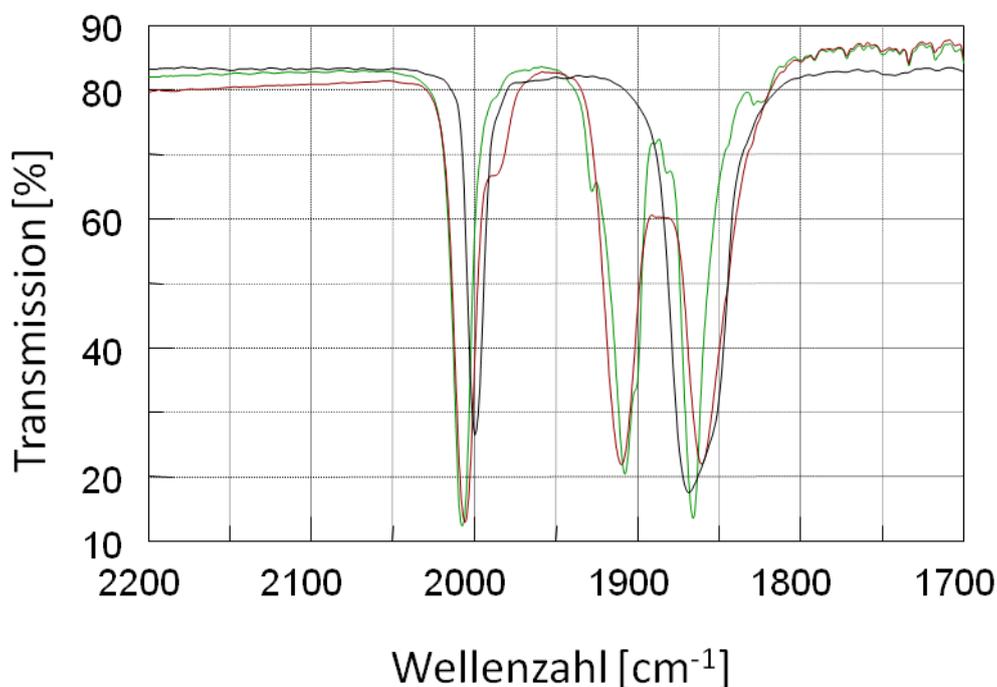


Abbildung 12. IR-Carbonyl-Banden von **36** (grün), **37** (rot) und dem Edukt **3** (schwarz), gemessen in KBr.

Abbildung 12 zeigt die übereinandergelegten Spektren von **3**, **36** und **37** gemessen in KBr. Die Spektren bestätigen die zuvor getroffenen Annahmen in allen Punkten. Die durch den Ligandenaustausch induzierte Symmetrierniedrigung führt zu einer Veränderung der Punktgruppe von C_{3v} hin zu C_s . Damit ist folglich die im Edukt **3** herrschende Entartung der e-Bande aufgehoben und es kommt zur Ausbildung einer dritten Bande. Desweiteren spiegelt das Aufspaltungsmuster von **36** und **37** wider, dass es bei der Synthese zu einer Retention der facialen Anordnung der drei Carbonylliganden kommt. Erwartungsgemäß führt die Substitution von zwei negativ geladenen Bromoliganden durch neutrale NHC-Liganden zu einer Erhöhung der Wellenzahlen. Der ursprüngliche Komplex *fac*-[NEt₄]₂[Re(CO)₃Br₃] **3** weist für die CO-Schwingungsanregung die beiden Energiewerte $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1999$ und 1869 cm^{-1} auf, während die Verbindungen **36** und **37** die folgenden Energien besitzen: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2008, 1908, 1866 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2006, 1910, 1860 \text{ cm}^{-1}$. Die aufgeführten Anregungsenergien belegen die exzellenten σ -Donor-Eigenschaften der eingesetzten NHC-Liganden, da diese im Vergleich zum Ausgangskomplex **3**, v.a. in Bezug zur a₁-Bande, nur in geringen Umfang zugenommen haben. Erstaunlich ist hierbei, dass sich die vibronischen Energien der beiden Produktverbindungen kaum unterscheiden, obwohl zu erwarten wäre, dass der cyclohexyl-substituierte NHC-Ligand eine etwas stärkere Donation aufweist. Um etwaige Festkörpereffekte zu vermeiden, werden die beiden Komplexe zusätzlich in Dichlormethan gelöst und vermessen. Die Messung in DCM lieferte schärfere Banden als die Verwendung von KBr-Presslingen, was sich v.a. durch das Verschwinden diverser „Schultern“ (z.B. ca. 1980 cm^{-1} bei **36**) bemerkbar macht. Ebenso ist eine leichte Verschiebung der aller Banden hin zu höheren Wellenzahlen zu beobachten.

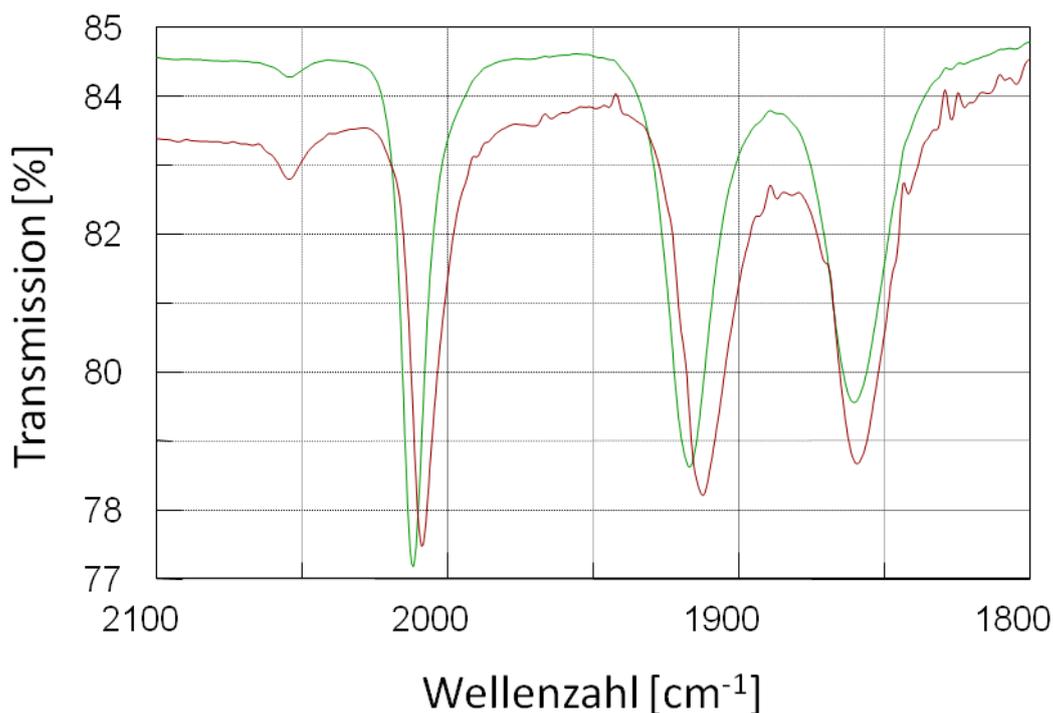


Abbildung 13. IR-Carbonyl-Banden von **36** (grün) und **37** (rot), gemessen in DCM.

Tabelle 2: Wellenzahlen der Komplexe **36** und **37** in DCM und KBr.

36 in KBr [cm ⁻¹]	$\Delta \tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	36 in DCM [cm ⁻¹]	37 in KBr [cm ⁻¹]	$\Delta \tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	37 in DCM [cm ⁻¹]
$\tilde{\nu}$ (CO) = 2008 (vs)	4	$\tilde{\nu}$ (CO) = 2012 (vs)	$\tilde{\nu}$ (CO) = 2006 (vs)	3	$\tilde{\nu}$ (CO) = 2009 (vs)
$\tilde{\nu}$ (CO) = 1908 (vs)	9	$\tilde{\nu}$ (CO) = 1917 (vs)	$\tilde{\nu}$ (CO) = 1910 (vs)	2	$\tilde{\nu}$ (CO) = 1912 (vs)
$\tilde{\nu}$ (CO) = 1866 (vs)	5	$\tilde{\nu}$ (CO) = 1861 (s)	$\tilde{\nu}$ (CO) = 1860 (vs)	0	$\tilde{\nu}$ (CO) = 1860 (vs)

Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie belegen, dass die Komplexe **36** und **37** eine faciale Konfiguration der Carbonylliganden aufweisen. Desweiteren spiegeln die gemessenen Schwingungsanregungsenergien die sehr guten σ -Donor-Eigenschaften der verwendeten NHC-Liganden wider.

5.2.1.1.2 NMR- Spektroskopie

Aufgrund der sehr guten Löslichkeit von 1,3-Diisopropylimidazoliumchlorid **5** und 1,3-Dicyclohexylimidazoliumchlorid **6** und der beiden daraus synthetisierten Komplexe **36** und **37** in Chloroform, werden alle NMR-Messungen in CDCl_3 durchgeführt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von *fac*-Bromotricarbonylbis-(1,3-diisopropylimidazolin-2-yliden)rhenium(I) **36** bei Raumtemperatur ist in Abbildung 14 gezeigt.

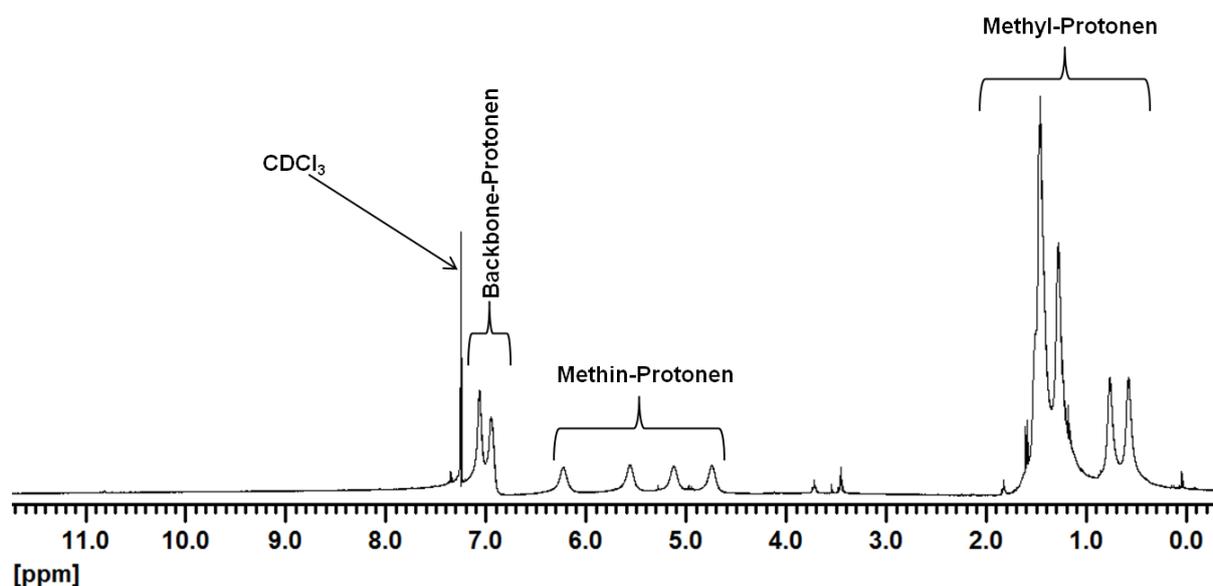


Abbildung 14. ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **36**.

Vergleicht man das erhaltene Spektrum mit dem von 1,3-Diisopropylimidazoliumchlorid **5** fällt sofort auf, dass neben einer viel größeren Anzahl von Signalen der Peak bei 10,66 ppm verschwunden ist, was auf eine erfolgreiche Deprotonierung und Koordination des eingesetzten Imidazoliumsalzes schließen lässt. Die vorhandenen Signalaufspaltungen sind ein Indiz, dass die magnetische Äquivalenz der zuvor chemisch gleichen Wasserstoffatome im entstandenen Komplex aufgehoben ist. Geht man von einer *cis*-Position der beiden Carbene in der äquatorialen Ebene des Oktaeders aus, so wird dieser Zustand nur erreicht, wenn eine stark eingeschränkte Rotation um die Carbenkohlenstoff-Rhenium-Bindungsachse vorliegt. Dieses Phänomen wird durch die sterisch anspruchsvollen *iso*-Propylreste hervorgerufen, die sich aufgrund der gegenseitigen Abstoßung möglichst weit voneinander entfernt anordnen.

Die Imidazolringe müssen sich also in verschiedenen Winkeln verdreht zueinander anordnen, wodurch sich jeweils ein *iso*-Propylrest und ein *Backbone*-Proton jedes Imidazolringes oberhalb bzw. unterhalb der Äquatorialebene befindet. Da die axialen Positionen des Oktaeders unterschiedliche Liganden (Bromo- bzw. Carbonylligand) aufweisen, stellt die äquatoriale Ebene keine Spiegelebene dar, weshalb sich alle Protonen in einer anderen elektronischen Umgebung befinden, was wiederum die oben genannte Aufspaltung der Signale zur Folge hat. Diese Aussage wird vor allem durch die Signalaufspaltung der *iso*-Propylreste untermauert. Jedes Methin-Proton der vier *iso*-Propylgruppen weist im Spektrum eine andere chemische Verschiebung ($\delta = 4,75, 5,14, 5,57$ und $6,24$ ppm) auf. Die Methyl-Wasserstoffe hingegen spalten in ein stark verbreitertes Multiplett ($\delta = 0,4 - 1,8$ ppm) auf. Die Wasserstoffatome im ungesättigten Rückgrat der Imidazolin-2-yliden-Liganden führen zu insgesamt zwei verbreiterten Singulets ($\delta = 6,94$ und $7,06$ ppm). Aus den stark verbreiterten Multipletts des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums lassen sich keine Kopplungskonstanten extrahieren. In Tabelle 3 sind alle Signale mit den jeweiligen Intensitäten und Multiplizitäten aufgelistet.

Tabelle 3: Signalzuordnung im $^1\text{H-NMR}$ für Komplex **36**.

Zuordnung		δ [ppm]	Intensität/Multiplizität
<i>iso</i>-Propylgruppen	Methyl-Protonen	0,59 - 0,77	6 H; m (br)
		1,30 - 1,52	18 H, m (br)
	Methin-Protonen	4,75	1 H, m (br)
		5,14	1 H, m (br)
		5,57	1 H, m (br)
		6,24	1 H, m (br)
Imidazolringe	<i>Backbone</i> -Protonen	6,94	2 H, s (br)
		7,06	2 H, s (br)

Abbildung 15 zeigt das Protonenspektrum von *fac*-Bromotricarbonylbis-(1,3-dicyclohexylimidazolin-2-yliden)rhenium(I) **37**. Benutzt man die erzielten Ergebnisse von Komplex **36**, um das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auszuwerten, so stellt man fest, dass sich diese nahezu 1:1 übertragen lassen.

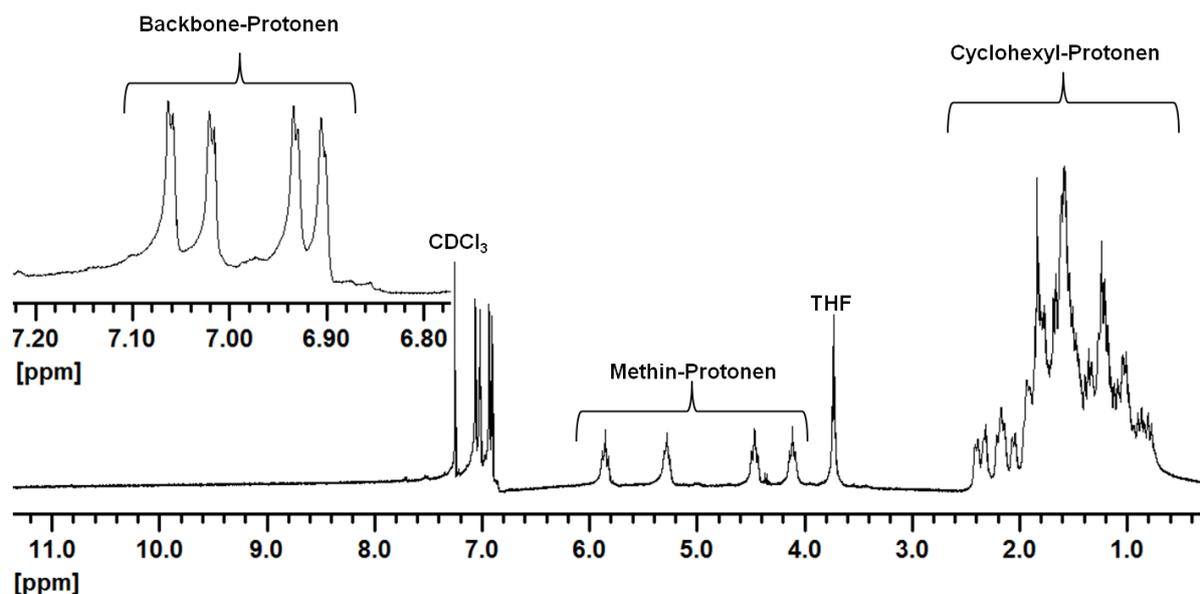


Abbildung 15. ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **37**.

Der sterisch noch anspruchsvollere Cyclohexylrest führt hier konsequenterweise zu einer weitaus größeren Einschränkung der Rotation um die Carbenkohlenstoff-Rhenium-Bindungsachse. Dies äußert sich dadurch, dass die meisten Signale schärfer als bei **36** sind und es möglich ist vereinzelt Kopplungskonstanten zu bestimmen. Die *Backbone*-Protonen führen in diesem Fall zwei Dubletts von Dubletts, die die chemischen Verschiebungen von $\delta = 6,91$ und $7,04$ ppm haben. Aus beiden Signalgruppen lassen sich die gleichen ³*J*-Kopplungskonstanten von ³*J* = 1,6 Hz und ³*J* = 2,0 Hz ermitteln. Die Methin-Protonen der vier Cyclohexyl-Substituenten können den vier Multipletts bei $\delta = 4,11$, $4,46$, $5,28$ und $5,85$ ppm zugeordnet werden und weisen alle eine vicinale Kopplung von ³*J* = 8,0 Hz zu den angrenzenden Methylengruppen des Sechrings auf. Die Methylenprotonen selbst zeigen ein breites Multiplett im Bereich von $\delta = 0,74 - 2,41$ ppm. In der untenstehenden Tabelle 4 sind alle Signale aufgelistet.

Tabelle 4: Signalzuordnung im $^1\text{H-NMR}$ für Komplex **37**.

Zuordnung		δ [ppm]	Intensität/Multiplizität	3J -Kopplung
Cyclohexyl-Reste	Methylen-Protonen	0,74 - 2,41	40 H; m (br)	8,0 Hz
	Methin-Protonen	4,11	1 H, m (br)	8,0 Hz
		4,46	1 H, m (br)	8,0 Hz
		5,28	1 H, m (br)	8,0 Hz
		5,85	1 H, m (br)	8,0 Hz
Imidazolringe	<i>Backbone</i> -Protonen	6,91	2 H, dd	1,6 Hz; 2,0 Hz
		7,04	2 H, dd	1,6 Hz; 2,0 Hz

Den endgültigen Beweis, dass die Aufspaltung der Signale in beiden Komplexen auf die eingeschränkte Rotation um die Carbenkohlenstoff-Rhenium-Bindungsachse zurückzuführen ist, liefert ein kinetisches $^1\text{H-NMR}$ -Experiment. Hierzu werden beide Verbindungen in CDCl_3 gelöst und die Temperatur während der Messung in 10 K Schritten erhöht. Zur besseren Übersicht wird der Verlauf der Signale der jeweiligen Methin- und *Backbone*-Protonen in Abbildung 16 gezeigt.

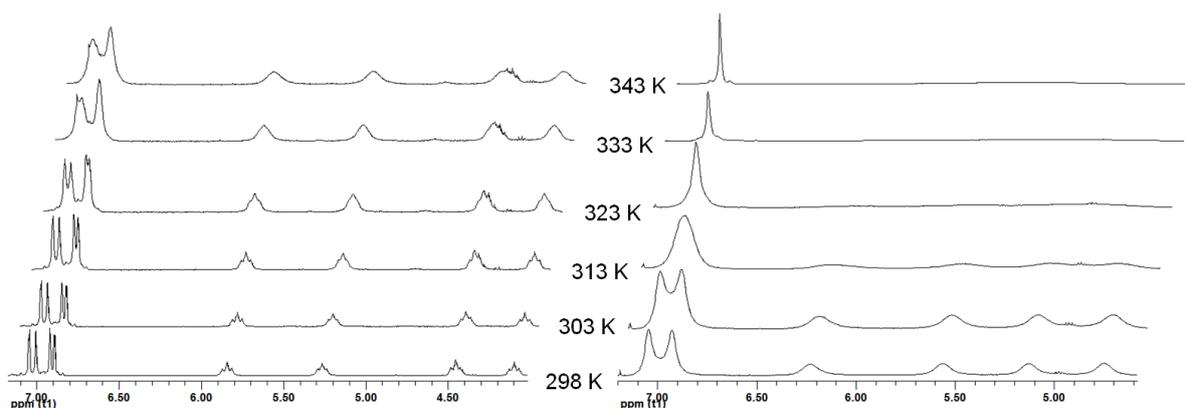


Abbildung 16. Kinetische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **36** (rechts) und **37** (links) im Vergleich. Zu sehen sind die *Backbone*- sowie die Methinprotonen der *iso*-Propyl- bzw. Cyclohexylreste.

Das Verhalten von *fac*-Bromotricarbonylbis-(1,3-diisopropylimidazolin-2-yliden)-rhenium(I) (**36**) während der Temperaturerhöhung (rechts) zeigt, dass die Rotationsbewegung durch die erhöhte Energiezufuhr wieder stattfinden kann, da die *Backbone*-Protonen ab 313 K ein Singulett ergeben. Bei 333 K ist die Koaleszenztemperatur für die Methingruppen erreicht und deren Signale verschwinden. Der Komplex *fac*-Bromotricarbonylbis-(1,3-dicyclohexylimidazolin-2-yliden)rhenium(I) (**37**) hingegen, weist aufgrund seiner sterisch anspruchsvolleren Cyclohexylreste, keine Wiederaufnahme der Rotationsbewegung im gleichen Temperaturintervall auf. Es kommt lediglich zu einer Signalverbreiterung, was auf eine Oszillationsbewegung um einen kleinen Winkel an der Carben-Metallachse hindeutet.

Die Aufhebung der magnetischen Äquivalenz aller Protonen des Komplexes lässt darauf schließen, dass sämtliche Ligandatome ähnlich beeinflusst werden. Vergleicht man das ^{13}C -NMR-Spektrum der Komplexe **36** und **37** mit den jeweiligen zugrundeliegenden Imidazoliumchloriden, stellt man fest, dass jetzt nahezu jedes Kohlenstoffatom ein eigenes Signal aufweist. Am besten lässt sich dies anhand der Carbonyl- und Carbenkohlenstoffatome darstellen (siehe Abbildung 17).

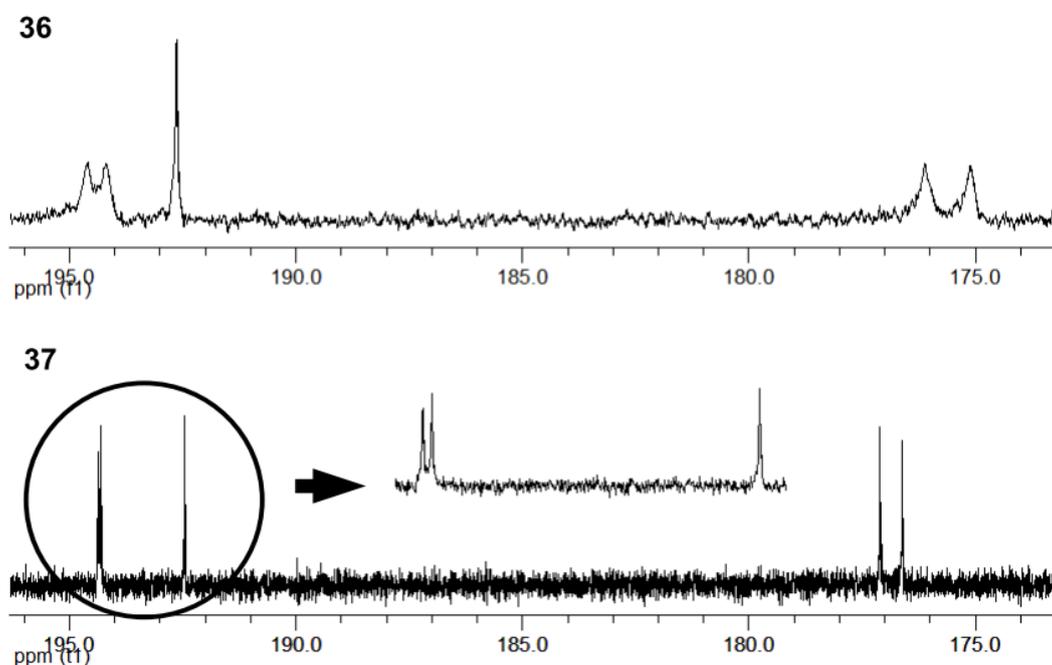


Abbildung 17. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **36** (oben) und **37** (unten). Es werden die Bereiche gezeigt in denen die Carbonyl- und Carbensignale auftreten.

Die unterschiedlichen Peaks bei $\delta = 176,2$ und $175,2$ ppm für die beiden Carbenkohlenstoffatome von *fac*-Bromotricarbonylbis-(1,3-diisopropylimidazolin-2-yliden)rhenium(I) (**36**) sind ein Indikator dafür, dass die beiden Kohlenstoffatome diastereotope Charakteristika aufweisen. Dies wird durch die oben erklärte Stellung der Imidazolringe innerhalb der äquatorialen Ebene des Oktaeders hervorgerufen, die sich auf alle Atome des 1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden-Liganden auswirkt. In Folge dessen wird die elektronische Umgebung der CO-Liganden in *trans*-Position zu den Carbenen in Mitleidenschaft gezogen, so dass diese unterschiedliche chemische Verschiebungen haben ($\delta = 194,6$ ppm ($\text{CO}_{\text{cis-Br}}$), $194,2$ ppm ($\text{CO}_{\text{cis-Br}}$) und $192,6$ ppm ($\text{CO}_{\text{trans-Br}}$)). Die breiten Peaks sind wiederum ein Resultat der leichten Oszillationsbewegung der Liganden um die Carben-Rhenium-Bindungsachse. Für den cyclohexylsubstituierten Komplex **37** gilt im Grunde genommen dasselbe, mit der Ausnahme, dass durch die stärker eingeschränkte Rotation schärfere Peaks vorliegen, die näher zusammen liegen. In Tabelle 5 sind die wichtigsten Kohlenstoffsignale aufgelistet.

Tabelle 5: Vergleich der Carbonyl- und Carbenkohlenstoffsignale im ^{13}C -NMR.

36	37	Zuordnung
$\delta = 194,60$ ppm	$\delta = 194,37$ ppm	$\text{CO}_{\text{cis-Br}}$
$\delta = 194,25$ ppm	$\delta = 194,31$ ppm	$\text{CO}_{\text{cis-Br}}$
$\delta = 192,63$ ppm	$\delta = 192,46$ ppm	$\text{CO}_{\text{trans-Br}}$
$\delta = 176,20$ ppm	$\delta = 177,10$ ppm	Carben
$\delta = 175,20$ ppm	$\delta = 176,60$ ppm	Carben

5.2.1.1.3 Röntgenstrukturanalyse

Durch langsames Einengen von Chloroform werden röntgenfähige Einkristalle der beiden Biscarben-Komplexe **36** und **37** aus gesättigter Chloroform-Lösungen erhalten.

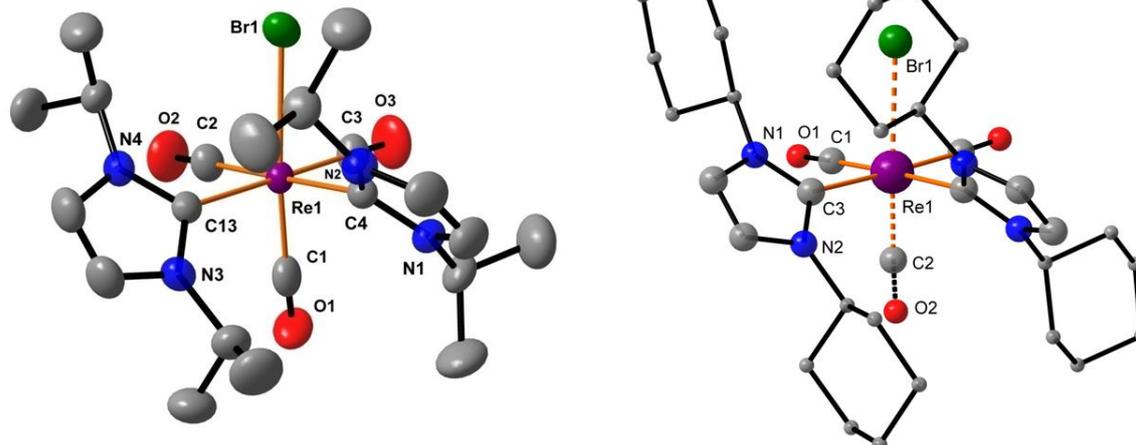


Abbildung 18. Links: Festkörperstruktur^[8] von Komplex **36**. Thermische Ellipsoide sind mit einer 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Rechts: *Ball- and Stick-*Darstellung von Komplex **37**. Gestrichelte Linien symbolisieren eine Fehlordnung. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Abbildung 18 zeigt von Verbindung **36** eine *Diamond-* und eine *Ball and Stick-*Darstellung von **37**. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle aufgelistet. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Molekül von **36**. Wie aus den analytischen Daten der NMR- und IR-Spektroskopie zu erwarten ist, ist das Rheniumzentrum oktaedrisch koordiniert, wobei ein Bromo- und ein Carbonylliganden die axialen Positionen einnehmen und die äquatoriale Ebene aus jeweils zwei *cis*-ständigen NHC- und Carbonylliganden besteht. Alle Bindungslängen und Winkel der NHC-Liganden bewegen sich ebenso wie die Re–C_{CO} Bindungslängen im erwarteten Bereich. Die Diederwinkel Br1–Re1–C4–N2 mit 51.8(3)° und Br1–Re1–C13–N4 mit 40.7(3)° sind charakteristisch für eine propellerartige Anordnung der NHC-Liganden um das Metallzentrum.^[8g,h]

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen der Komplexe **36** und **37** im Vergleich.

36		37	
Re1–Br1	2,6899(5)	2,689(2)	Re1–Br1
Re1–C1	1,923(5)	1,87(2)	Re1–C2
Re1–C2	1,949(3)	1,934(7)	Re1–C1
C13–N3	1,367(4)	1,381(9)	C3–N2
C13–N4	1,365(4)	1,353(8)	C3–N1
Br1–Re1–C1	170,7(1)	175,3(6)	Br1–Re1–C2
Br1–Re1–C2	90,1(1)	91,4(3)	Br1–Re1–C1
Br1–Re1–C13	96,66(8)	94,8(2)	Br1–Re1–C3
C1–Re1–C2	87,1(2)	92,4(6)	C1–Re1–C2
C1–Re1–C13	92,2(2)	91,3(6)	C2–Re1–C3
C2–Re1–C13	89,3(2)	92,4(3)	C1–Re1–C3
N3–C13–N4	103,4(3)	103,0(5)	N1–C3–N2

5.2.1.1.4 Quantenmechanische Berechnungen

Betrachtet man die beiden Kristallstrukturen der Komplexe **36** und **37**, so fällt auf, dass sowohl die Bindungslängen als auch die Anordnung der Liganden um das Metallzentrum sehr ähnlich sind. Um einen besseren Vergleich der beiden Strukturen zu erhalten und um etwaige Festkörperpackungseffekte zu eliminieren, wurden beide Komplexe mit Hilfe von DFT-Berechnungen (B3LYP / 6-31G*, Re-ECP)^[9-15] simuliert. Die dabei erhaltenen geometrischen Werte sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7. Ausgewählte geometrische Werte zum Vergleich der theoretischen Berechnungen mit den experimentellen Befunden. Die Werte in Klammern zeigen die Abweichung vom Experiment.

36			37		
Re1–Br1	2,777	(+0,087)	2,774	(+0,085)	Re1–Br1
Re1–C1	1,892	(-0,031)	1,891	(+0,021)	Re1–C2
Re1–C2	1,944	(-0,005)	1,947	(+0,014)	Re1–C1
Re1–C3	1,952	(+0,017)			
Re1–C4	2,258	(+0,031)			
Re1–C13	2,262	(+0,037)	2,263	(+0,065)	Re1–C3
Br1–Re1–C4– N2	47,8	(-4,0)	48,3		Br1–Re1–C–N (2.Carben)
Br1–Re1–C13– N4	39,4	(-1,3)	40,1	(-0,5)	Br1–Re1–C3– N1
Br1–Re1–C1	171,4	(+0,7)	171,9	(-3,4)	Br1–Re1–C2
Br1–Re1–C2	86,3	(-3,8)	86,9	(-4,5)	Br1–Re1–C1
Br1–Re1–C4	89,7	(+1,7)			
Br1–Re1– C13	96,0	(-0,7)	95,2	(+0,4)	Br1–Re1–C3
C4–Re1–C13	88,9	(+1,9)	89,7	(+0,5)	C3–Re1– (2.Carben)

Mit Ausnahme der Brom-Rhenium-Bindungslänge, welche in der DFT Berechnung wesentlich größer ist, stimmen die berechneten Werte gut mit denen aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen überein. Die schlechte Übereinstimmung des Br-Re-Abstandes lässt sich auf mögliche Packungseffekte im Festkörper zurückführen.

Eine erstaunliche Tatsache ist, dass die Komplexe **36** und **37** in der optimierten Geometrie der DFT-Berechnung, trotz unterschiedlicher Reste an den NHC-Liganden, sehr ähnlich sind. Werden die beiden berechneten Strukturen mit Hilfe des TINKER-Packages^[9-15] in einer Superposition übereinander gelegt, stellt man fest, dass die beiden Geometrien, abgesehen von einer minimalen durchschnittlichen Abweichung von 0,01 Å, nahezu deckungsgleich sind. Diese Ähnlichkeit in der

Ligandenanordnung lässt sich damit begründen, dass *iso*-Propyl- und Cyclohexylreste fast den gleichen sterischen Anspruch in der ersten Koordinationssphäre aufweisen. Dabei drehen sich die Methylgruppen der *iso*-Propylrest genauso wie die beiden Methylengruppen im Cyclohexyl-Ring, die an das Methin-Kohlenstoffatom gebunden sind. Das restliche Ringfragment des Cyclohexylsubstituenten kann so gedreht werden, dass es keinen weiteren sterischen Einfluss auf die erste Koordinationssphäre ausübt. Die beiden übereinandergelegten Strukturen mit *iso*-Propyl- und Cyclohexylresten sind in Abbildung 19 zu sehen.^[9-15]

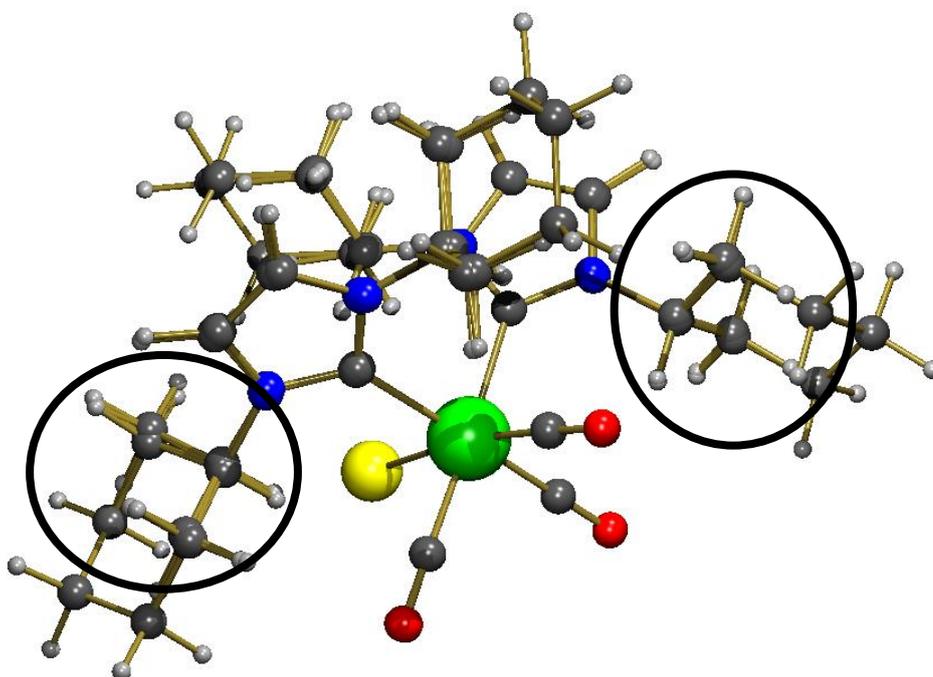


Abbildung 19. Berechnete Superposition der Komplexe **36** und **37**. Die eingekreisten Stellen zeigen die nahezu deckungsgleiche Lage des *iso*-Propyl- und Cyclohexylrestes.

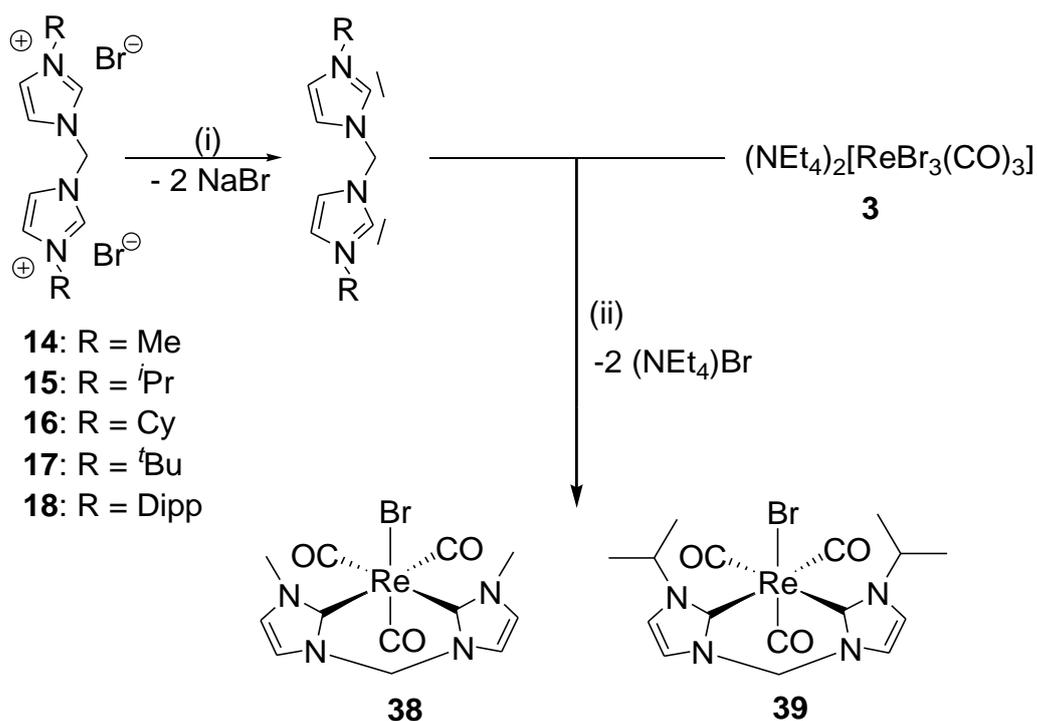
5.2.1.2 Synthese und Charakterisierung von *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-Komplexen

Im Verlauf dieser Doktorarbeit werden mehrere verbrückte *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-alkylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-Komplexe untersucht. Diese variieren sowohl in ihrer Brückenlänge zwischen den Ringen als auch in den Substituenten an den äußeren Stickstoffatomen in 1,1'-Position. Das wichtigste

Kriterium ist die Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Brückenlängen auf die Eigenschaften der verschiedenen Komplexe.

Zur Darstellung der gewünschten methylenverbrückten Biscarbenkomplexe werden mehrere Synthesestrategien untersucht, um eine optimale Syntheseroute zu finden. Bei allen Ansätzen wird, wie bei den einzähnigen 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen, getrocknetes THF als Lösemittel und Natriumbis(trimethylsilyl)amid als Base verwendet. Ein weiterer Vorteil des sterischen Anspruchs von Na(BTSA) ist, dass nicht nur die Koordination ans Rheniumzentrum, sondern auch die Abstrahierung der aciden Methylenbrückenprotonen erschwert wird.

In einer ersten Versuchsreihe wird die Darstellung der Biscarbenkomplexe mittels einer Eintopfsynthese untersucht. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -78 °C gelingt es nicht die *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diylyden)rhenium(I)-Komplexe durch eine Eintopfreaktion von **3**, Bisimidazoliumbromid und Base darzustellen. Genauso wie bei den Komplexen **36** und **37** führt erst die *in situ* Erzeugung des freien Carbens in einem separaten Reaktionsgefäß bei -78 °C zum Erfolg. Die dadurch erreichte kinetische Reaktionskontrolle ermöglicht eine selektive Deprotonierung in 2-Position am Imidazoliumring, ohne dass sofort eine Reaktion mit der Metallvorstufe eintritt. Im nächsten Schritt wird die gelbfarbene Lösung mit dem freien 1,1'-Di-R-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diylyden-Liganden langsam über eine Filterkanüle in ein zweites Reaktionsgefäß mit in THF suspendierter Metallvorstufe **3** transferiert. Anschließend wird das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Mit fortschreitender Reaktion färbt sich die Reaktionslösung tiefbraun und Tetraethylammoniumbromid fällt als weißer Niederschlag aus (Schema 21).



Schema 21. Reaktionsschema zur Darstellung von *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-Komplexen. (i: T = - 78 °C, THF, ii: T = - 78 °C → RT, THF).

Um die beiden Komplexe *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-dimethyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) **38** und *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-diisopropyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) **39** isolieren zu können, musste ein spezielles Reinigungsverfahren entwickelt werden. Eine optimale Reinigung kann durch mehrere Waschstufen erzielt werden, indem die aus der Lösung gewonnenen Rohprodukte nacheinander mit Diethylether, *n*-Hexan und sehr wenig Ethanol (T = - 78°C) gewaschen werden. Während sich diese Prozedur für die Aufarbeitung von **39** ausreichend effektiv zeigt, muss **38** vor dem Waschen zusätzlich über eine Kieselgelsäule filtriert werden, was zu erheblichen Ausbeuteverlusten führt. Sowohl der gelbe Komplex **38** (Ausbeute 25 %) als auch der weiße Komplex **39** (Ausbeute 37 %) liegen als luft- und wasserstabile Feststoffe vor.

Bei der Umsetzung von **3** mit 1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden entsteht, belegt durch NMR- und IR-Untersuchungen, das gewünschte Produkt in kleinen Mengen, es gelingt jedoch nicht die Verbindung zu isolieren. Befinden sich sterisch anspruchsvollere Reste wie *tert*-Butyl oder 2,6-Diisopropylphenyl am Imidazol-Ring, findet keine Reaktion zu den jeweiligen Rheniumkomplexen statt. Dies liegt an einer erhöhten Ringspannung des bei der Chelatisierung entstehenden

Sehrings, da die sperrigen Substituenten gezwungen sind eine ungünstige Position einzunehmen.

5.2.1.2.1 IR-Spektroskopie

Für die Betrachtung der IR-Spektren der methylenverbrückten Biscarbenkomplexe gelten analog die Überlegungen aus Kapitel 5.2.1.1.1. Um auch hier etwaige Festkörpereffekte zu vermeiden, werden die beiden Komplexe zusätzlich in Dichlormethan gelöst und vermessen. Vergleiche der auftretenden Wellenzahlen (gemessen in DCM) mit denen der unverbrückten Komplexen **36** und **37** zeigen, dass die σ -Donorfähigkeiten, wie aufgrund der Methylenbrücke zu erwarten, etwas weniger ausgeprägt sind (Tabelle 8).

Tabelle 8. Vergleich der IR-Schwingungsbanden der unverbrückten Komplexe **36** und **37** mit den methylenverbrückten **38** und **39**.

Komplex	KBr [cm^{-1}]: (CO)	DCM [cm^{-1}]: (CO)
36	2008 (vs), 1908 (vs), 1866 (vs)	2012 (vs), 1917 (vs), 1861 (vs)
37	2006 (vs), 1910 (vs), 1860 (vs)	2009 (vs), 1912 (vs), 1860 (vs)
38	2007 (vs), 1906 (vs), 1873 vs	2012 (vs), 1918 (s), 1873 (s)
39	2005 (vs), 1894 (vs), 1868 (vs)	2011 (vs), 1916 (s), 1873 (s)

Die Brücke hat keinerlei Einfluss auf die Aufspaltung der Banden, da für die Punktgruppensymmetrie nur die unterschiedlichen Ligandatome aus der ersten Koordinationssphäre verantwortlich sind. Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie belegen eine faciale Konfiguration der Carbonylliganden für die Komplexe **38** und **39**. Desweiteren spiegeln die gemessenen Schwingungsanregungsenergien erneut die sehr guten σ -Donor-Eigenschaften der verwendeten NHC-Liganden wider.

5.2.1.2.2 NMR-Spektroskopie

Betrachtet man das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **38** fallen sofort zwei Dubletts gleicher Intensität bei $\delta = 5,87$ und $6,58$ ppm auf, die beide eine Kopplungskonstante von $^2J = 13,4$ Hz aufweisen, was im typischen Bereich einer geminalen Kopplung liegt. Lage, Kopplungskonstante und Intensitätsverteilung der beiden Signale sowie das im Vergleich zum eingesetzten Bisimidazoliumsalz **14** fehlende Singulett bei $\delta = 6,76$ ppm zeigen (Abbildung 20), dass es sich um die beiden Protonen der

Methylenbrücke handelt. Dieses Phänomen lässt sich nur durch eine im Komplex veränderte Topizität der Brücke erklären. Durch die Chelatisierung des Biscarbens bildet sich ein sechsgliedriger Ring aus, wodurch die freie Drehbarkeit um die N-CH₂-N-Achse verloren geht. Wiesen die Protonen im freien Liganden noch homotope Eigenschaften auf, führt die räumliche Anordnung im Komplex zur Diastereotopie.

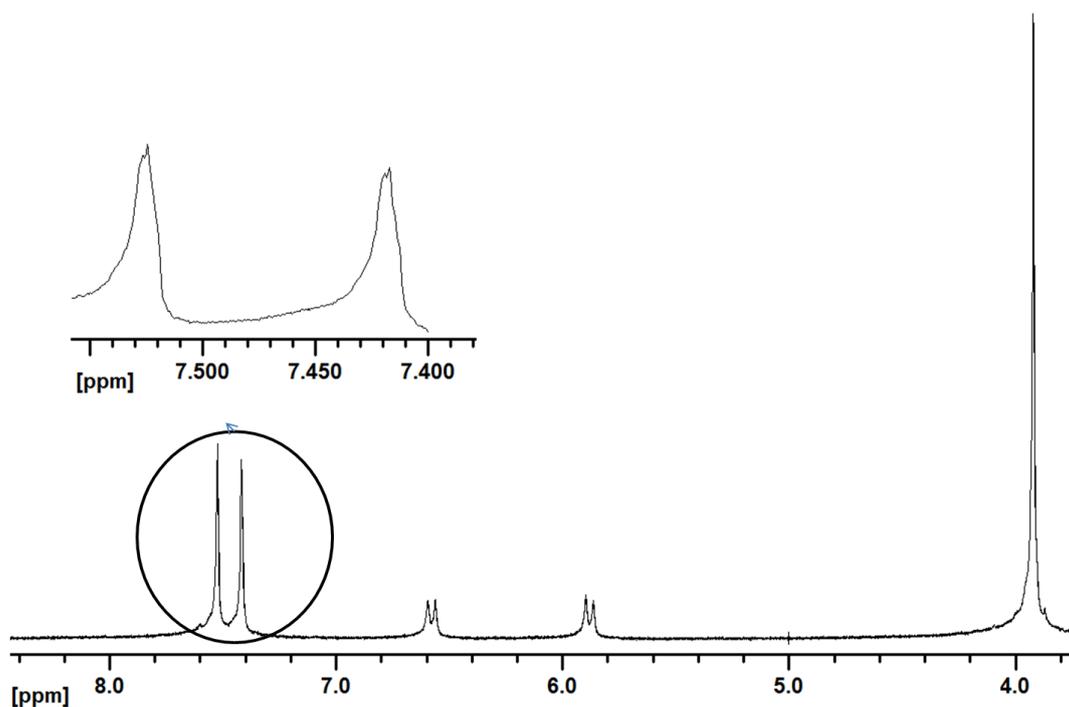


Abbildung 20. ¹H-NMR-Spektrum von **38**. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Aufspaltung der *Backbone*-Protonen.

Zusätzlich zeigen die *Backbone*-Protonen der Imidazolringe eine weitere Aufspaltung, es liegen nun zwei Dubletts vor.

Betrachtet man die Struktur von *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-dimethyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) **38** genauer, bemerkt man dass der Komplex in zwei möglichen Konformationen vorliegen kann, nämlich einer *endo* und einer *exo* Form. Diese beiden Zustände treten auf, da der durch die Chelatisierung aufgespannte Sechsring in einer Art Schmetterlingsbewegung umklappen kann.

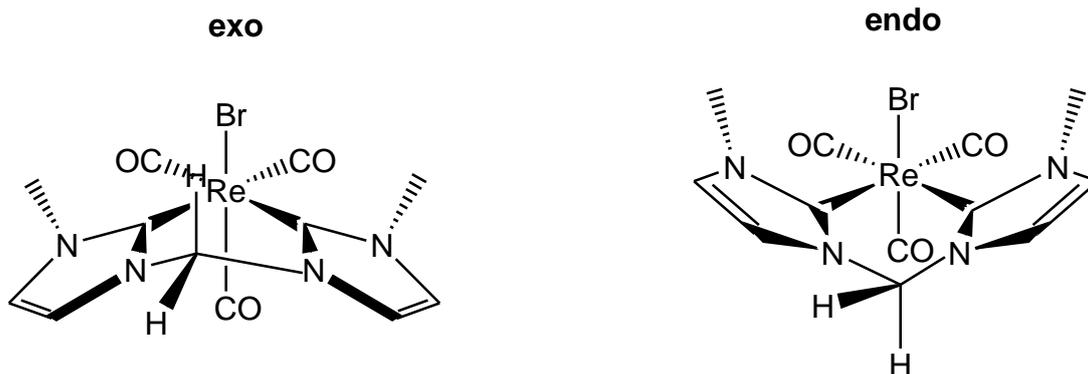


Abbildung 21. Darstellung des *endo*- und *exo*-Zustandes von Komplex **38**.

Es bilden sich also zwei mögliche Konformere, in denen die Substituenten an den Stickstoffen sich entweder ober- oder unterhalb der äquatorialen Ebene befinden (siehe Abb. 21). Da die beiden Zustände energetisch unterschiedlich sind, ist die Umklappbewegung von der Temperatur abhängig. Dieses dynamische Verhalten wurde bereits von *Herrmann et. al* bei *fac*-Iodotricarbonyl(1,1'-dimethyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) beobachtet und beschrieben.^[16] Um die Energiebarriere für das Umklappen zu ermitteln, werden kinetische Messungen, angelehnt an das Experiment von *Herrmann et. al.*^[16], durchgeführt. Dazu werden ¹H-NMR-Spektren bei Temperaturen zwischen 313 und 183 K aufgenommen, die in Abbildung 22 gezeigt sind.

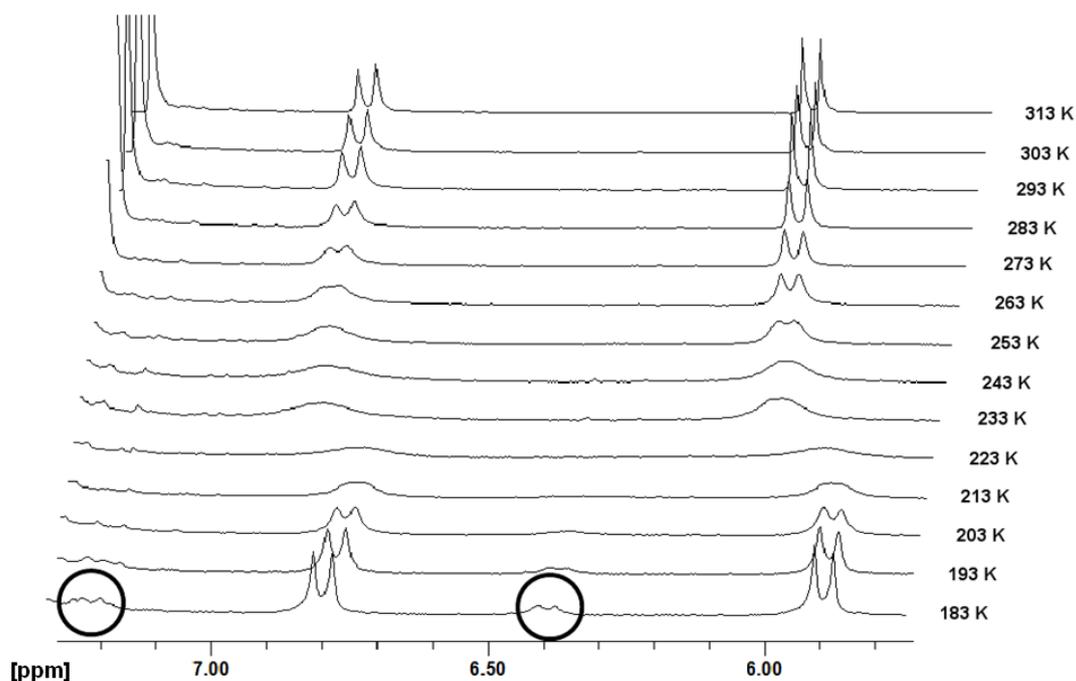


Abbildung 22. Kinetisches ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **38** in Aceton- d_6 gemessen. Die gezeigten Dubletts sind den Methylenprotonen zuzuordnen. Bei 183 K koexistieren der *endo* und *exo* Zustand.

Bei 183 K sind im Spektrum vier Dubletts zu erkennen, was für die Koexistenz beider Konformere spricht. Durch Integration der Signalfächen kann ein Verhältnis der beiden Signalsätze von 13:87 ermittelt werden. Erhöht man die Temperatur, so verschwinden die beiden kleineren Dubletts zunächst vollständig, bei ca. 220 K ist die Koaleszenztemperatur erreicht, was sich durch ein Verschwinden der verbleibenden beiden Dubletts äußert. Im weiteren Temperaturverlauf tauchen zwei Dubletts leicht hochfeldverschoben wieder auf und werden bei höheren Temperaturen immer schärfer, was durch zusätzliche Messungen in DMSO- d_6 gezeigt werden kann. Da es nicht möglich ist mit Standard-NMR-Messungen zu bestimmen, welches der beiden Konformere energetisch bevorzugt ist, erfolgen in Kapitel 5.2.1.2.4 quantenmechanische Berechnungen zu den Energieniveaus der Komplexe **38** und **39**.

Das Umklappen von einem in das andere Konformer ist eine intramolekulare Reaktion erster Ordnung und kann mit der folgenden Gleichgewichtsgleichung beschrieben werden (Abbildung 23), wobei die Bezeichnungen A_1 und A_2 verwendet werden, da keine genaue Zuordnung zu den Zuständen *exo* und *endo* möglich ist.

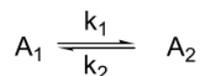


Abbildung 23. Gleichgewichtsreaktion zwischen *endo* und *exo* Zustand.

Benutzt man die oben gezeigten NMR-Spektren, so ist es möglich die Geschwindigkeitskonstanten dieser Gleichgewichtsreaktion bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, indem man diese mit Hilfe der Software WINDNMR^[17] simuliert. Durch mehrere Tests zeigt sich, dass es am Günstigsten ist ein dddd-Spinsystem anzunehmen, indem nur vier statt der üblichen acht Kopplungskonstanten verwendet werden. Als Konstanten dienen die Aufspaltungen der Dubletts ($^2J = 13,4$ Hz) und die verschiedenen Abstände von jeweils zwei Paaren von Dubletts zueinander, da angenommen werden kann, dass jeweils zwei Dubletts zu einem Konformer gehören. Anhand der Simulation ergaben sich die folgenden k Werte (Tabelle 9).

Tabelle 9: k-Werte bei verschiedenen Temperaturen ermittelt mit WINDNMR.^[17]

T [K]	k1[s ⁻¹]	k2[s ⁻¹]
183	48	15
203	89	28
213	274	86
223	570	180
263	4940	1560
273	10640	3360
293	20900	6600

Aus den erhaltenen k-Werten konnten durch einen Eyring-Plot (Abbildung 24), über die Geradensteigung die Aktivierungsenthalpie $\Delta^{\#}H$ der Reaktion ermittelt werden, die in diesem Fall der Aktivierungsenergie E_a entspricht.

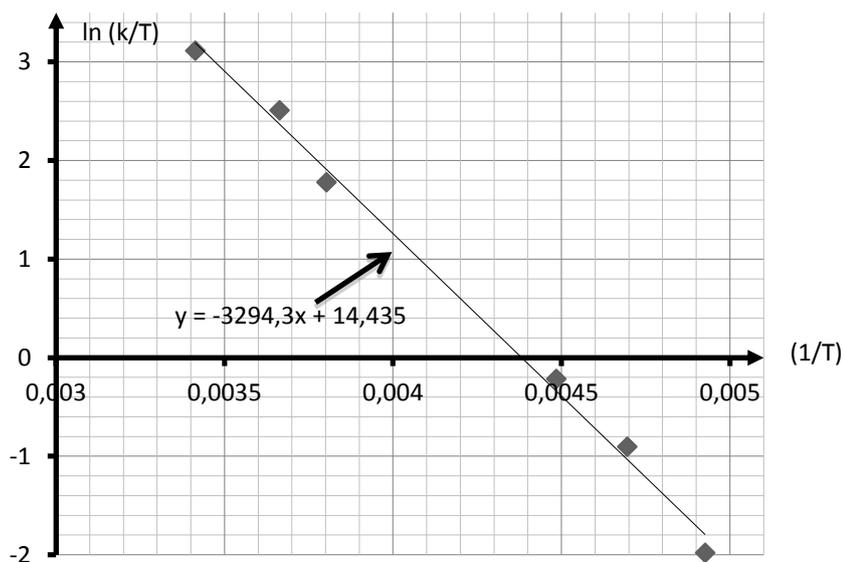


Abbildung 24. Eyring-Plot zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der Gleichgewichtsreaktion von Komplex **38**.

Die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie hat hiernach einen Wert von $\Delta H^\ddagger = 6,55$ kcal/mol, was einen relativ kleinen Energiewert darstellt.

Betrachtet man das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 25) von Komplex **38** erkennt man, dass im Unterschied zu den nicht verbrückten Komplexen **36** und **37** nur ein Carbensignal bei $\delta = 175$ ppm auftritt, wodurch folglich auch nur zwei Carbonyl-Kohlenstoff-Peaks ($\delta = 191,4$ ppm und $\delta = 196,4$ ppm) vorhanden sind.

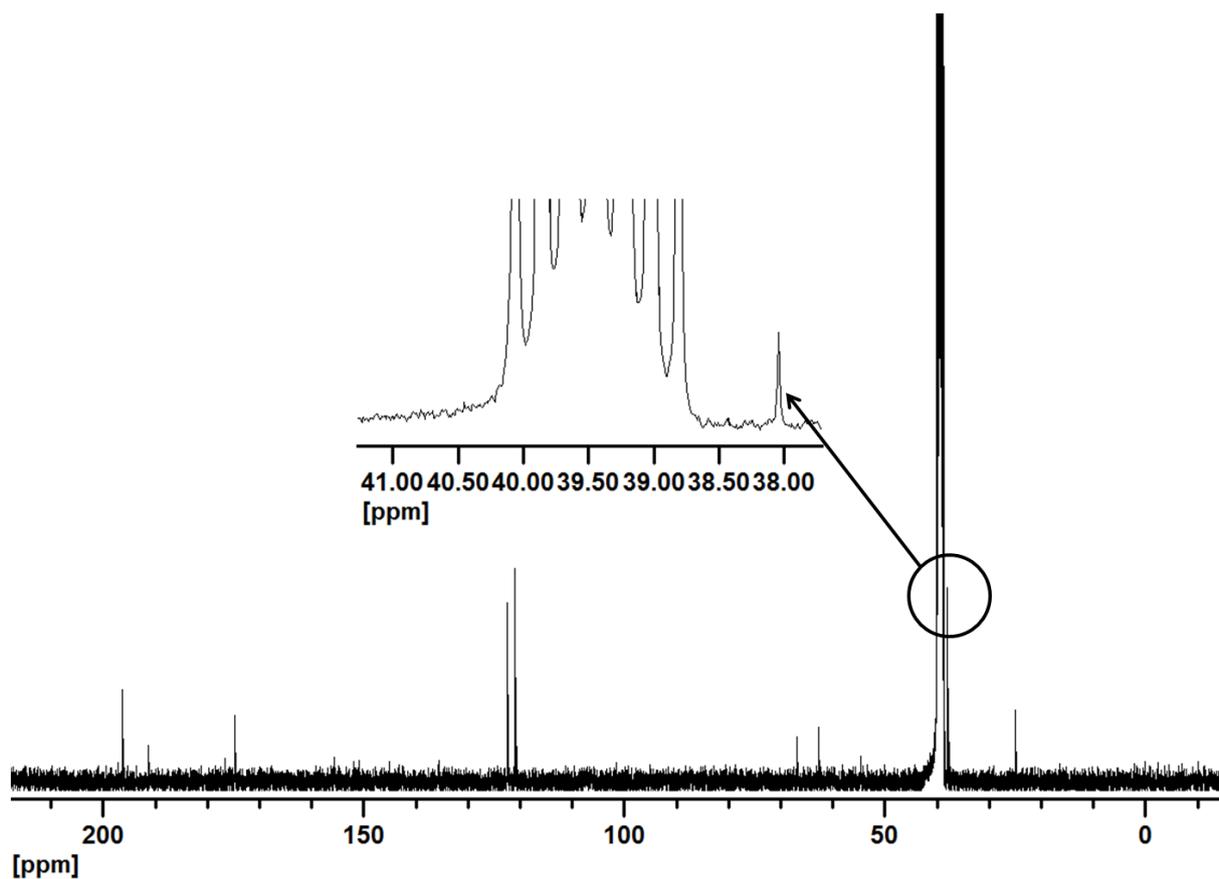


Abbildung 25. ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **38**.

Dies lässt sich durch das Vorhandensein einer Spiegelebene σ erklären, die senkrecht auf der äquatorialen Ebene steht und den Methylen-Kohlenstoffatom der Brücke und das Metallzentrum enthält.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 26) von **38** treten zwei Signalgruppen für die Methylen-Brücke auf, die sich aber erst bei 333 K als Dubletts ($\delta = 6,7$ ppm und $\delta = 5,9$ ppm) mit der Kopplungskonstante $^2J = 13,2$ Hz auflösen lassen. Dies legt die Vermutung nahe, dass sich die Koaleszenztemperatur im Bereich zwischen 280-310 K befindet. Als weitere Signalgruppe bei $\delta = 5,3$ ppm kann für die Methin-Protonen des *iso*-Propylrestes ein Multipllett mit der Kopplungskonstante $^3J = 6,4$ Hz detektiert werden.

T = 333 K

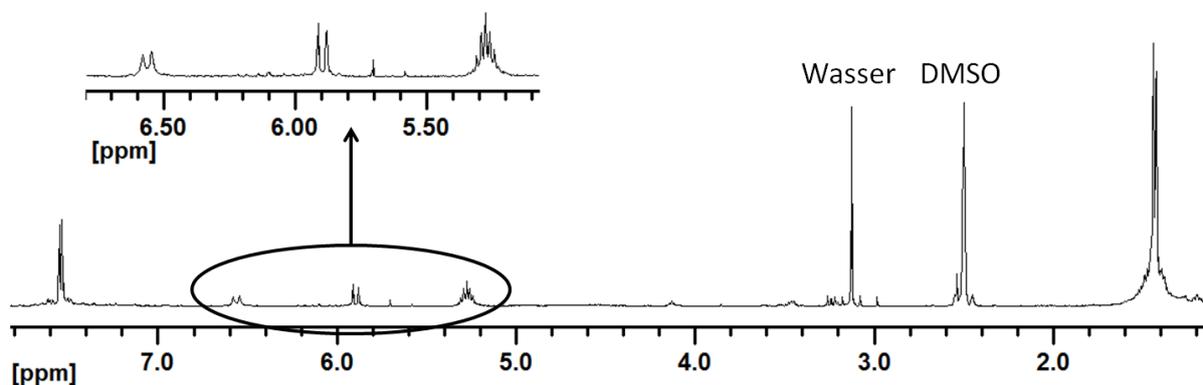


Abbildung 26. ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **39** aufgenommen bei 333 K in DMSO-d_6 .

Da auch hier die Methylen-Brücke diastereotopie Charakteristika aufweist, zeigt **39** ein ähnliches dynamisches Verhalten.

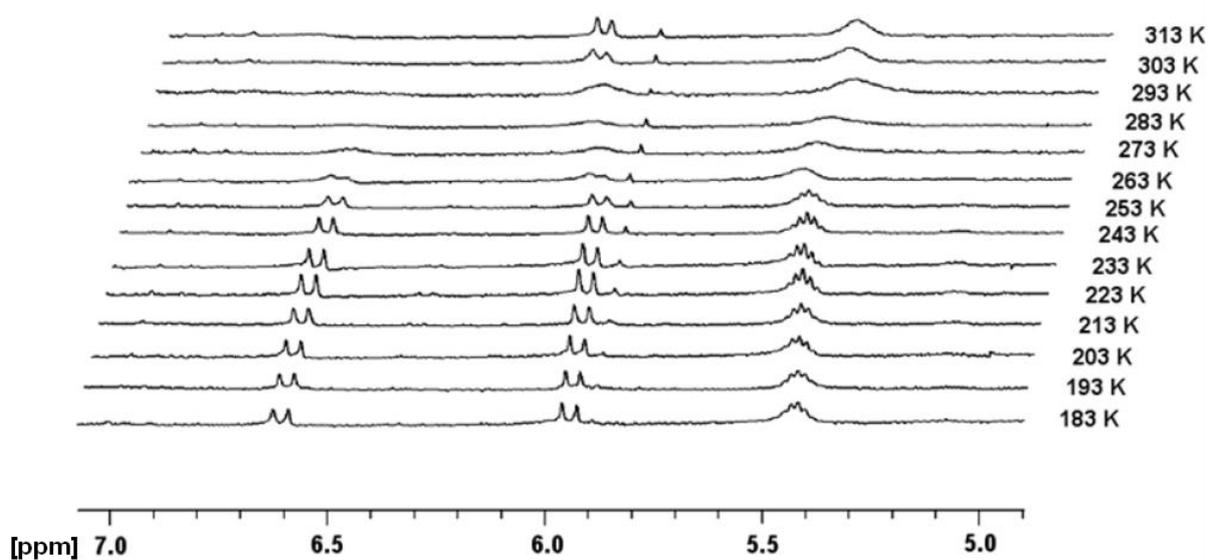


Abbildung 27. Kinetisches ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **39** in Aceton- d_6 . Die gezeigten Dubletts sind den Methylenprotonen zuzuordnen.

Betrachtet man das Spektrum bei 183 K und vergleicht dieses mit dem von Komplex **38** bei derselben Temperatur zeigt sich, dass hier keine vier Dubletts auftreten. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass es nicht möglich ist soweit herunter zu kühlen, dass beide Konformere nebeneinander vorliegen. Die Löslichkeit von Verbindung **39** verhindert, dass in einem anderen Lösemittel als Aceton- d_6 weitere Spektren bei tieferen Temperaturen aufgenommen werden können. Um

auszuschließen, dass die Koexistenz der beiden Konformere nicht bei höheren Temperaturen auftritt, werden zusätzlich Spektren in DMSO-d₆ (Abbildung 28) aufgenommen.

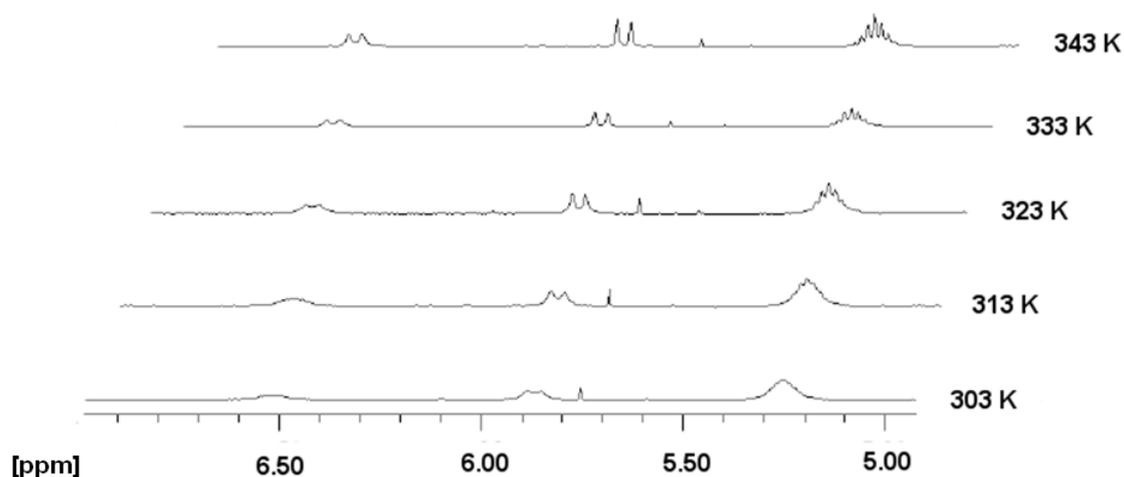


Abbildung 28. Kinetisches ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **39** in DMSO-d₆ gemessen. Die gezeigten Dubletts sind den Methylenprotonen eines Konformers zuzuordnen.

Wie vermutet befindet sich die Koaleszenztemperatur mit ca. 280 K sehr nahe an der Raumtemperatur. Oberhalb der Koaleszenztemperatur taucht das zweite Dublett bei $\delta = 6,7$ ppm in Aceton-d₆ nicht wieder auf, während in DMSO-d₆ beide Dubletts stets sichtbar bleiben.

Hier gestaltet sich die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten für das Konformerengleichgewicht etwas schwieriger. Es werden drei Näherungen gemacht:

1. Es wird angenommen, dass es theoretisch möglich ist, soweit abzukühlen ($T < 183$ K), dass beide Konformere koexistieren.
2. Die beiden Komplexe **38** und **39** sind sich so ähnlich, dass die Abstände zwischen den vier Dubletts in einem ähnlichen Verhältnis vorliegen sollten.
3. Desweiteren wird angenommen: DMSO und Aceton sind sich so ähnlich in ihrem Einfluss auf die gelösten Komplexe verhalten, dass die Spektren gemessen in beiden Lösemitteln zur Auswertung herangezogen werden können.

Zieht man wieder die Software WINDNMR^[17] zur Ermittlung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k heran, ergeben sich die Werte in Tabelle 10.

Tabelle 10. k -Werte bei verschiedenen Temperaturen ermittelt mit WINDNMR.^[17]

T [K]	k1[s ⁻¹]	k2[s ⁻¹]
183	0,87	0,13
253	104	16
263	296	44
273	392	59
283	1218	182
293	3480	520
303	5368	802
323	10875	1625
333	16669	2491
343	24917	3723

Hieraus ergibt sich der folgende *Eyring*-Plot (Abbildung 29) mit der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie von $\Delta H^\ddagger = 9,96$ kcal/mol.

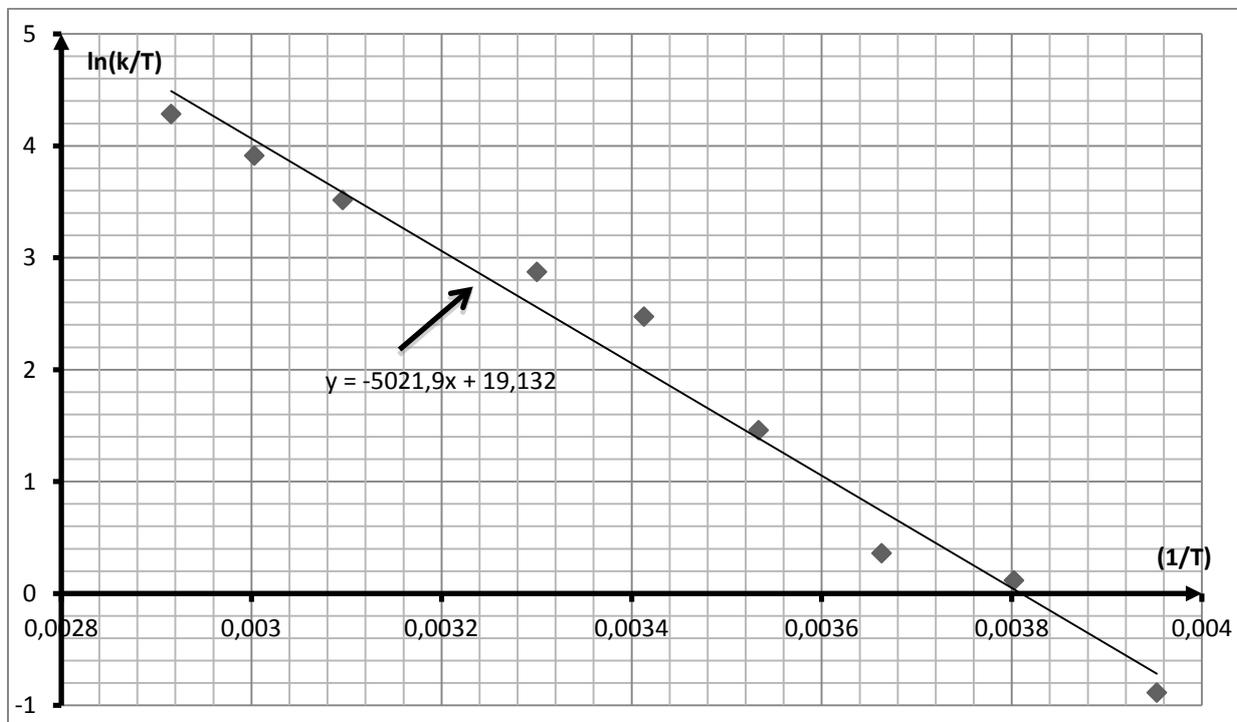


Abbildung 29. *Eyring*-Plot zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der Gleichgewichtsreaktion von Komplex 39.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 30) treten erneut drei Peaks im Tieffeld auf, zwei Carbonyl-Kohlenstoffatome ($\text{CO}_{\text{trans-Br}}$ $\delta = 191,1$ ppm und $\text{CO}_{\text{trans-NHC}}$ $\delta = 195,9$ ppm), sowie ein Carben-Signal bei $\delta = 173,7$ ppm. Auch hier verhindert das Vorhandensein einer Spiegelebene, die senkrecht auf der äquatorialen Ebene steht und den Methylene-Kohlenstoff der Brücke und das Metallzentrum enthält, das Aufspalten der Carbensignale.

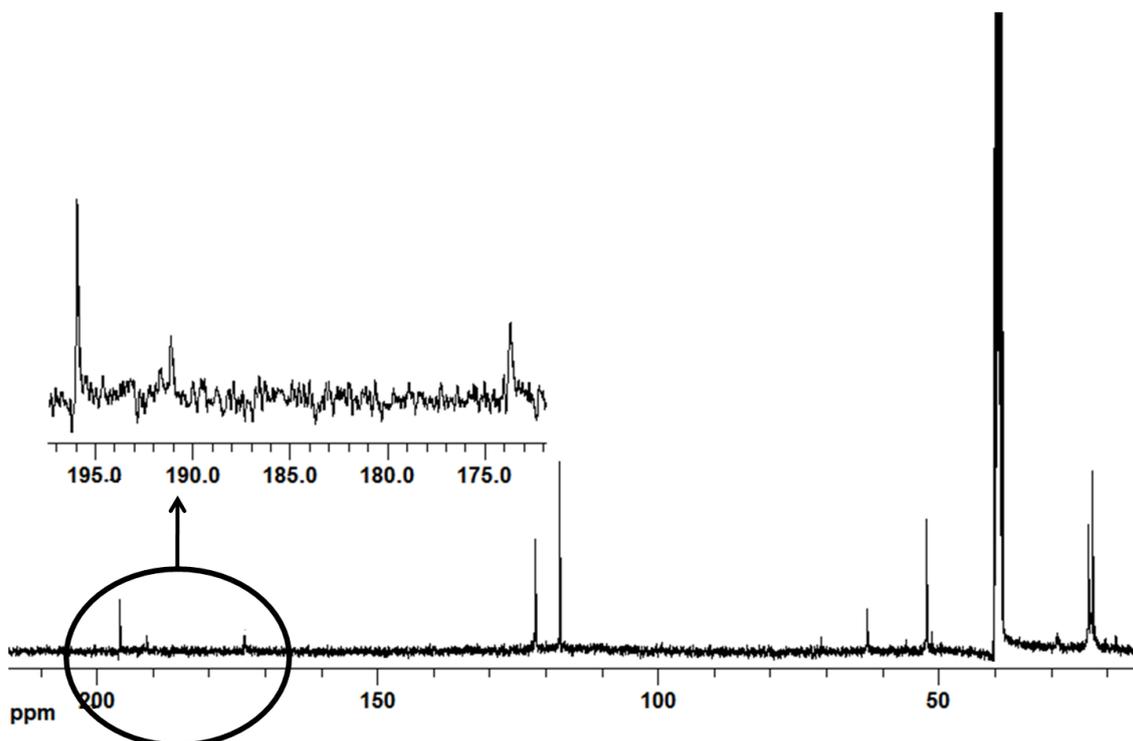


Abbildung 30. ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **39** gemessen in DMSO-d_6 bei RT.

Die leichte im Vergleich zu **38** auftretende Hochfeldverschiebung der Signale kann mit dem etwas höheren +I-Effekt der *iso*-Propyl-Substituenten erklärt werden, die durch die leicht erhöhte Elektronendichte für eine stärkere Abschirmung sorgen (Tabelle 11).

Tabelle 11. Ausgewählte Kohlenstoffsignale aus dem ^{13}C -NMR von **38** und **39**.

Komplex	CO^{NHC} [ppm]	CO^{Br} [ppm]	$\text{NCN}^{\text{(Carbene)}}$ [ppm]	NCHCHN [ppm]
38	196,4	191,4	174,9	122,6; 121,0
39	195,9	191,1	173,7	122,0; 117,6

Die beiden Komplexe weisen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR sehr große Parallelen in Symmetrie und dem dynamischen Verhalten auf. Die kinetischen

Untersuchungen zeigen jedoch Unterschiede in den energetischen Niveaus der einzelnen Konformere, was sich in den Werten der ermittelten Aktivierungsenergien widerspiegelt.

5.2.1.2.3 Röntgenstrukturanalyse

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **38** können durch langsames Verdampfen einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden. Die Struktur weist eine Fehlordnung bezüglich der axial angeordneten Bromo- und Carbonylliganden auf, weshalb eine Verfeinerung nicht möglich ist und die Analyse nur zum Nachweis der Struktur genutzt werden kann.

Die Messung^[8a-f] bestätigt die oktaedrische Geometrie und die faciale Anordnung der CO-Liganden und verifiziert somit die Ergebnisse aus den IR- und NMR-Untersuchungen.

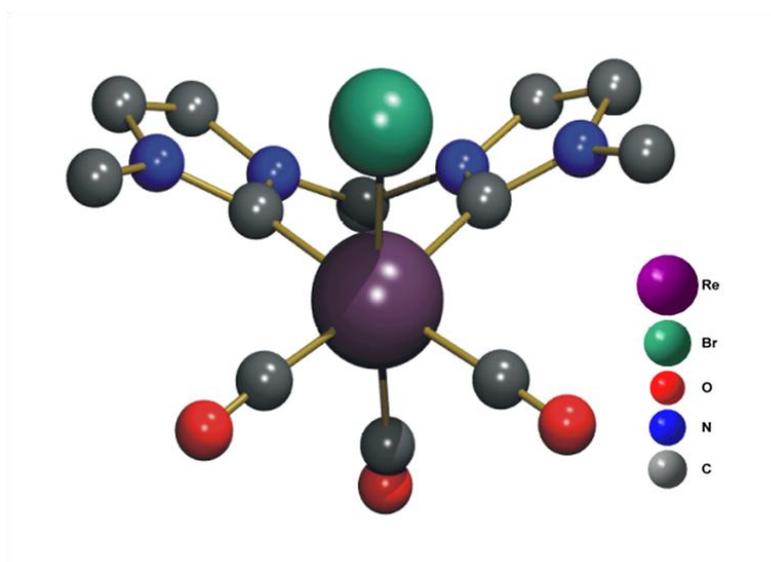


Abbildung 31. Aus der Röntgenstruktur erzeugte *Ball- and Stick*-Darstellung von Komplex **38**.

5.2.1.2.4 Quantenmechanische Berechnungen

Um die Ergebnisse aus den kinetischen Untersuchungen auch theoretisch zu untermauern, werden auf Basis der NMR Zeitskala DFT-Berechnungen (B3LYP / 6-31G* mit Re-ECP)^[9-15,18] durchgeführt. Neben der Ermittlung der Energien der *endo* und *exo* Konformere, erfolgt zusätzlich die Berechnung des Übergangszustandes.

Abbildung 32 zeigt den Verlauf der freien Reaktionsenthalpie ΔG für das Konformerengleichgewicht von **38** und **39** in DMSO als Lösemittel.

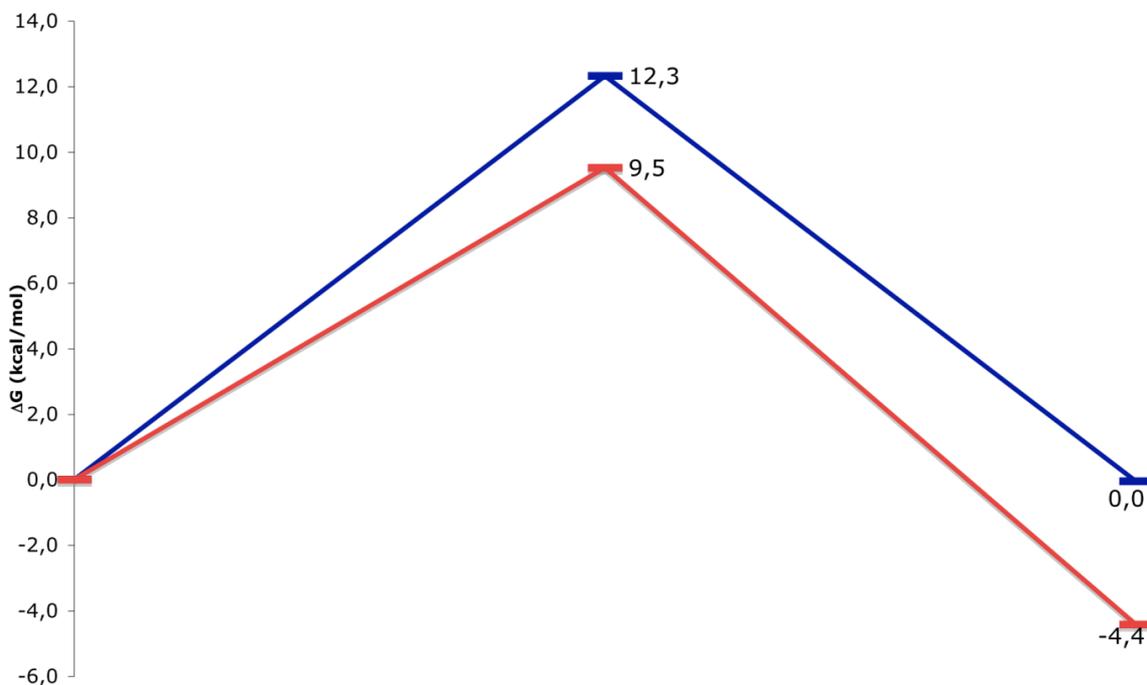


Abbildung 32. Verlauf der freien Reaktionsenthalpie für die Komplexe **38** (blau) und **39** (rot) in DMSO.

Komplex **38**, welcher einen *N*-Methyl substituierten Biscarben-Liganden enthält, weist eine energetische Differenz zwischen den *endo* und *exo* Zuständen von 2 kcal/mol auf, wobei das *exo* - Konformer energetisch bevorzugt ist. Für Verbindung **39** ist die *exo* Form mit einer Energiedifferenz von 5,1 kcal/mol ebenso der stabilere Zustand. Abbildung 33 zeigt die verschiedenen Konformere in ihrer optimierten Geometrie.^[9-15,18]

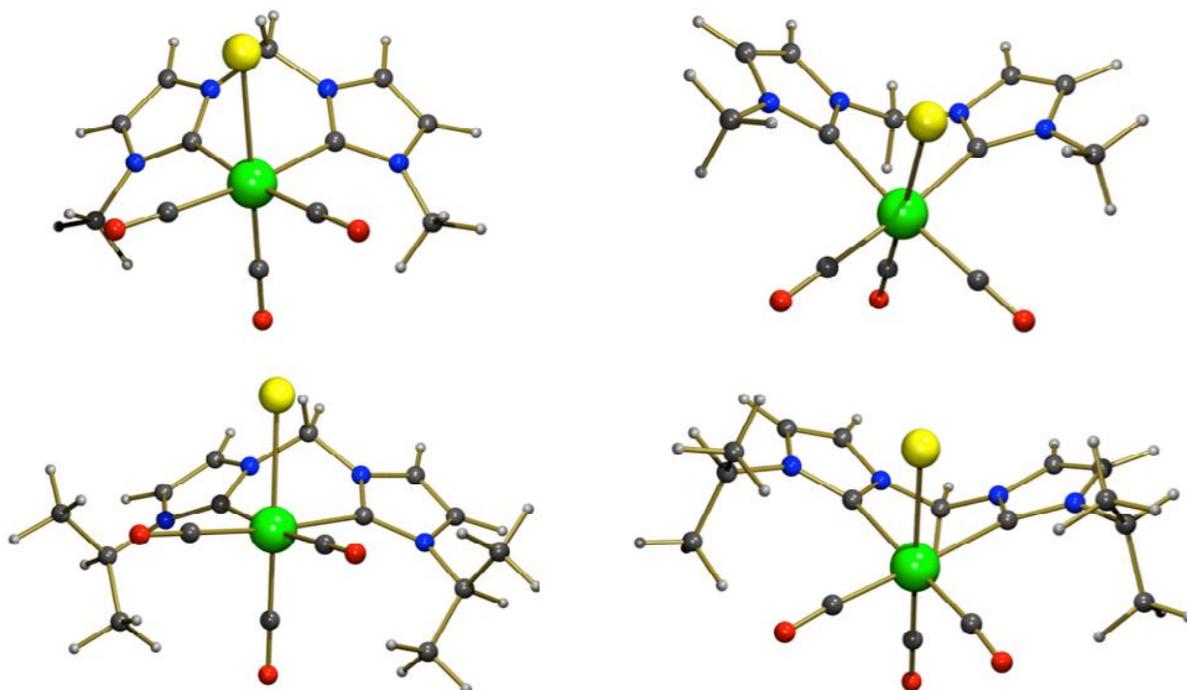


Abbildung 33. *Exo* (linke Seite) und *endo* (rechte Seite) Zustände der geometrieoptimierten Komplexe **38** (oben) und **39** (unten).

Zusätzlich zu den Strukturen der Komplexe kann die optimierte Geometrie der Übergangszustände berechnet werden (siehe Abb. 34). Charakteristisch für die Übergangszustände ist, dass sich beide Heterocyclen und die Methylenbrücke in der äquatorialen Ebene befinden.

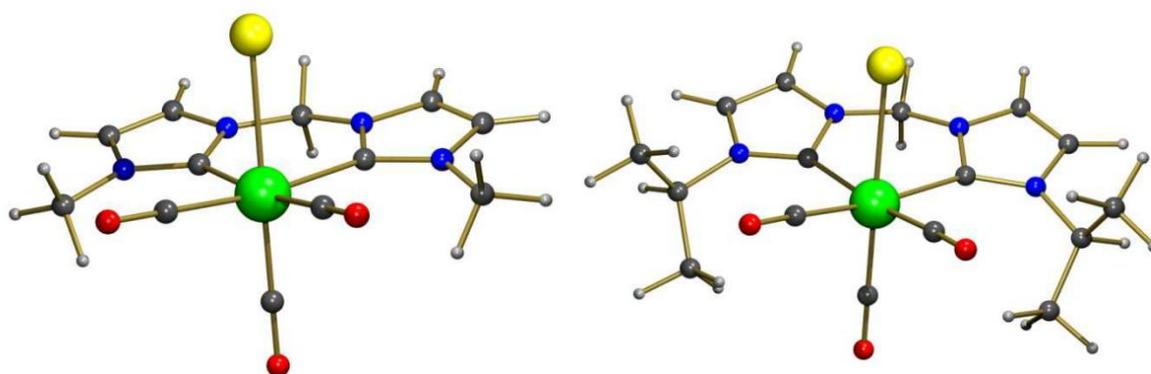


Abbildung 34: Berechnete optimierte Geometrie der Übergangszustände der Komplexe **38** und **39**.

Die freien Enthalpien der Übergangszustände korrespondieren mit den Energiebarrieren des „Umklapp“-Prozesses und können mit den aus den NMR-Studien ermittelten Koaleszenztemperaturen verknüpft werden. Im Fall von Komplex

38 beträgt die Barriere $\Delta H = 9,5$ kcal/mol für beide Konformere. Geht man bei Verbindung **39** vom weniger günstigen *endo* Zustand aus, beträgt die Aktivierungsbarriere 6,8 kcal/mol und 11,9 kcal/mol, wenn vom *exo* Konformer ausgegangen wird. Durch Betrachtung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Komplexverbindungen bei Raumtemperatur, kann durch die theoretischen Berechnungen und der experimentell ermittelten niedrigen Energiebarriere davon ausgegangen werden, dass entweder das energetisch bevorzugte Konformer vorliegt oder aufgrund der zeitlichen Auflösung im NMR nur ein Gleichgewichtszustand detektiert wird.

Aufgrund der berechneten höheren Energiebarriere für Komplex **39** sollte die Koaleszenztemperatur höher liegen als bei **38**, was durch die experimentellen Befunde bestätigt wird.

5.2.1.3 Synthese von *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-ethylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-Komplexen

Verlängert man die Brücke zwischen den beiden Imidazolringen um eine Methylengruppe, eröffnet sich eine modifizierte Syntheseroute für die jeweiligen *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-ethylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-Komplexe (Abbildung 35).

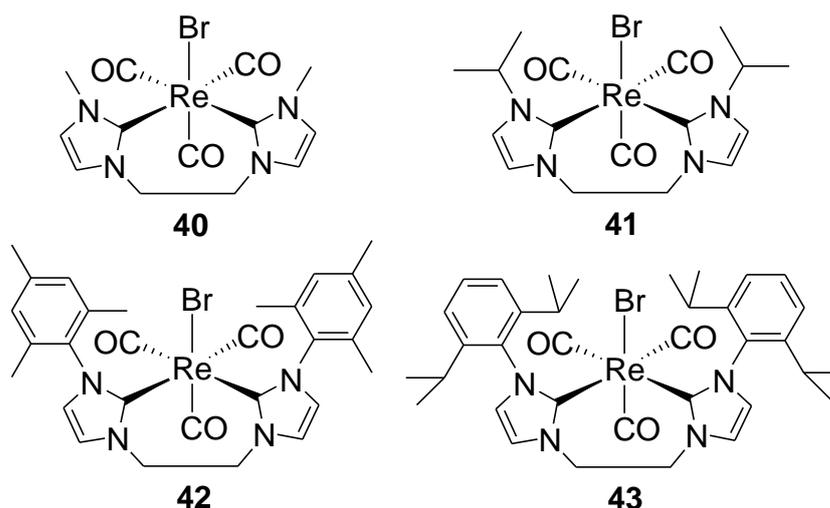


Abbildung 35. Synthetisierte ethylenverbrückte Bis-NHC-Komplexe.

Am Anfang werden die Komplexe **40-43** nach den gleichen Reaktionsbedingungen wie die methylenverbrückten Bis-NHC-Komplexe **38** und **39** synthetisiert. Ebenso

kann bei der Reinigung der Rohprodukte genauso verfahren werden, wobei hier aber auf einen zusätzlichen Filtrationsschritt über Silikagel verzichtet werden kann. Im Verlauf der Synthesearbeiten zeigt sich jedoch, dass es ebenso möglich ist diese Gruppe von Komplexen in einer Eintopfsynthese bei Raumtemperatur darzustellen. Die Ursache hierfür liegt in der im Vergleich zur Methylenbrücke geringeren Acidität der Ethylenprotonen, was wiederum eine selektivere Deprotonierung der 2-Position im Imidazoliumring begünstigt und Nebenreaktion vermindert. Der durch die Chelatisierung entstehende siebengliedrige Ring sollte eigentlich energetisch ungünstiger sein als ein Sechsring, trotzdem lassen sich die Komplexe **40-43** in besseren Ausbeuten (29-59%) isolieren als **38** und **39**. Der Grund liegt in der größeren Flexibilität des Siebenrings, so dass ein größerer Drehwinkel um die Carben-Rhenium-Achse möglich ist. Dadurch können sich die sperrigen Substituenten an den Stickstoffatomen energetisch etwas günstiger in der Koordinationssphäre anordnen und die Ringspannung wird kleiner. Anders als bei den bisher untersuchten Komplexsystemen gelingt dadurch die Synthese mit sterisch anspruchsvolleren Arylresten am *N*-Heterocyclus (**42** und **43**). Abbildung 36 zeigt die allgemeine räumliche Anordnung der Liganden eines ethylen- und eines methylenverbrückten Bis-NHC-Komplexes (*endo*-Konformer).

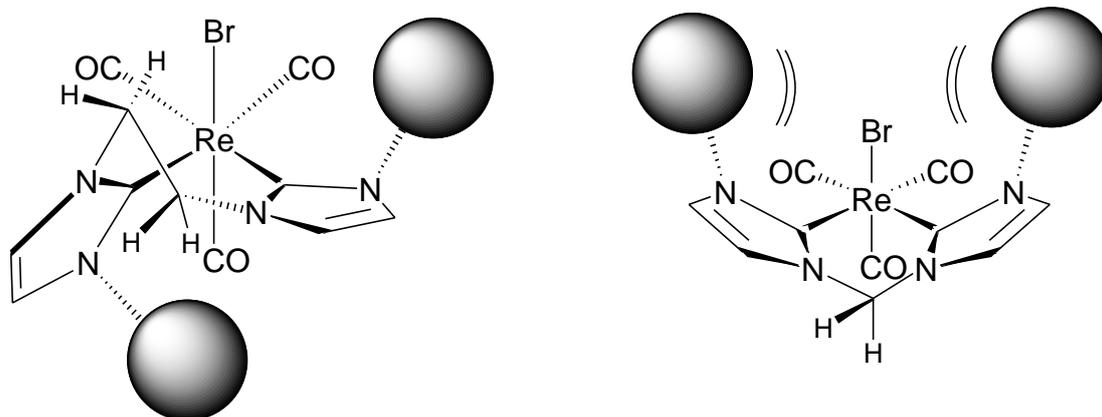


Abbildung 36. Allgemeine räumliche Anordnung der *endo*-Konformere eines ethylen- bzw. methylenverbrückten Bis-NHC-Rheniumkomplexes.

Vergleicht man die Stellung der Imidazolringe (Substituenten als Kugeln dargestellt) wird ersichtlich, dass der Siebenring eine günstigere Positionierung der Substituenten unterhalb bzw. in der Äquatorialebene ermöglicht. Im sechsgliedrigen System befinden sich beide Reste immer gleichzeitig ober- oder unterhalb der

äquatorialen Ebene, was eine ungünstige sterische Wechselwirkung mit den axialen Liganden hervorruft. In beiden Komplexsystemen kann durch eine Drehung der Substituenten um die N-C-Achse die Abstoßung teilweise weiter verringert werden. Dadurch ist es möglich ethylenverbrückte Bis-NHC-Komplexe mit sterisch anspruchsvolleren arylsubstituierten Liganden darzustellen. Die planare Struktur der Phenylringe ermöglicht es, im Gegensatz zu *tert*-Butylsubstituenten, die Reste so zu drehen, dass die Wechselwirkung reduziert werden kann. Aufgrund der sperrigeren *iso*-Propylgruppen in *ortho*-Stellung ist dieser stabilisierende Effekt für Mesitylreste größer als für 2,6-Diisopropylphenylsubstituenten, was sich gegenüber **42** in einer geringeren Ausbeute für **43** äußert.

5.2.1.3.1 IR-Spektroskopie

Für die *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-di-*R*-3,3'-ethylen-diimidazolin-2,2'-diyliden) rhenium(I)-Komplexe gelten alle bisher getroffenen Betrachtungen analog, da sich die Symmetrie in der ersten Koordinationssphäre nicht ändert. Die einzige Besonderheit tritt bei der Messung von **43** in KBr auf. Im IR-Spektrum kann eine vierte Bande gemessen werden, was im Widerspruch zu der vorliegenden C_s-Punktgruppensymmetrie steht. Vermutlich ist dieses Phänomen auf einen Festkörpereffekt, verursacht durch das sehr polare Medium Kaliumbromid, zurückzuführen. Bei einer erneuten Messung in DCM verschwindet diese Schwingungsbande (Tabelle 12).

Tabelle 12. IR-Carbonylschwingungsbanden der synthetisierten ethylenverbrückten Komplexe.

Komplex	KBr [cm ⁻¹]: (CO)	DCM [cm ⁻¹]: (CO)
3	1999 (vs); 1869 (vs)	—————
40	2000 (vs), 1887 (vs), 1859 (vs)	2009 (vs), 1910 (s), 1869 (s)
41	2006 (vs), 1901 (vs) , 1853 (vs)	2008 (vs), 1910 (s), 1868 (s)
42	2002 (vs), 1899 (s), 1871 (s)	2011 (vs), 1913 (s), 1875 (s)
43	2006 (vs), 1911 (s), 1880 (s), 1857 (s)	2008 (vs), 1904 (s), 1880 (s)

Die in DCM erhaltenen Werte zeigen, dass vorrangig die Alkylenbrücke und nicht die am Stickstoffatom befindlichen Reste den Haupteinfluss auf die σ -Donorwirkung der Biscarbenliganden ausübt.

5.2.1.3.2 NMR- Spektroskopie

Im folgenden Kapitel werden jeweils ein Vertreter mit alkylichen Resten Bromotricarbonyl(1,1'-diisopropyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) **41** und einer mit arylischen Substituenten (**42**) an den Imidazolstickstoffatomen genauer diskutiert, während die erzielten Ergebnisse analog auf die anderen Komplexe übertragen werden.

Um die auftretenden Phänomene in den ^1H -NMR-Spektren der synthetisierten *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-Komplexe besser deuten zu können, wird als erstes exemplarisch das Protonenspektrum des Ligandsalzes 1,1'-Diisopropyl-3,3'-ethylendiimidazoliumdibromid **20** diskutiert. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf dem Signal der Ethylenbrückenprotonen, welches ein Singulett bei $\delta = 4,60$ ppm aufweist (Abbildung 37). Im Ligandsalz sind diese vier Wasserstoffatome demnach alle magnetisch äquivalent, da hier eine freie Rotationsbewegung um die $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -Achse stattfinden kann.

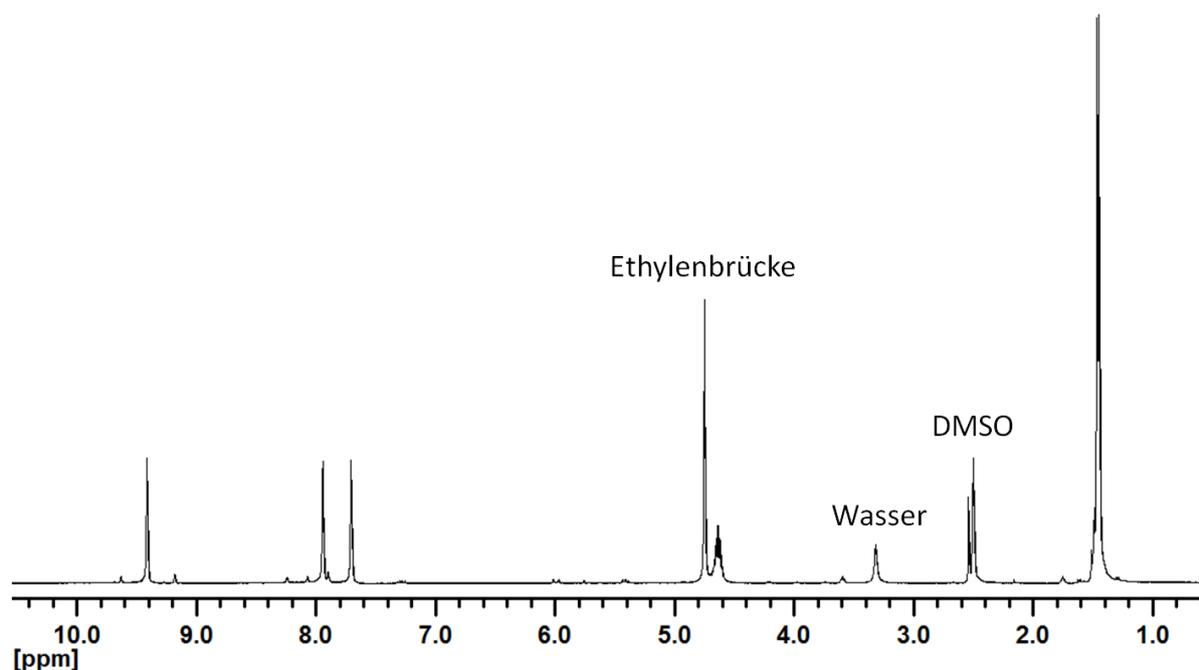


Abbildung 37. ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **20** gemessen in DMSO-d_6 bei RT.

Vergleicht man dieses Spektrum mit dem des daraus resultierenden Komplexes **41**, so stellt man fest, dass die Protonen der Brücke nicht mehr homotop sind, sondern in zwei Multipletts bei $\delta = 4,50$ und $\delta = 4,85$ ppm aufspalten.

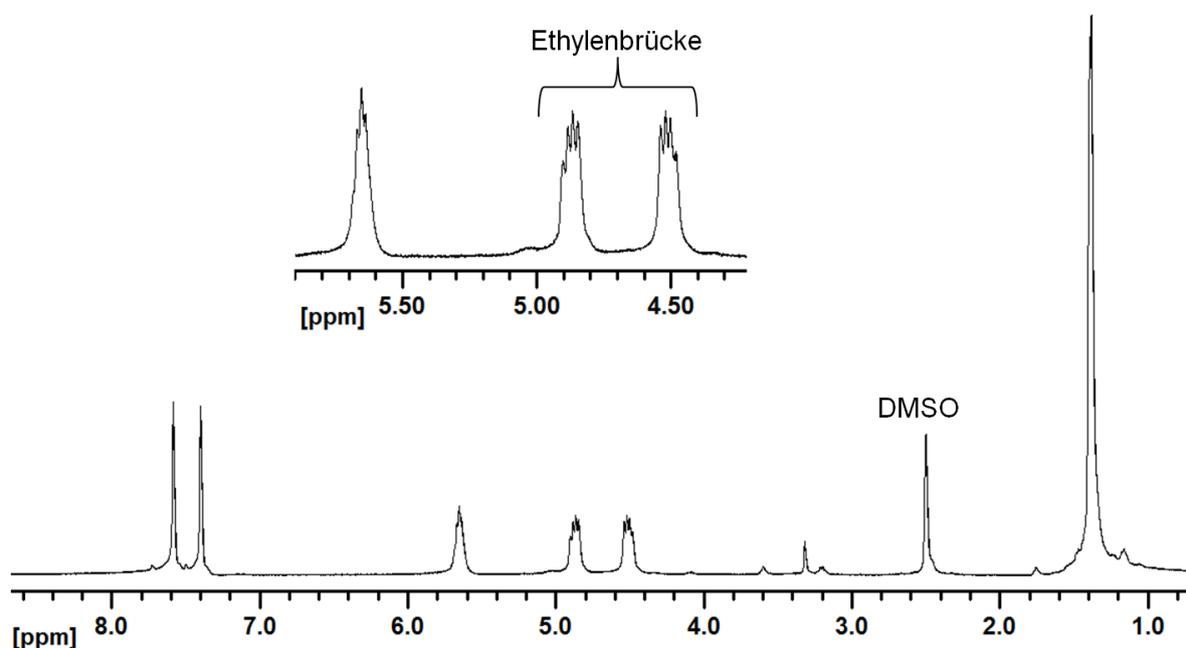


Abbildung 38. ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **41** gemessen in DMSO-d_6 bei RT. Vergrößert ist die Aufspaltung der Ethylenprotonen nach der Bindung an das Rheniumzentrum.

Die Ursache für die geänderte Topizität der Brückenwasserstoffatome ist die zuvor beschriebene Bildung eines Chelatringes und die damit einhergehende Aufhebung der freien Rotation um die $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -Bindungsachse. Um die sterische Wechselwirkung der Substituenten an den Stickstoffatomen zu minimieren sind die Imidazolringe verdreht zueinander angeordnet. Die Stellung der *N*-Heterocyclen bewirkt, dass sich alle Brückenwasserstoffatome in einer unterschiedlichen chemischen Umgebung befinden, was zu einer Diastereotopie der Ethylenprotonen führt. Aufgrund der theoretischen Überlegungen, sollte jede Methylengruppe ein eigenes Signal mit einer relativen Intensität von zwei und eine ddd-Multiplizität aufweisen. Aus dem Spektrum von **41** lassen sich eine geminale ($^2J = 14,8$ Hz) und eine vicinale ($^3J = 8,8$ Hz) Kopplung herauslesen. Ein möglicher Grund für das Fehlen einer skalaren Kopplung, könnte mit dem Diederwinkel zwischen zwei koppelnden Wasserstoffkernen zusammenhängen. Liegt dieser in einem Bereich um die 90° kann mit Hilfe der *Karplus*-Beziehung^[19] darauf geschlossen werden, dass

sich die betroffene 3J -Kopplung einem Wert von Null annähert.

Im Gegensatz zu den methylenverbrückten Derivaten **38** und **39**, kann der Bis-NHC-Ligand in **41** nicht schmetterlingsartig durchschwingen. Aber auch die Ethylenbrücke ist nicht vollkommen starr. Die gleichzeitige Drehung um die beiden Carben-Rhenium-Bindungsachsen führt zu einem Umklappen des gesamten Chelatringes und transformiert die Anordnung in das spiegelbildliche Konformer (Abb. 39).

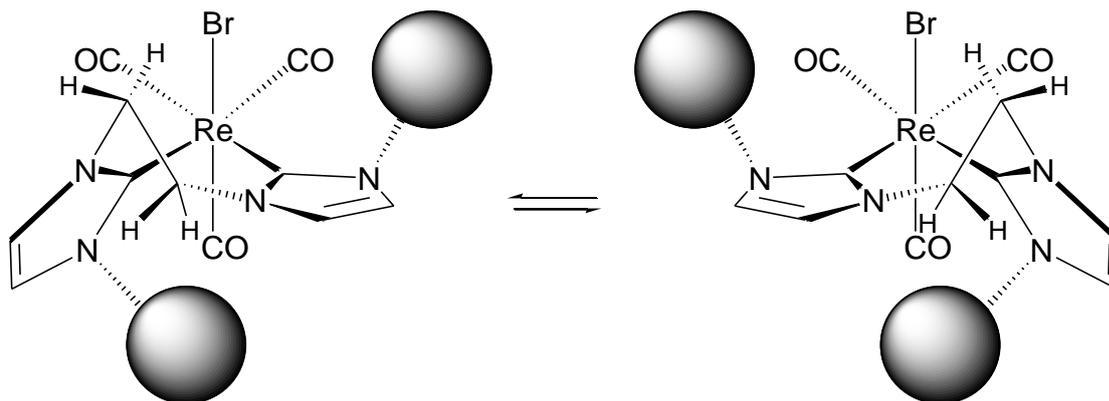


Abbildung 39. Gleichgewicht zwischen zwei spiegelbildlichen Konformeren eines ethylenverbrückten Bis-NHC-Rhenium(I)-Komplexes.

Durch diese Moleküldynamik erhält man zwei enantiotope Konformere, die sich magnetisch nicht unterscheiden lassen. Um diese Theorie zu verifizieren, dass die intramolekulare Dynamik keinerlei Änderung der NMR-Signale hervorruft, wird ein temperaturabhängiges NMR-Spektrum (Abbildung 40) von **41** gemessen. Dabei wird das Verhalten in einem Temperaturbereich von 298-363 K untersucht, wobei innerhalb der Temperaturreihe keine signifikanten Unterschiede auftreten.

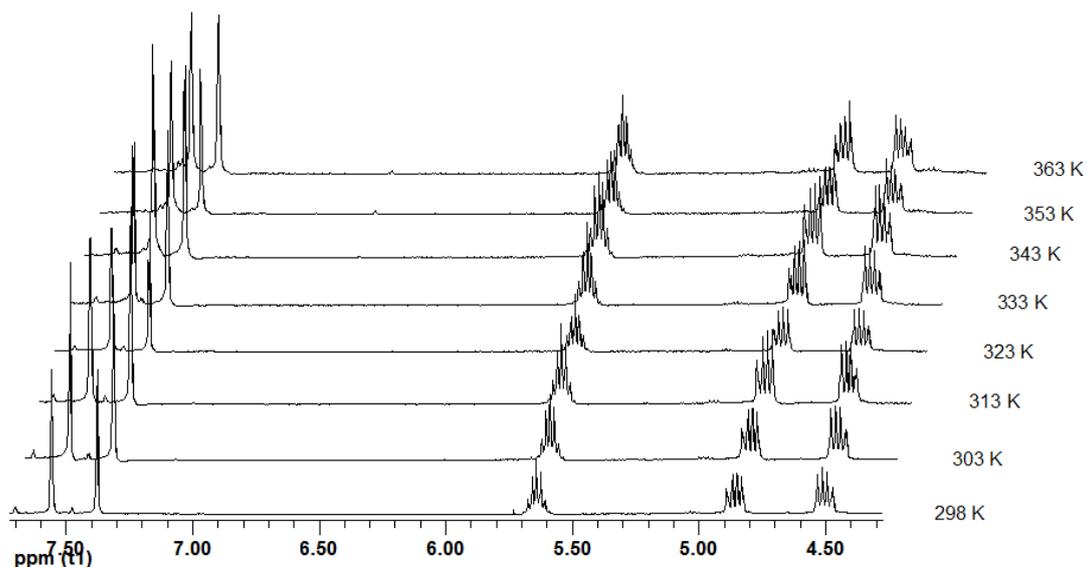


Abbildung 40. Kinetisches ^1H -NMR Experiment mit **41**.

Es ist nicht möglich ein geeignetes Lösemittel zu finden, um eine Tieftemperaturmessreihe aufnehmen zu können. Daher werden quantenmechanische Berechnungen durchgeführt, die in Kapitel 5.2.1.3.4 diskutiert werden.

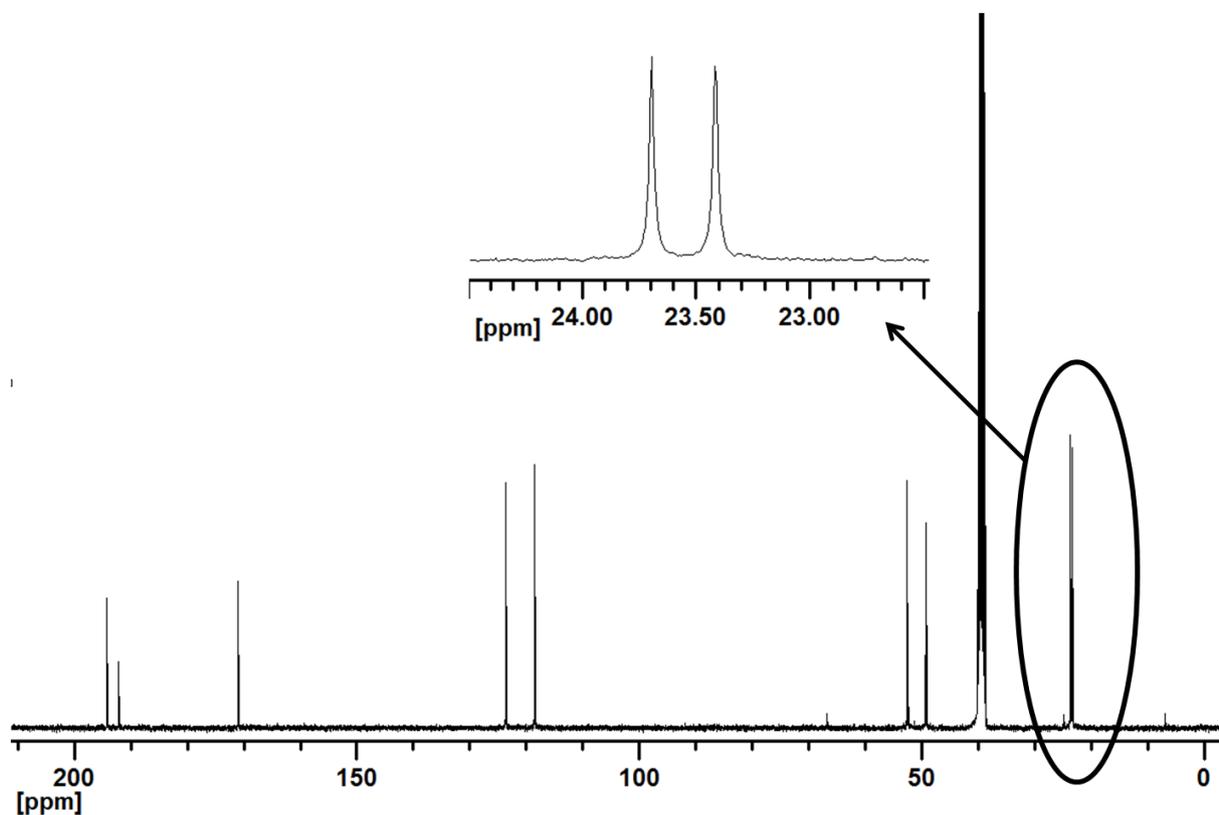


Abbildung 41. ^{13}C -NMR-Spektrum von **41**. Der vergrößerte Bereich zeigt die Signale der Methylgruppen des *iso*-Propylrests.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 41) von **41** können wie bei den methylenverbrückten Derivaten drei Signale im Tieffeld detektiert werden, die den Carben- ($\delta = 171,0$) und den Carbonylkohlenstoffatomen (transständig zu Br: $\delta = 192,2$ ppm; transständig zu Carben: $\delta = 193,4$ ppm) zugeordnet werden können. Die beiden Resonanzen bei $\delta = 123,6$ und $118,5$ ppm gehören zu den Rückgratkohlenstoffatomen der *N*-Heterocyclen. Die Ethylenbrückenkohlenstoffatome lassen sich nicht unterscheiden und ergeben ein Signal bei $\delta = 49,3$ ppm. Die Signale $\delta = 52,5$, $23,7$ und $23,4$ ppm können den Methin- bzw den Methylkohlenstoffen der *iso*-Propylgruppe zugeordnet werden.

Für den arylsubstituierten Komplex *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-dimesityl-3,3'-ethylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) (**42**) können die vorher gezeigten Betrachtungen für die Brücke (hier: $\delta = 4,33$ und $5,28$ ppm; $^2J = 14,2$ Hz; $^3J = 7,1$ Hz) übernommen werden.

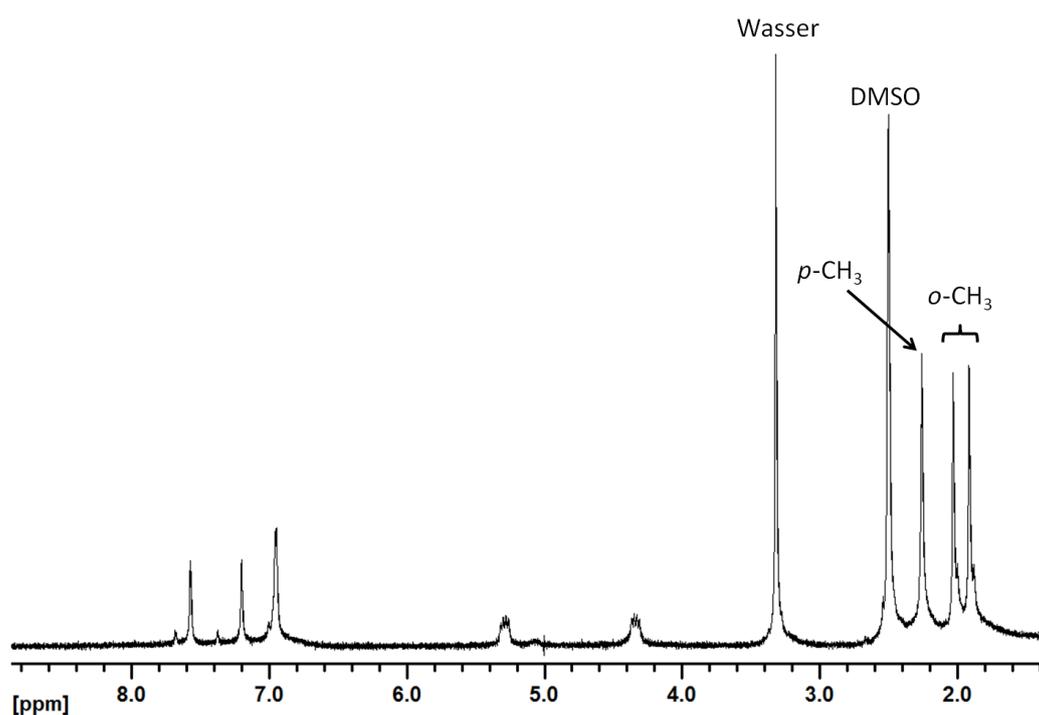


Abbildung 42. ^1H -NMR-Spektrum von **42**.

Im Hochfeldbereich des ^1H -Spektrums (Abbildung 42) sind drei Signale für die Methylgruppen des Mesitylrestes zu finden, dabei können die Resonanzen bei $\delta = 2,02$ und $1,90$ ppm den *ortho*-ständigen und die bei $\delta = 2,25$ ppm der *para*-Position zugeordnet werden. Grund für die Aufspaltung der *ortho*-Methylgruppen ist die eingeschränkte Rotation um die C-N-Bindungsachse, wodurch sich eine CH_3 -Gruppe ober- und die andere unterhalb der äquatorialen Ebene befinden. In einer kinetischen

NMR-Messung im Bereich von 298-363 K wird untersucht, ob durch eine Erhöhung der Temperatur die Rotation herbeigeführt werden kann (Abbildung 43).

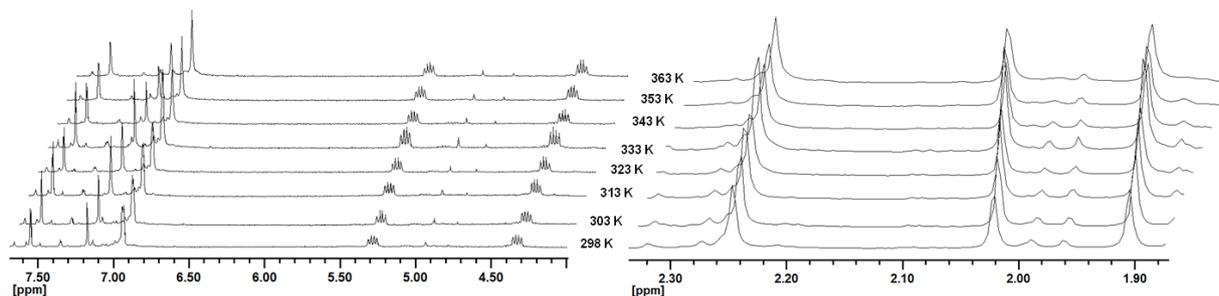


Abbildung 43. Kinetisches ^1H -NMR Experiment mit **42**. Links die Signale der *Backbone*- und Arylprotonen. Rechts Signale der *para*- bzw. *ortho*-Methylgruppen.

Ein Ausbleiben der magnetischen Äquivalenz der *ortho*-Methylprotonen im gewählten Temperaturintervall beweist, dass aus sterischen Gründen eine Drehung des Mesitylsubstituenten verhindert wird. Die Ethylenbrücke zeigt erwartungsgemäß dasselbe dynamische Verhalten wie in Komplex **41**.

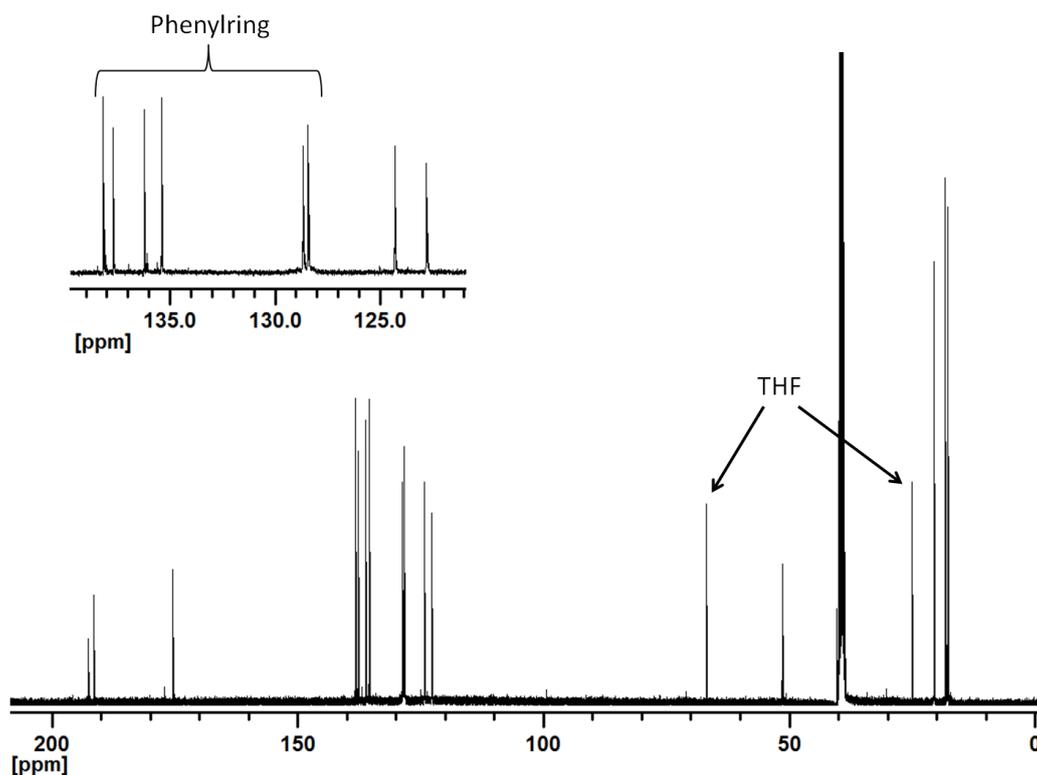


Abbildung 44. ^{13}C -NMR-Spektrum von **42**. Der vergrößerte Bereich zeigt die Signale der Phenyl- und *Backbone*-Kohlenstoff Resonanzen.

Analog zum ^{13}C -Spektrum (Abbildung 44) von **41** treten im Tieffeld bei $\delta = 191,6$ und $192,6$ ppm zwei Carbonyl- und bei $\delta = 175,5$ ein Carbonsignal auf.

Erwartungsgemäß können, aufgrund der Anordnung der Mesitylreste im oktaedrischen Ligandenfeld, für die Phenylringe sechs ($\delta = 128,5$ (*para*-C(CH₃)); 128,8 (*meta*-CH); 135,5 (*ortho*-C(CH₃)); 136,3 (*ortho*-C(CH₃)); 137,8 (*ipso*-CN); 138,3 (*ipso*-CN ppm) und für die Methylgruppen drei Signale ($\delta = 20,7$; 18,4 und 17,8 ppm) detektiert werden. Genau wie bei **41** wird für die Brückenkohlenstoffatome nur eine Resonanz bei $\delta = 51,6$ ppm gefunden. Alle anderen Komplexe mit Ethylenbrücke lassen sich NMR-spektroskopisch analog zu **41** und **42** charakterisieren. Tabelle 13 zeigt einen Überblick über die Carben- und Carbonylkohlenstoffsignale der bisher dargestellten Komplexe **36-43**.

Tabelle 13. ¹³C-NMR-Signale der ethylenverbrückten Bis-NHC-Komplexe **40-43**.

	40	41	42	43	
	Ethylen				Zuordnung
Subst.	Me	ⁱPr	Mes	Dipp	
δ [ppm]	195,0	194,3	191,6	191,3	CO _{cis-Br}
	192,3	192,2	192,6	192,2	CO _{trans-Br}
	171,7	171,0	175,5	176,1	Carben

Wie zu erwarten war, ist die chemische Verschiebung des axialen Carbonylkohlenstoff relativ unabhängig von den Resten am *N*-Heterocyclus. Folglich unterliegen die zu den NHC-Liganden *trans*-ständig angeordneten Carbonylliganden einem größeren Substituenteneinfluss. Waren die Signale in **40** und **41** im Vergleich zum axialen CO-Liganden noch tieffeldverschoben, treten die Resonanzen bei den arylsubstituierten Bis-NHC-Komplexen bei kleineren ppm-Werten auf. Grund hierfür ist der elektronenziehende Effekt der arylischen Reste, der ebenso zu einer magnetischen Entschirmung Carbensignale führt, die dadurch eine Verschiebung ins Tieffeld erfahren.

5.2.1.3.3 Röntgenstrukturanalyse

Aus gesättigten Dichlormethan- THF-Lösungen werden bei Raumtemperatur röntgenfähige Kristalle der Komplexe **40**, **41** und **42** erhalten. In Übereinstimmung mit den analytischen Daten der IR- und NMR-Spektroskopie weisen alle Komplexe eine

oktaedrische Geometrie mit einer facialen Anordnung von drei Carbonylliganden auf. *Trans*-ständig zu diesen befinden sich jeweils ein Bromoligand in axialer und zwei Carbenkohlenstoffatome in äquatorialer Position. Alle Bindungslängen und Winkel liegen in den jeweils typischen Bereichen.^[8g,h]

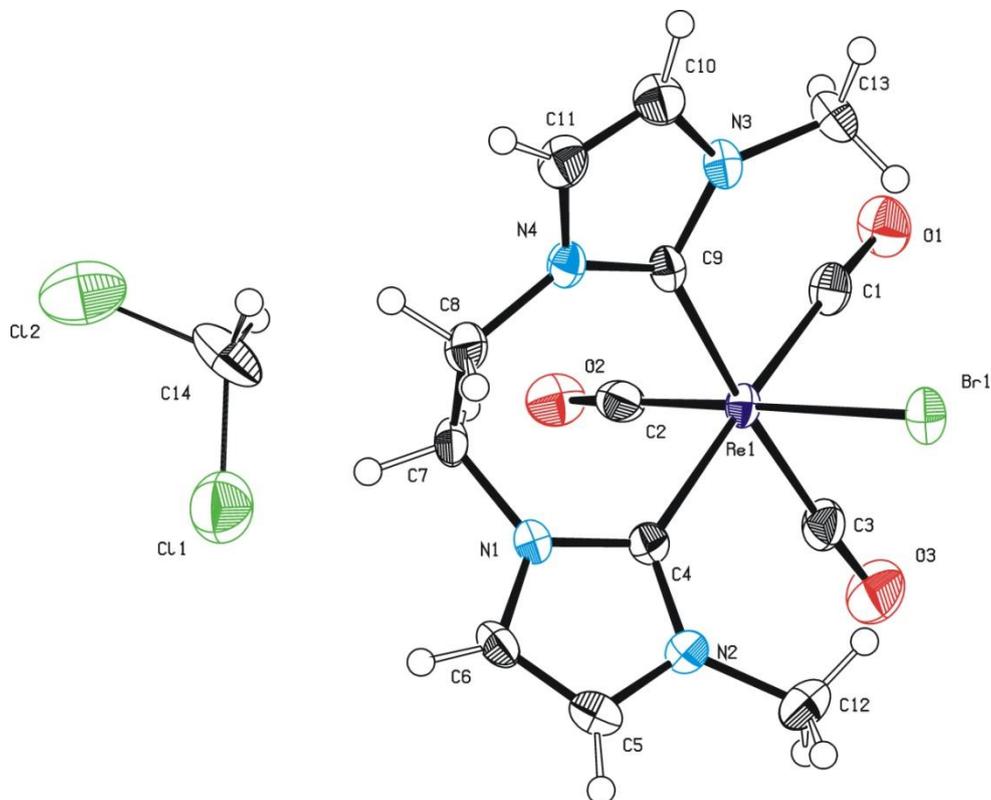


Abbildung 45. ORTEP-Darstellung von Komplex **40**. Thermische Ellipsoide sind mit einer 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [deg]: Re1–Br1 2,6711(5), Re1–C1 1,945(4), Re1–C2 1,931(5), Re1–C3 1,942(4), Re1–C4 2,193(4), Re1–C9 2,236(4), C4–N1 1,346(5), C4–N2 1,368(5), C9–N3 1,368(5), C9–N4 1,375(5); Br1–Re1–C1 89,34(10), Br1–Re1–C2 175,19(14), Br1–Re1–C3 88,18(13), Br1–Re1–C4 90,31(9), Br1–Re1–C9 85,57(9), C1–Re1–C2 87,9(2), C1–Re1–C3 86,4(2), C1–Re1–C4 177,4(2), C1–Re1–C9 93,1(2), C2–Re1–C3 87,8(2), C2–Re1–C4 92,3(2), C2–Re1–C9 98,5(2), C3–Re1–C4 91,0(2), C3–Re1–C9 173,7(2), C4–Re1–C9 89,4(2), N1–C4–N2 103,2(3), N3–C9–N4 102,4(3), N1–C7–C8 112,1(3), N4–C8–C7 116,9(3).

Abbildung 45 zeigt die Kristallstruktur von **40**. Die Flächen der Imidazolringe sind zueinander verdreht angeordnet. N4 befindet sich ober- und N3 unterhalb der äquatorialen Ebene, während der andere *N*-Heterocyclus nahezu komplett in der Äquatorebene liegt. Der Drehwinkel um die Re-Carben-Achse wird maßgeblich von der sterischen Wechselwirkung der Substituenten und der Brücke bestimmt. Die starre Ethylenbrücke verhindert einen größeren Rotationsbereich, wie er in den nicht verbrückten Bis-NHC-Komplexen **36** und **37** auftritt, bei denen alle Stickstoffatome

außerhalb der äquatorialen Ebene lokalisiert sind. Durch die Anordnung der Ethylenbrücke zeigen alle Protonen in andere Raumrichtungen, was eine Aufhebung der magnetischen Äquivalenz nach sich zieht. Die Bindungswinkel der Brücke weisen mit N1-C7-C8 112,1(3)° und N4-C8-C7 116,9(3)° eine deutliche Abweichung vom idealen Tetraeder auf. Die Methylgruppen sind ebenso durch ihre Lage im oktaedrischen Koordinationsfeld einer unterschiedlichen chemischen Umgebung ausgesetzt. Die Befunde aus der Kristallographie sind somit im Einklang mit den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen.

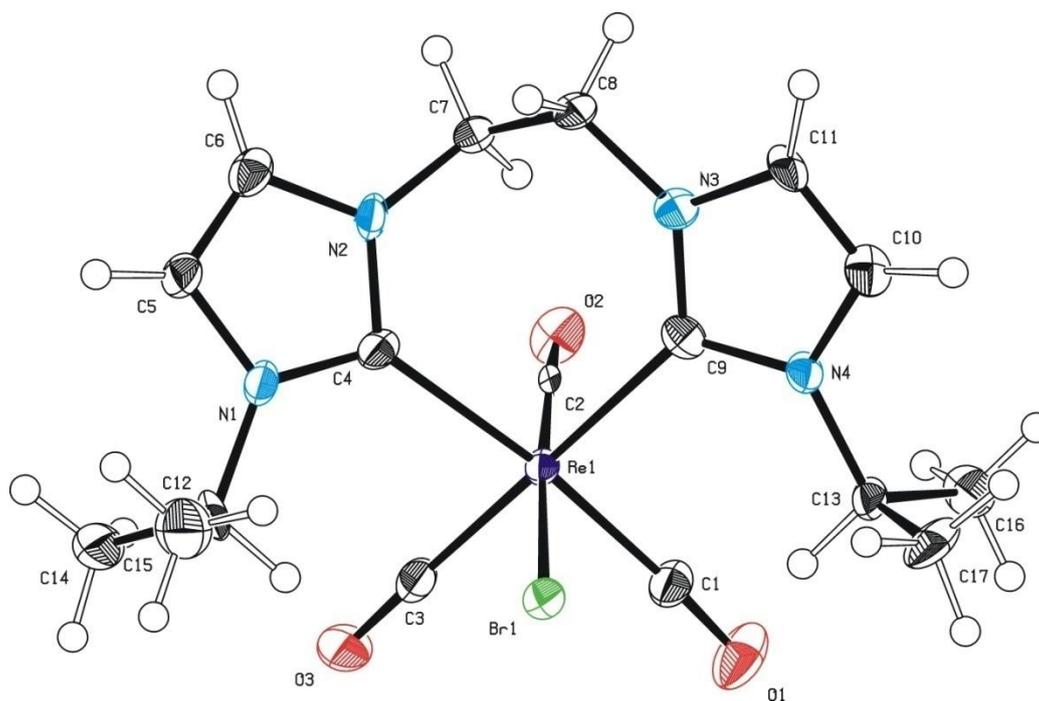


Abbildung 46. ORTEP-Darstellung von Komplex **41**. Thermische Ellipsoide sind mit einer 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [deg]: Re1–Br1 2,6721(10), Re1–C1 1,929(11), Re1–C2 1,933(10), Re1–C3 1,935(10), Re1–C4 2,208(10), Re1–C9 2,248(9), C4–N1 1,357(12), C4–N2 1,369(11), C9–N3 1,374(11), C9–N4 1,372(11); Br1–Re1–C1 89,9(3), Br1–Re1–C2 176,4(3), Br1–Re1–C3 94,0(3), Br1–Re1–C4 89,5(2), Br1–Re1–C9 83,8(2), C1–Re1–C2 86,5(4), C1–Re1–C3 85,2(4), C1–Re1–C4 173,6(3), C1–Re1–C9 96,3(3), C2–Re1–C3 85,9(4), C2–Re1–C4 94,2(4), C2–Re1–C9 96,5(3), C3–Re1–C4 88,5(4), C3–Re1–C9 177,3(4), C4–Re1–C9 90,0(3), N1–C4–N2 104,0(8), N3–C9–N4 102,8(7), N2–C7–C8 112,6(7), N3–C8–C7 118,2(7).

Für die Kristallstruktur von **41** in Abbildung 46 gelten analoge Betrachtungen wie bei dem methylsubstituierten Pendant **40**. Deutlich wird dies durch die nahezu gleichen Ethylenbrückenwinkel und dem Winkel zwischen den beiden Carbenkohlenstoffatomen (C4–Re1–C9), der in beiden Komplexen mit 89,4° und 90,0° fast identisch ist. Die *iso*-Propylreste zeigen keinen stark vergrößerten räumlichen

Anspruch, da diese sich so verdrehen können, dass die zusätzlichen Methylgruppen von der ersten Koordinationssphäre nach hinten weg herausragen.

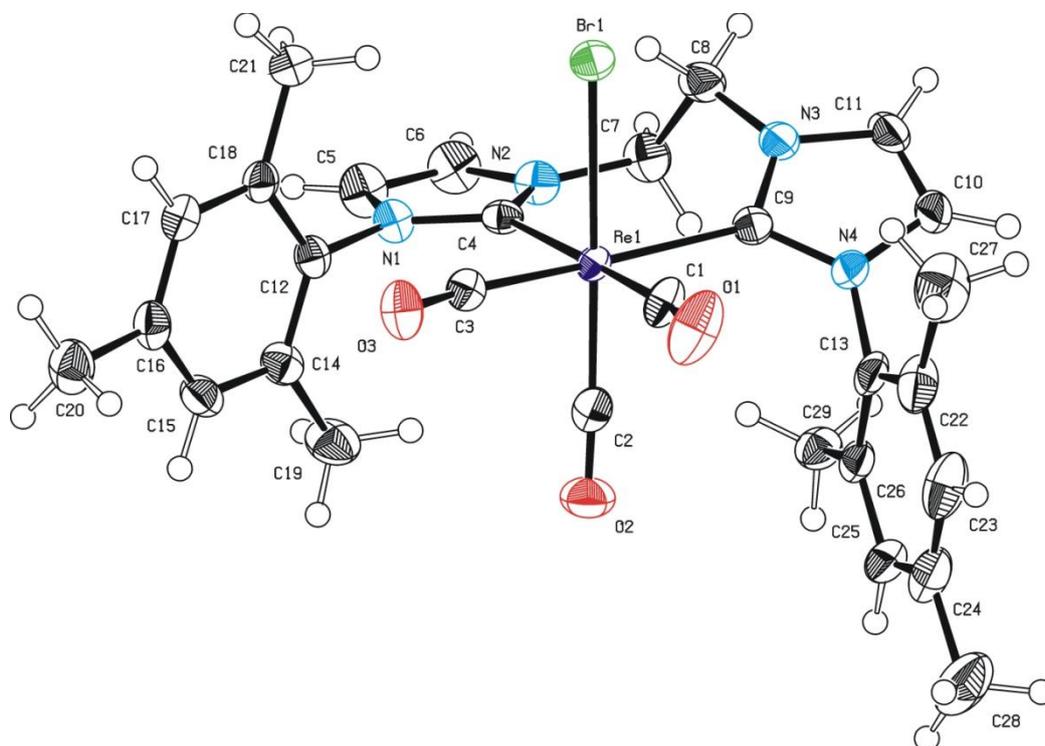


Abbildung 47. ORTEP-Darstellung von Komplex **42**. Thermische Ellipsoide sind mit einer 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [deg]: Re1–Br1 2,6840(3), Re1–C1 1,943(3), Re1–C2 1,902(2), Re1–C3 1,948(2), Re1–C4 2,226(2), Re1–C9 2,212(2), C4–N1 1,369(3), C4–N2 1,366(3), C9–N3 1,357(3), C9–N4 1,370(3); Br1–Re1–C1 88,49(9), Br1–Re1–C2 177,11(7), Br1–Re1–C3 89,08(7), Br1–Re1–C4 90,07(6), Br1–Re1–C9 85,49(6), C1–Re1–C2 89,56(11), C1–Re1–C3 81,62(11), C1–Re1–C4 175,82(10), C1–Re1–C9 89,15(11), C2–Re1–C3 88,53(10), C2–Re1–C4 91,73(9), C2–Re1–C9 96,61(9), C3–Re1–C4 94,43(9), C3–Re1–C9 169,41(9), C4–Re1–C9 94,66(8), N1–C4–N2 102,1(2), N3–C9–N4 103,2(2), N2–C7–C8 112,7(2), N3–C8–C7 109,9(2).

In der Kristallstruktur (Abbildung 47) von **42** lässt sich sehr gut die Drehung der Imidazolringe um die C-Re-Bindungsachsen erkennen. Die Phenylringe sind nicht coplanar mit den *N*-Heterocyclen, sondern sind aus sterischen Gründen nahezu orthogonal angeordnet. Dadurch liegen sowohl die Methylgruppen in *ortho*-Position als auch Teile des Phenylringes ober- und unterhalb der äquatorialen Ebene und sind nicht mehr magnetisch äquivalent.

Vergleicht man bei den drei gezeigten Komplexen die Bindungswinkel der Ethylenbrücke (siehe Tabelle 14), fällt auf, dass im mesitylsubstituierten Komplex der

Winkel N3-C8-C7 um ca. 8° spitzer ist als in den beiden Verbindungen mit Alkylsubstituenten.

Tabelle 14. Bindungswinkel der Ethylenbrücken der Komplexe **40-42**.

Komplex	Ethylenbrücken-Bindungswinkel [deg]		Bindungswinkel zwischen Imidazolringen [deg]
40	N1-C7-C8 112,1(3)	N4-C8-C7 116,9(3)	C4-Re1-C9 89,4(2)
41	N2-C7-C8 112,6(7)	N3-C8-C7 118,2(7)	C4-Re1-C9 90,0(3)
42	N2-C7-C8 112,7(2)	N3-C8-C7 109,9(2)	C4-Re1-C9 94,66(8)

Der verkleinerte Brücken- und der vergrößerte Bindungswinkel zwischen den beiden Carbenkohlenstoffatomen ist ein Zeichen dafür, dass die Mesitylreste einen höheren Raumanspruch aufweisen und somit die beiden Imidazolringe sich stärker verdrehen.

5.2.1.3.4 Quantenmechanische Berechnungen

Um bessere Aussagen über die intramolekulare Dynamik der ethylenverbrückten Komplexe **40-42** und ihrer jeweiligen Konformationen treffen zu können, werden die Energien für Übergangszustände und die einzelnen *endo* und *exo* Konformere in der Gasphase berechnet.^[9-15,18] Der Komplex mit dem größten sterischen Anspruch ist hierbei die mestylsubstituierte Verbindung **42**, für die die höchste Aktivierungsbarriere von $\Delta H^\ddagger = 12,2$ kcal/mol berechnet werden kann. Für die alkylsubstituierten Komplexe **40** und **41**, deren Reste eine kleinere Raumforderung aufweisen, betragen die Aktivierungsenergien 4,3 und 3,5 kcal/mol.

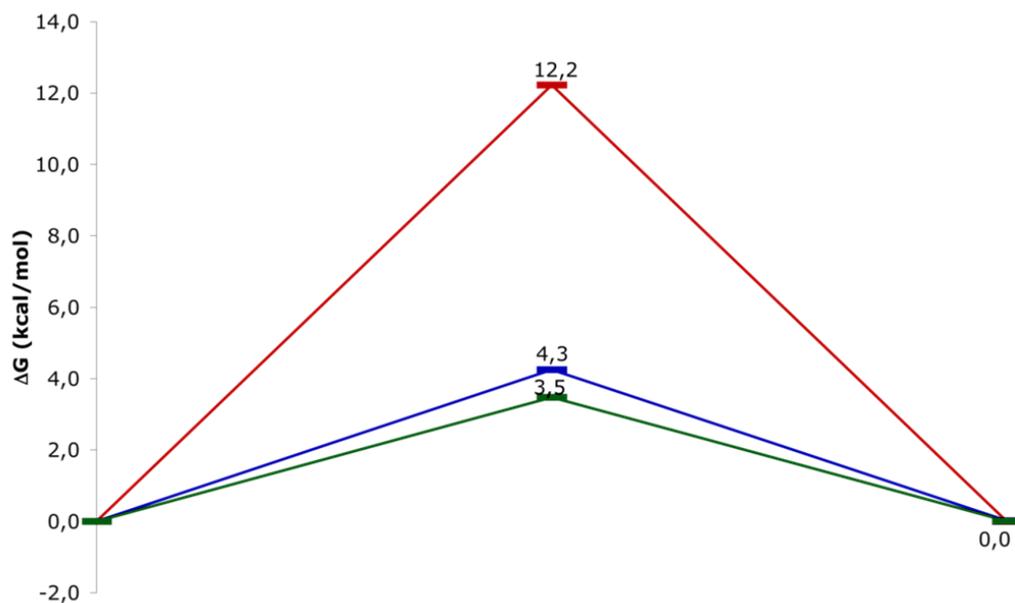


Abbildung 48: Auftragung der freien Energie des *endo-exo*-Gleichgewichts der Komplexe **40** (blau), **41** (grün) und **42** (rot).

Betrachtet man beispielhaft die beiden berechneten Konformere von Komplex **42** (Abbildung 49) und vergleicht diese mit den ermittelten Röntgenstrukturen, zeigt sich, dass die *endo* Struktur nahezu deckungsgleich ist.

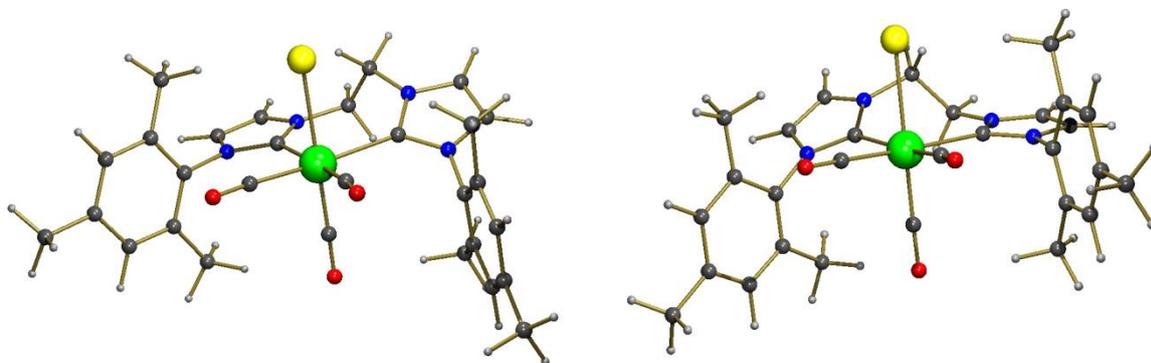


Abbildung 49. Berechnete Strukturen der beiden möglichen Konformere (*endo* links, *exo* rechts) für **42**.

Die berechneten Strukturen der Übergangszustände für das Umklappen der Ethylenbrücke verdeutlichen, dass die beiden Methylengruppen längs der C-C-Bindungsachse eine *eclipsed*-Stellung einnehmen (Abbildung 50).

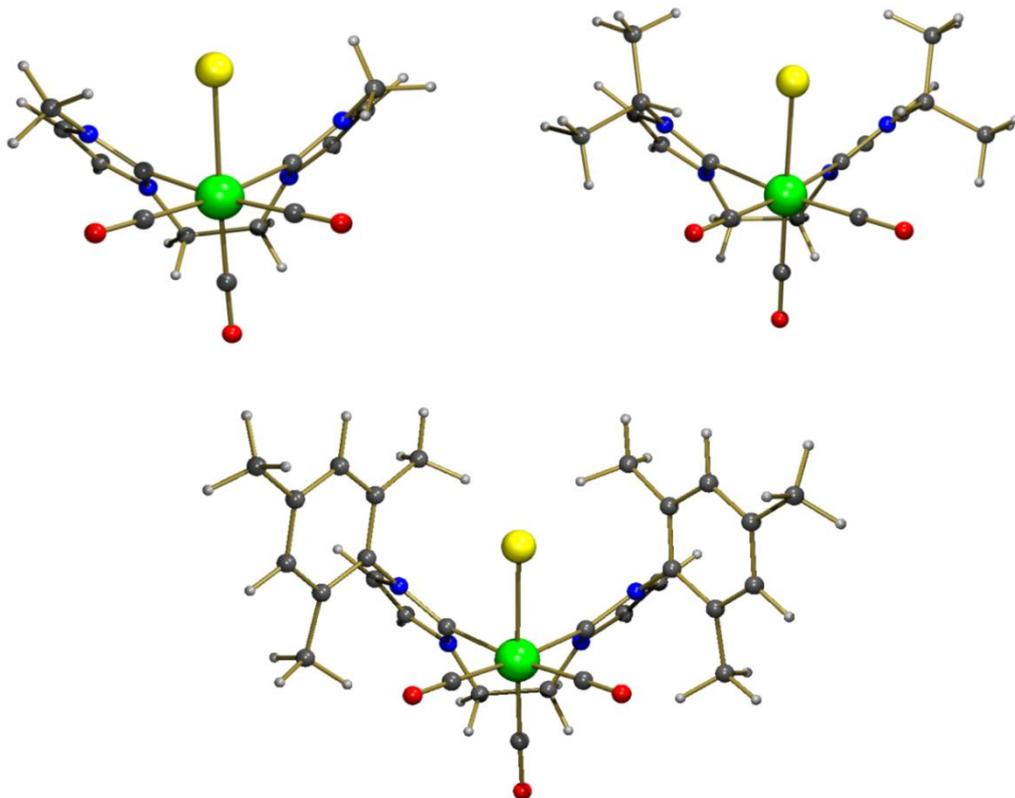


Abbildung 50: Berechnete Übergangszustände der Komplexe **40-42**.

5.2.1.4 Synthese und Charakterisierung von *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-R-3,3'-propylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-Komplexen

Verlängert man die Brücke zwischen den beiden Imidazolringen um noch eine weitere Methylengruppe, kann die Syntheseroute auf die jeweiligen *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-propylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-Komplexe erweitert werden. So lassen sich diese Komplexe ebenfalls durch eine Eintopfsynthese darstellen, indem Ligand, Metallvorstufe und THF zusammen in einem Schlenkrohr suspendiert werden, danach wiederum mit der Base Natriumbis(trimethylsilyl)amid bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht werden. Die beschriebenen Waschgänge aus der Reinigungsprozedur der ethylenverbrückten Komplexe, können für diese Gruppe von Verbindungen übernommen werden.

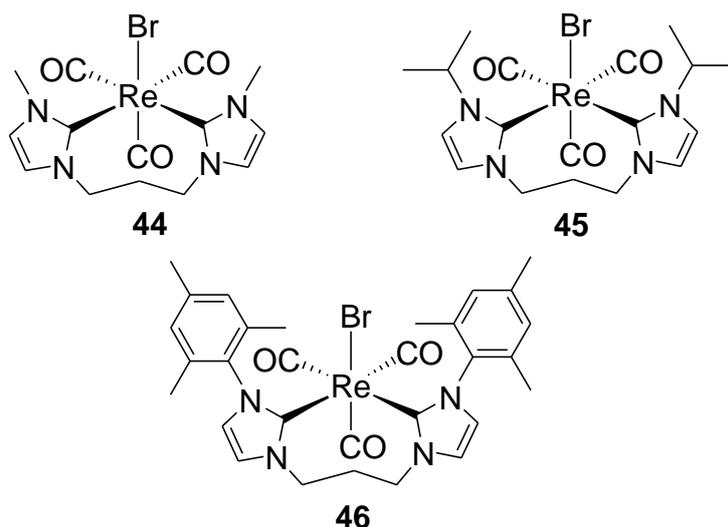


Abbildung 51. Synthetisierte propylenverbrückte Re-NHC-Komplexe.

Ebenso wie bei den bisher untersuchten verbrückten Komplexen gelingt es nicht das *tert*-Butyl substituierte Derivat zu synthetisieren, was wiederum bestätigt, dass dieser sperrige Rest, unabhängig von der Brückenlänge, einen zu großen räumlichen Anspruch für das vorliegende oktaedrische System aufweist.

5.2.1.4.1 IR-Spektroskopie

Die Überlegungen aus den bisher dargestellten Komplexen können analog übernommen werden. Jedoch tritt bei der Messung in KBr wie schon bei **43** auch bei Komplex **45** eine vierte IR-Bande auf, während bei **44** nur zwei Banden vorliegen, was bei der vorliegenden C_s -Punktgruppensymmetrie nicht zu erwarten ist. Um eine starke Wechselwirkung mit der Festkörpermatrix auszuschließen, werden sämtliche Verbindungen erneut in Dichlormethan vermessen, wodurch eine der Theorie entsprechende Bandenaufspaltung erhalten wird (Tabelle 15).

Tabelle 15. IR-Wellenzahlen der Carbonylliganden **44-46**.

Komplex	KBr [cm^{-1}]: (CO)	DCM [cm^{-1}]: (CO)
44	2002 (vs), 1871 (vs)	2008 (vs), 1904 (s), 1875 (s)
45	2006 (vs), 1901 (s), 1863 (m), 1838 (w)	2007 (vs), 1904 (s), 1873 (s)
46	2003 (vs), 1897 (m), 1873 (w)	2011 (s), 1913 (m), 1874 (m)

Erwartungsgemäß weist auch der Komplex mit aromatischen Resten am *N*-Heterocyclus etwas höhere Schwingungsenergien auf als die mit alkyliischen. Wie antizipiert sind die vibronischen Anregungsenergien, im Vergleich zu den ethylenverbrückten Biscarbenen mit gleichen Substituenten am Stickstoffatom, kaum unterschiedlich.

5.2.1.4.2 NMR-Spektroskopie

Durch die Propylenbrücke ergeben sich bei der Auswertung der NMR-Spektren komplexe Signalsätze, daher ist es für die Diskussion erforderlich die Ligandenkohlenstoffe durchzunummerieren (Abbildung 52). Die Nummerierung ist mit den später gezeigten Röntgenstrukturen konsistent. Stellvertretend für die Gruppe der propylenverbrückten Komplexe werden die Spektren von **44** eingehend betrachtet.

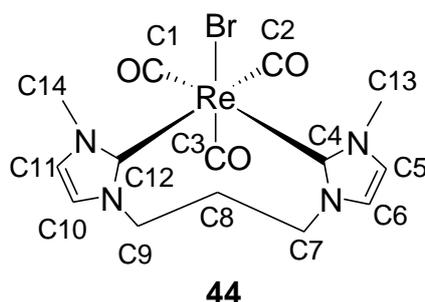


Abbildung 52. Nummerierte Kohlenstoffatome in Komplex **44**.

Die längere Brücke ist etwas flexibler als die bisher verwendeten und ermöglicht einen größeren Drehwinkel um die Re-Carben-Bindungsachse. Die Imidazolringe sind daher noch stärker zueinander verdreht, wodurch sich alle Kohlenstoffatome, ähnlich den nicht verbrückten Biscarbenkomplexen, in einer andern chemischen Umgebung befinden. Die Aufhebung der magnetischen Äquivalenz führt dazu, dass im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 53) für jedes Kohlenstoffatom eine eigene Resonanz detektiert wird.

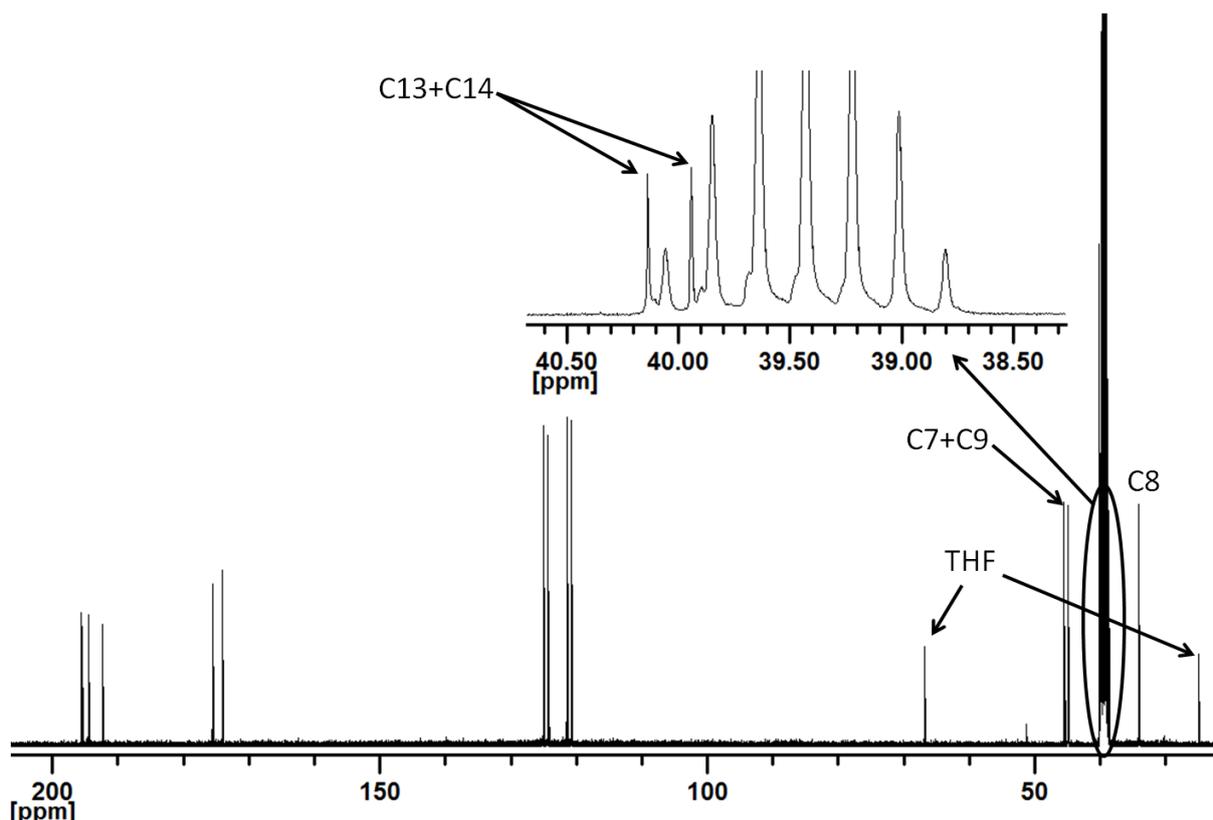


Abbildung 53. ^{13}C -NMR-Spektrum von **44**.

Die Signale der Methylgruppen C13 und C14 befinden sich bei $\delta = 39,9$ und $40,1$ ppm und liegen zum Teile zwischen den Resonanzen des DMSO-d_6 Septetts. Die Brückenkohlenstoffatome spalten in drei Signale auf, wobei der mittleren Methylengruppe C8 eindeutig die chemische Verschiebung bei $\delta = 34,1$ ppm zugeordnet werden kann, während die Resonanzen für C7 und C9 bei $\delta = 44,9$ und $45,5$ ppm nicht genauer differenzierbar sind. Die vier Signale im Bereich von $\delta = 120,7$ bis $124,9$ ppm sind den *Backbone*-Kohlenstoffatomen C5, C6, C9 und C10 der *N*-Heterocyclen zugehörig. Auch hier ist eine genaue Zuordnung nicht möglich. Wie erwartet hat die Asymmetrie des Chelatrings auch Auswirkungen auf die in der ersten Koordinationssphäre gebundenen Kohlenstoffatome. Es wird sowohl für die beiden Carben- als auch für jedes Carbonylkohlenstoffatom ein eigenes Signal detektiert. Die Carbonsignale bei $\delta = 174,1$ und $175,6$ ppm lassen sich nicht spezifisch C4 oder C12 zuschreiben. Erfahrungsgemäß kann dem am wenigsten beeinflussten axialen, zum Brom *trans*-ständigen Carbonyl C3 die chemische Verschiebung bei $\delta = 192,3$ ppm zugeordnet werden, während die Resonanzen bei $\delta = 194,5$ und $195,5$ ppm nicht exakt C1 oder C2 zuordenbar sind (Tabelle 16).

Tabelle 16. Tieffeld ^{13}C -NMR Signale der propylenverbrückten Komplexe.

Komplex	CO^{NHC} [ppm]	CO^{Br} [ppm]	NCN (Carbene) [ppm]
44	195,6; 194,6	192,5	175,7; 174,2
45	195,0; 194,2	192,5	174,8; 173,6
46	191,7; 191,8	192,5	178,5; 176,7

Vergleicht man die Carben- und Carbonylsignale erkennt man, dass der elektronenziehende Effekt des Mesitylsubstituenten einen starken Einfluss auf die chemische Verschiebung hat. Dies führt zu einer Tieffeldverschiebung der Carbenresonanzen, während die dazu *trans*-ständigen Carbonylkohlenstoffatome in Richtung Hochfeld wandern, was mit den in der IR-Spektroskopie ermittelten vibronischen Anregungsenergien in Einklang steht.

Wird das ^1H -NMR-Spektrum von **44** betrachtet, stellt man fest, dass die Anordnung des Biscarbenliganden um das Rheniumzentrum zu einem komplizierten Aufspaltungsmuster der diastereotopen Propylenprotonen führt. Lassen sich die inneren Methylenwasserstoffe an C8 noch einfach dem Multipllett bei $\delta = 1,71$ ppm zuordnen, treten die restlichen Brückenprotonen im Bereich von $\delta = 3,59$ bis $4,10$ ppm auf. Teilweise kommt es dabei zu einer Überlagerung mit einem der Methylsignale bei $\delta = 4,00$ ppm (Abbildung 54).

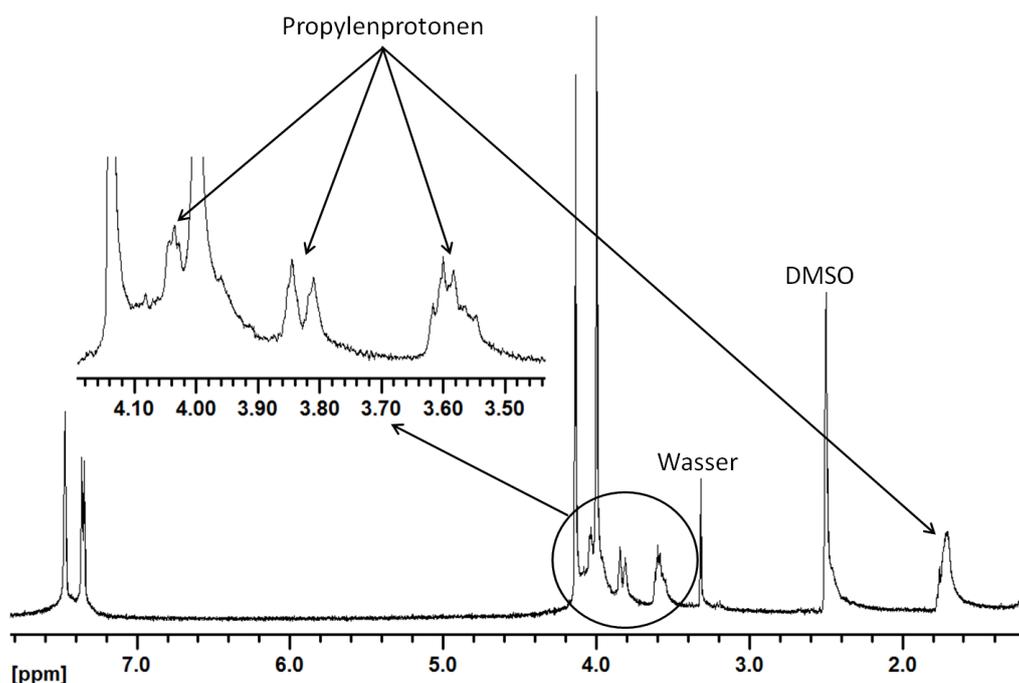


Abbildung 54. ^1H -NMR-Spektrum von **44**.

Für eine genaue Zuordnung der Signale ist die Aufnahme von 2D-NMR-Spektren unumgänglich. Zu diesem Zweck wird für **44** sowohl ein H,C-HMQC (Abbildung 56) sowie ein H,H-COSY-Spektrum aufgenommen (Abbildung 55).

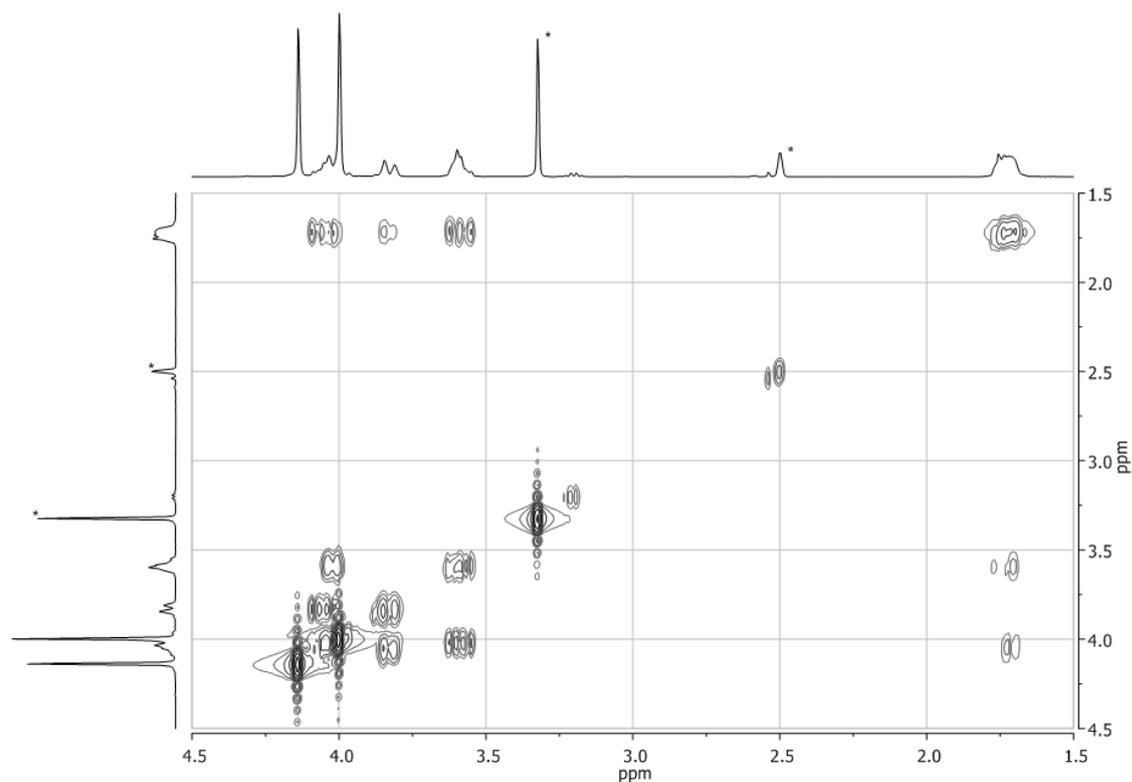


Abbildung 55. H,H-COSY von Komplex **44**.

Das Spektrum bestätigt die richtige Zuordnung des Multipletts bei $\delta = 1,71$ ppm zu C8, da diese Protonen mit den Nachbarwasserstoffkernen im Bereich zwischen $\delta = 3,59$ und $4,04$ koppeln. Die als Multiplett erscheinenden Resonanzen bei $\delta = 3,95$ und $3,83$ ppm können den Protonen an C7 und C9 zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt, dass diese nicht miteinander koppeln, da der Abstand über fünf Bindungen zwischen ihnen zu groß ist. Das Multiplett bei $\delta = 4,04$ hingegen weist sowohl eine 2J als auch eine 3J Kopplung auf und kann den verbleibenden Brückenprotonen eindeutig zugeordnet werden. Die Signale bei $\delta = 4,00$ und $4,15$ ppm sind den beiden Methylsubstituenten am Imidazolring zuzuschreiben.

Um die vorherige Zuordnung der einzelnen Protonensignale an die jeweiligen Kohlenstoffatome zu verifizieren, erfolgt im nächsten Schritt die Auswertung des H,C-HMQC Spektrums von Komplex **44**.

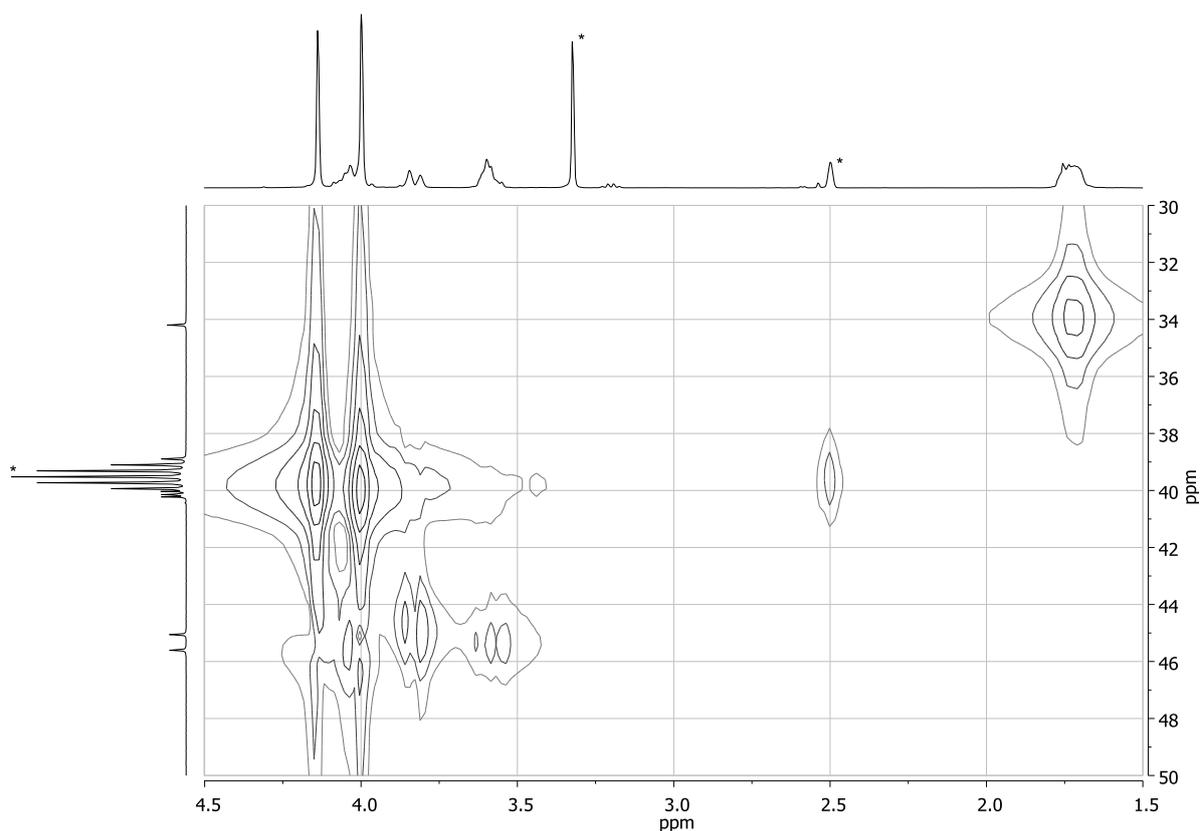


Abbildung 56. H,C-HMQC-Spektrum von **44**.

Wie aus dem ^1H -NMR Spektrum zu erwarten, ist das Kohlenstoffatom C8 der mittleren Methylengruppe der Propylenbrücke im Vergleich zu den anderen beiden in das Hochfeld verschoben und weist eine Resonanz bei $\delta = 34,2$ ppm auf. Aufgrund der verzerrten oktaedrischen Geometrie sind die beiden anderen Methylengruppen nicht mehr magnetisch gleich und geben ein Signal bei $\delta = 45,1$ bzw. $45,6$ ppm. Die beiden Methylreste sind ebenfalls nicht mehr entartet und zeigen chemische Verschiebungen bei $\delta = 39,9$ und $40,2$ ppm. Die Ergebnisse verifizieren die zuvor im $1\text{D-}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum getroffenen Zuordnungen.

5.2.1.4.3 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstruktur von **44** (Abbildung 57) zeigt deutlich, dass die flexiblere Propylenbrücke einen größeren Rotationswinkel um die Re-Carben-Bindungsachse zulässt, als im ethylenverbrückten Derivat. Dadurch sind die Flächen beider *N*-Heterocyclen stärker aus der äquatorialen Ebene herausgedreht. Dies geschieht um die sterische Wechselwirkung der Methylreste zu minimieren, die sich ober- und unterhalb der Äquatorebene befinden.

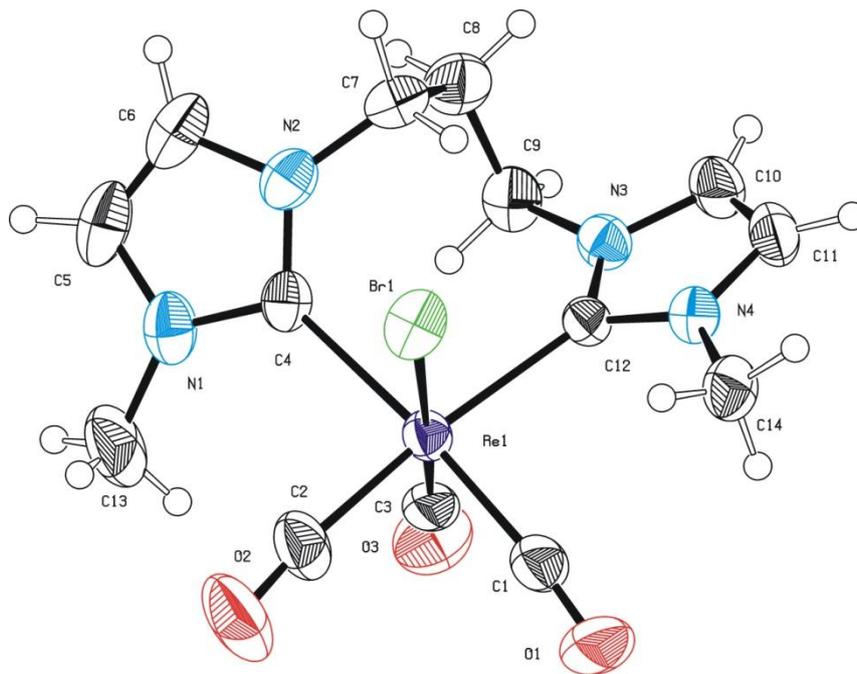


Abbildung 57. ORTEP-Darstellung von Komplex **44**. Thermische Ellipsoide sind mit einer 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [deg]: Re1-Br1 2,6624(6), Re1-C1 1,950(6), Re1-C2 1,936(7), Re1-C3 2,003(7), Re1-C4 2,236(5), Re1-C12 2,209(5), O1-C1 1,140(8), O2-C2 1,146(9), O3-C3 0,952(10), C7-C8 1,525(9), C8-C9 1,514(9), Re1-C1-O1 173,4(6), Re1-C2-O2 173,4(6), Re1-C3-O3 178,5(7), Re1-C4-N1 125,5(4), Re1-C4-N2 130,8(4), N2-C7-C8 110,1(5), C7-C8-C9 112,9(5), N3-C9-C8 108,7(5), N3-C10-C11 107,1(5), N4-C11-C10 106,4(5), Re1-C12-N3 129,3(3), Re1-C12-N4 127,7(3), C4-Re1-C12 96,32(19), C1-Re1-C2 84,5(3), C1-Re1-C3 87,5(3), C1-Re1-C4 175,1(2).

Die Anordnung der Imidazolringe und das Fehlen der freien Rotation sorgen dafür, dass alle Wasserstoffatome der Brücke in eine andere Raumrichtung ragen und sich diastereotop verhalten. Die Festkörperstruktur von **44** veranschaulicht die Aufhebung der magnetischen Äquivalenz und bestätigt somit die in Lösung erzielten NMR-Ergebnisse.

Die Kristallstruktur (Abbildung 58) von **46** weist nahezu analoge Charakteristika auf, was sich durch einen Vergleich der wichtigsten Bindungswinkel bzw. -längen beweisen lässt (Tabelle 17).

Tabelle 17. Vergleich Bindungslängen bzw. winkel zwischen **44** und **46**.

44		46
Bindungslänge [Å]	Δ	Bindungslänge [Å]
Re1-C1 1,950(6)	0,007	Re1-C1 1,943(4)
Re1-C2 1,936(7)	0,009	Re1-C3 1,945(4)
Re1-C3 2,003(7)	0,040	Re1-C2 2,043(4)
Re1-C4 2,236(5)	0,002	Re1-C4 2,234(3),
Re1-C12 2,209(5)	0,026	Re1-C10 2,235(4),
Bindungswinkel [deg]		Bindungswinkel [deg]
C7-C8-C9 112,9(5)	0,4	C7-C8-C9 113,3(3)
N2-C7-C8 110,1(5)	0,2	N3-C9-C8 109,9(3),
N3-C9-C8 108,7(5)	1,8	N2-C7-C8 110,5(3)
C4-Re1-C12 96,32(19)	0,68	C4-Re1-C10 96.80(13).

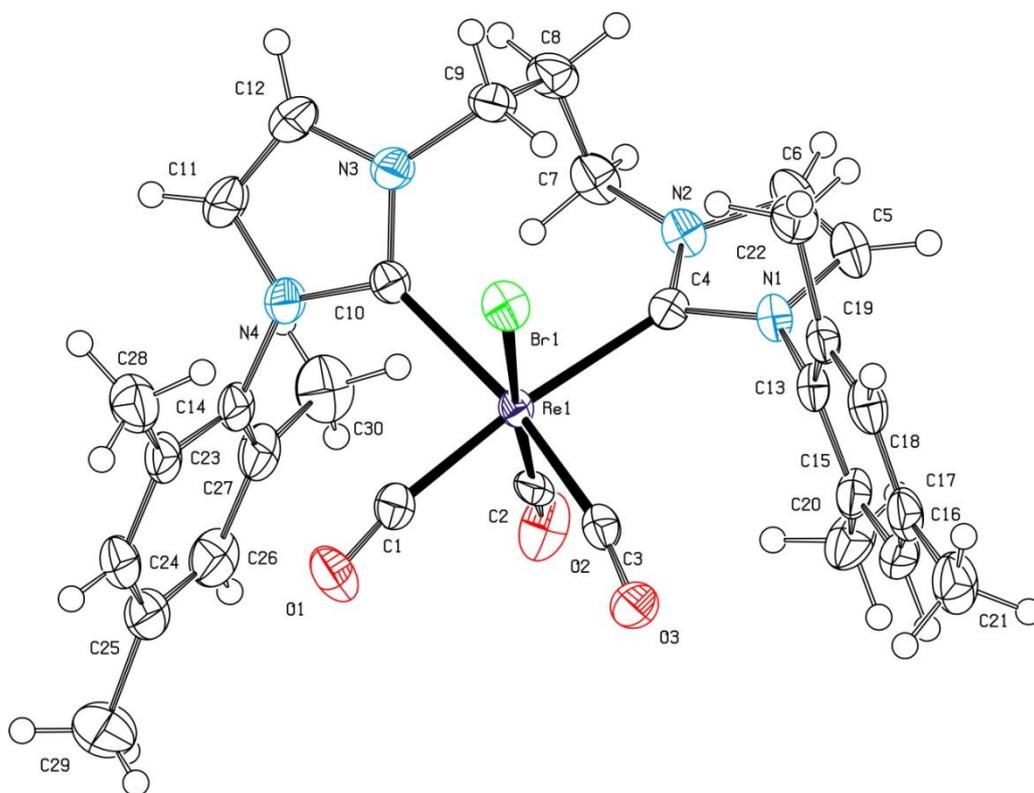


Abbildung 58. ORTEP-Darstellung von Komplex **46**. Thermische Ellipsoide sind mit einer 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [deg]: Re1-Br1 2,6556(4), Re1-C1 1,943(4), Re1-C2 2,043(4), Re1-C3 1,945(4), Re1-C4 2,234(3), Re1-C10 2,235(4), O1-C1 1,154(5), O2-C2 0,894(6), O3-C3 1,151(5), C7-C8 1,520(6), C8-C9 1,518(6), N2-C7 1,461(5), N3-C9 1,456(5), Re1-C1-O1 170,5(3), Re1-C2-O2 176,6(5), Re1-C3-O3 168,5(3), Re1-C4-N1 128,3(3), Re1-C4-N2 128,9(3), N1-C4-N2 102,5(3), Re1-C10-N3 128,7(3), Re1-C10-N4 128,2(3), N3-C10-N4 102,6(3), N2-C7-C8 110,5(3), C7-C8-C9 113,3(3), N3-C9-C8 109,9(3), C4-Re1-C10 96,80(13).

Ebenso wie in **42** sind die Phenylringflächen der Mesitylreste nicht coplanar zu den Imidazolringen angeordnet, sondern stehen orthogonal zu diesen.

5.2.1.5 Synthese und Charakterisierung von *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-Methyl-3,3'-butylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-Komplexen

In diesem Kapitel wird nur die Darstellung und Charakterisierung von *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-dimethyl-3,3'-butylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) (**47**) als Stellvertreter für die butylenverbrückte Komplexen beschrieben. Es wird bewußt auf die Synthese anderer substituierter Derivate verzichtet, da die Wahrscheinlichkeit zusätzlicher Erkenntnisse sehr gering ist.

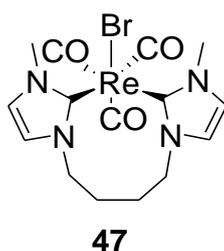


Abbildung 59. Synthetisierter butylenverbrückter Komplex **47**.

Die Darstellung von **47** erfolgt analog den ethylen- und propylenverbrückten Pendants in einer Eintopfsynthese, wobei eine Ausbeute bis zu 58 % erzielt werden.

5.2.1.5.1 IR-Spektroskopie

Analog zu den bisherigen Komplexen zeigt **47** ein für die vorliegende C_s -Punktsymmetrie typische Bandenaufspaltung. Ebenso liegen die Anregungsenergien für die Schwingungen in einem ähnlichen Bereich wie bei **44**.

Tabelle 18. IR-Schwingungsenergien von **47** im Vergleich zur Vorstufe **3**.

Komplex	KBr [cm^{-1}]: (CO)	DCM [cm^{-1}]: (CO)
3	1999 (vs); 1869 (vs)	—————
47	2002 (s), 1885 (s), 1858 (s)	2010 (s), 1910 (m), 1871 (m)

5.2.1.5.2 NMR-Spektroskopie

Genau wie bei **44** ist aufgrund der noch flexibleren Brücke ein Verdrehen der Imidazolringe um die Re-Carben-Bindungsachsen und eine damit verbundene Aufhebung der magnetischen Äquivalenz zu erwarten. Wie dem in Abbildung 60 gezeigten ^1H -NMR-Spektrum von **47** zu entnehmen ist, führt dies sogar zu einer stärkeren Aufspaltung der *Backbone*-Wasserstoffatome als bei **44**.

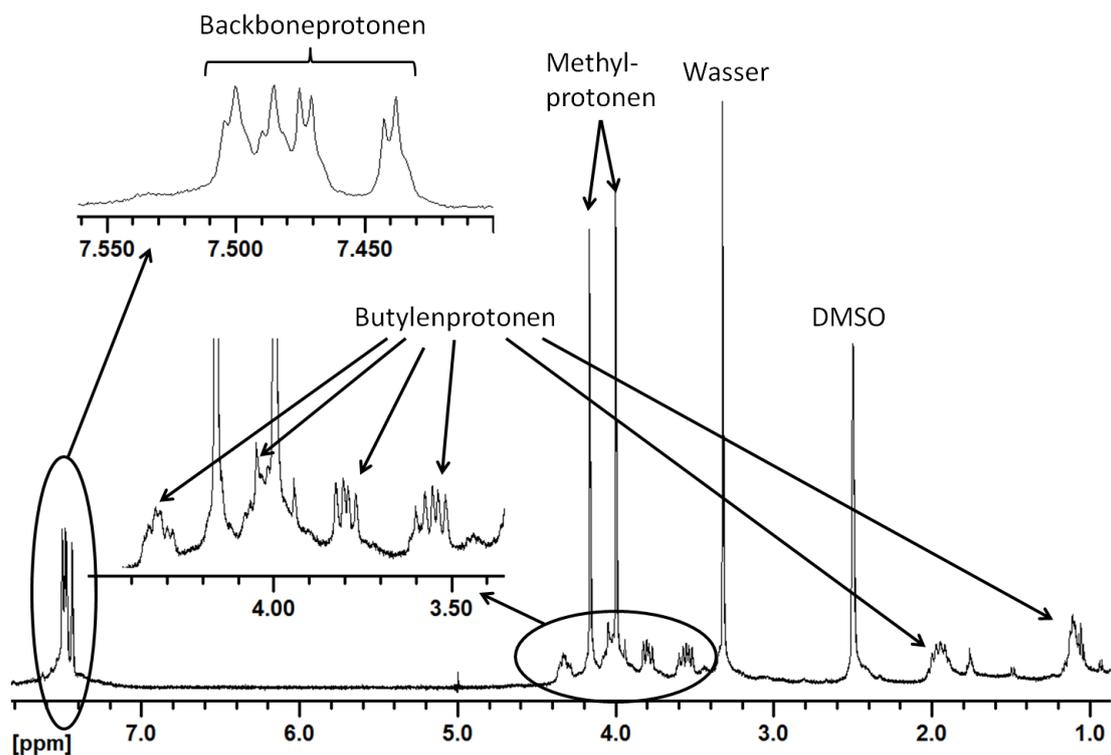
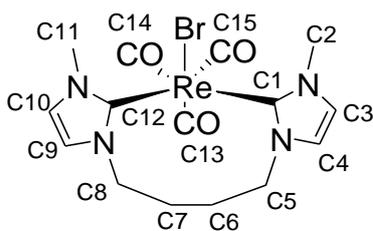


Abbildung 60. ^1H -NMR-Spektrum von **47**.

Für die genaue Zuordnung der Brückenwasserstoffe, die in sechs Multipletts aufspalten, sind 2D-NMR-Experimente unverzichtbar. Um für die Diskussion zu vereinfachen, werden die Kohlenstoffatome in Komplex **47** durchnummeriert (Abbildung 61).



47

Abbildung 61. Nummerierte Kohlenstoffatome in Komplex **47**.

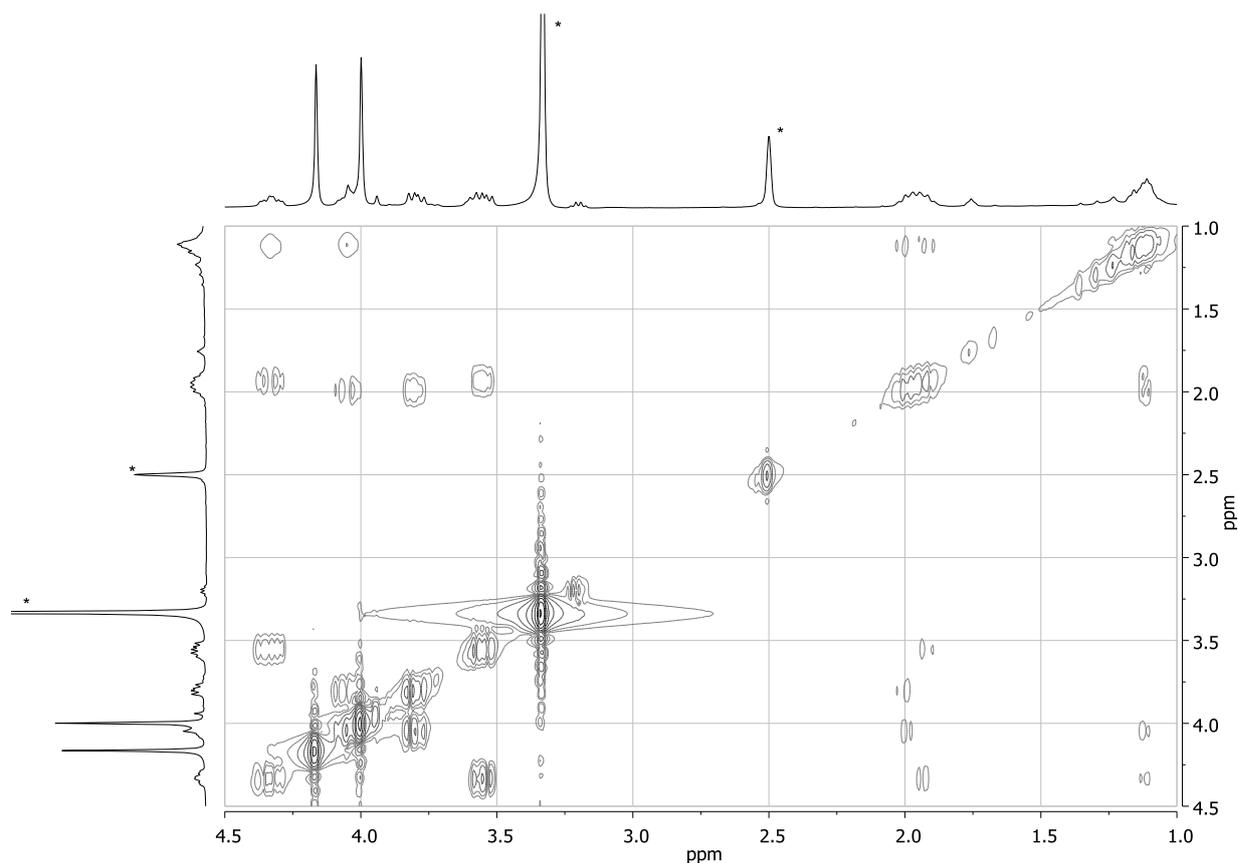


Abbildung 62: H,H-COSY-NMR-Spektrum von Komplex **47**. Lösemittel- und Wasserpeaks sind mit einem Stern gekennzeichnet.

Analog zu den propylenverbrückten Komplexen zeigen die beiden mittigen Methylengruppen (C7+C6), die als Multipletts bei $\delta = 1,11$ und $1,96$ ppm detektiert werden, deutlich niedrigere Werte für die chemische Verschiebung, als die an die Imidazolringe gebundenen (C8+C5: $\delta = 3,54, 3,80, 4,16$ und $4,32$ ppm). Wie erwartet spalten die Signale bei $\delta = 1,11$ und $1,96$ stark auf, da sie aufgrund der Lage der Brücke nicht mehr äquivalent sind. Die Protonen bei $\delta = 1,96$ ppm koppeln direkt mit allen anderen Wasserstoffatomen der Brücke, was beweist, dass dieses Signal nicht von einer einzigen Methylengruppe stammen kann. Die Aufspaltung in mehrere Multipletts wird durch die Verdrehung der Butylenbrücke hervorgerufen und spiegelt die Diastereotopizität der Protonen wider.

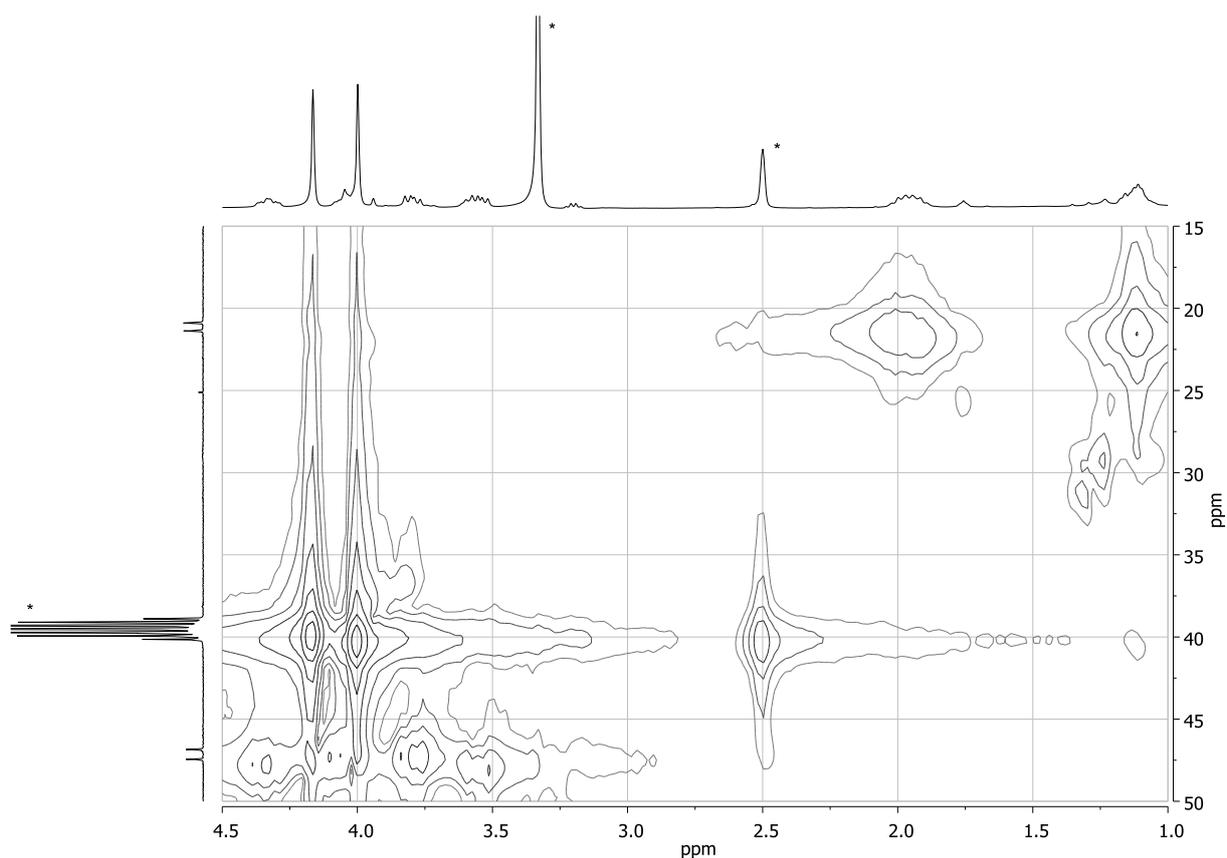


Abbildung 63: H,C-HMOC-Spektrum von Komplex **47**. Lösemittel- und Wasserpeaks sind mit einem Stern gekennzeichnet.

Im H,C-HMOC-Spektrum zeigt sich wiederum, dass die beiden mittleren Methylengruppen mehr in das Hochfeld verschoben sind, als die beiden CH₂-Gruppen (C7+C6) bei $\delta = 46,9$ und $47,5$ ppm, welche direkt an den elektronegativen Stickstoff der Imidazolringe gebunden sind. Die Methylgruppen (C2+C11) an den Heterocyclen zeigen Resonanzen bei $\delta = 39,4$ und $39,7$ ppm.

Wie prognostiziert führt die Anordnung der Imidazolringe zu einer Asymmetrie des Chelatringes, die die magnetische Entartung aller Ligandkohlenstoffatome aufhebt, so dass für jedes eine eigene Resonanz in der ¹³C-NMR-Spektroskopie detektiert werden kann. Die Zuordnung der Signale erfolgt analog zu **44** und ist in Abbildung 64 wiedergegeben.

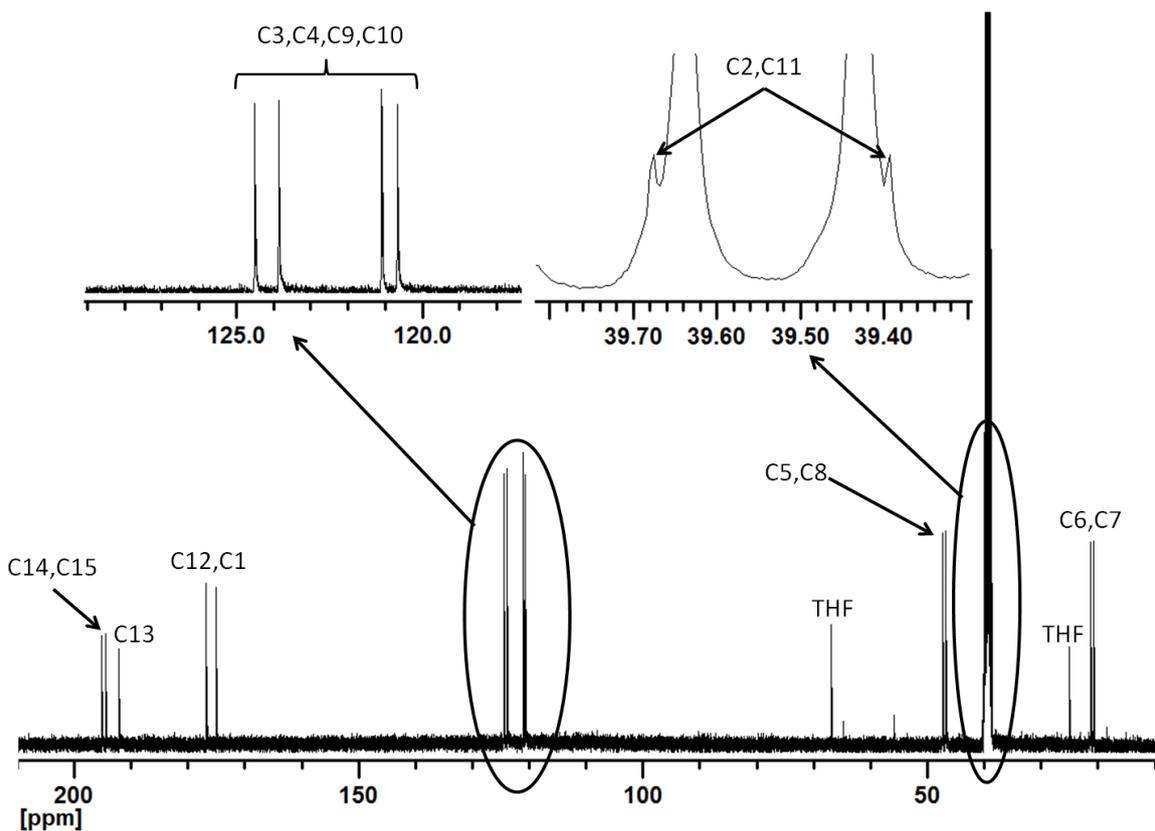


Abbildung 64. ^{13}C -NMR-Spektrum von **47**. Die vergrößerten Bereiche zeigen die *Backbone*- und die Methylenkohlenstoffatome.

5.2.1.5.3 Röntgenstrukturanalyse

Aus einer gesättigten THF Lösung wird durch langsames Verdampfen ein röntgenfähiger Einkristall erhalten. Abbildung 65 zeigt eine ORTEP-Darstellung von Komplex **47**. Aufgrund einer Fehlordnung entlang der Br-Re-CO-Achse können keine genaueren Messdaten bezüglich der Bindungslängen und Winkel erhalten werden. Die Kristallstruktur bestätigt jedoch eindeutig die Anordnung der Liganden im oktaedrischen Komplex und verifiziert die Ergebnisse aus den spektroskopischen Untersuchungen.

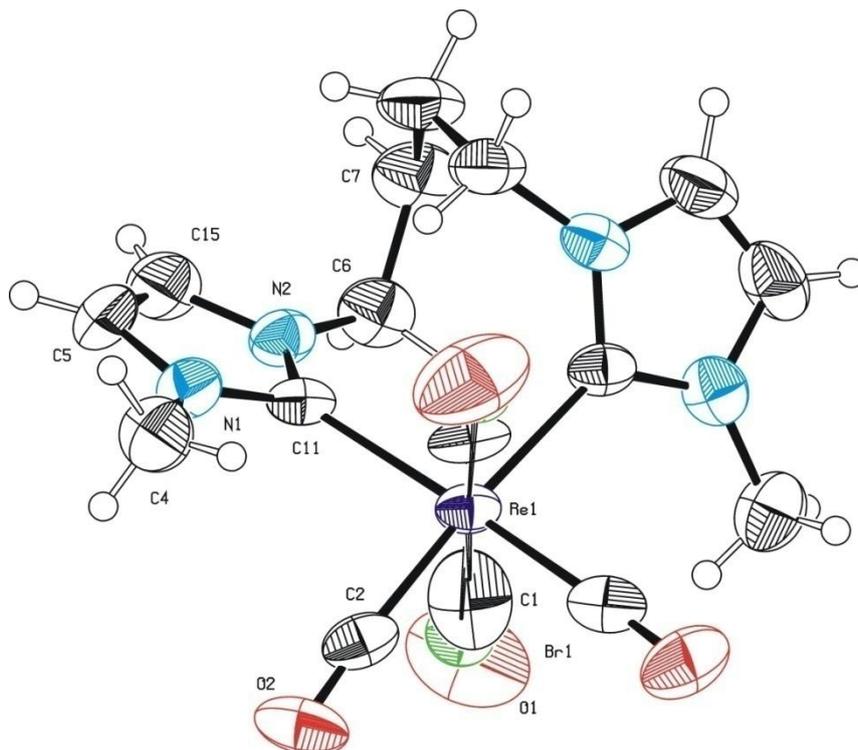


Abbildung 65. ORTEP-Darstellung von Komplex **47** mit Fehlordnung entlang der Br-Re-CO-Achse. Thermische Ellipsoide sind mit einer 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

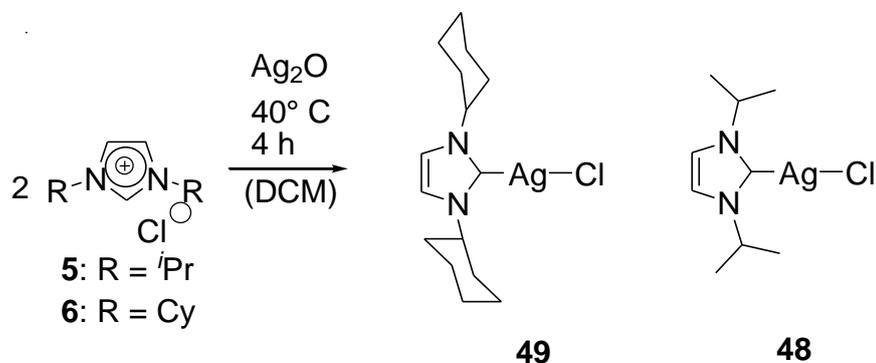
5.2.1.6 Untersuchungen zu anderen Synthesewegen

Die bisher dargestellten Komplexe weisen eine gute Stabilität gegenüber Feuchtigkeit und Luft auf, was eine Grundvoraussetzung für den medizinischen Einsatz darstellt. Ein Nachteil jedoch ist die Komplexität der Synthese und der damit verbundene präparative Aufwand, der bei der Handhabung der empfindlichen Intermediate anfällt. Im Normalfall ist diese Vorgehensweise für klinische Anwendungen nicht sonderlich praktikabel, insbesondere dann, wenn mit radioaktiven Substanzen gearbeitet werden soll. Um dies zu umgehen wird nach einem Weg gesucht auf den Einsatz von freien Carbenen zu verzichten. Eine Alternative stellt die Verwendung von stabileren Carbentransferreagenzien dar, die in einer Eintopfsynthese mit entsprechenden Metallvorstufen zum gewünschten Produkt reagieren. Vertreter dieser Substanzklasse sind zum einen die sogenannten Silbercarbene^[7,20] und zum anderen Triethylboran-NHC-Addukte.^[21]

Um eine richtige Evaluierung dieser Syntheseroute sicherzustellen, werden als Edukte Carbentransferreagenzien gewählt, die zu den bereits dargestellten Komplexen **36** und **37** führen sollten.

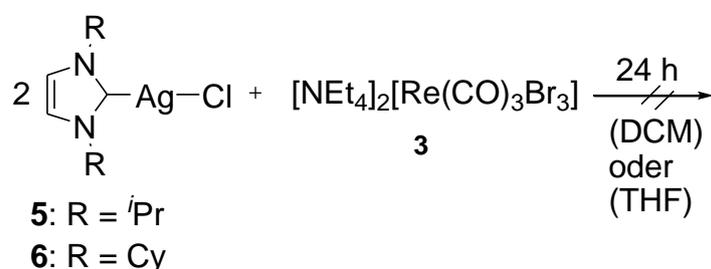
5.2.1.6.1 NHC-Ligand-Übertragung durch Silbercarbene

Die Herstellung der Silbercarbene erfolgt durch die Reaktion eines 1,3-Di-R-imidazoliumsalzes mit Silber(I)oxid, das als Base fungiert und das Proton am C2-Kohlenstoff des Imidazoliumringes abstrahiert.^[20] Das entstehende NHC wird durch Koordination ans Silberion stabilisiert. Es können die in Schema 22 gezeigten Silbercarbene isoliert werden.



Schema 22. Reaktionsschema zur Synthese der Silbercarbene **48** und **49**.

Die Umsetzung von jeweils zwei Äquivalenten der beiden Silbercarbene **48** und **49** mit $[\text{NEt}_4]_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ erfolgt unter Schlenkbedingungen in Dichlormethan bzw. THF am Rückfluss (Schema 23).

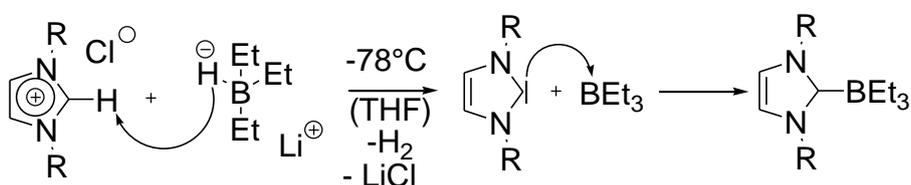


Schema 23. Versuch zur Synthese von **36** und **37** mit entsprechenden Silbercarbenen.

Zwar gelingt die Isolierung der Silbercarbene **48** und **49**, jedoch liefert die Umsetzung unter den gezeigten Bedingungen mit **3** nicht die gewünschten Rheniumkomplexe **36** und **37**.

5.2.1.6.2 NHC-Ligand-Übertragung durch Triethylboran-NHC-Addukte

Die zweite Methode zur NHC-Übertragung stammt von einer Forschergruppe um Y. Yamaguchi.^[21] Dabei werden 1,3-Di-R-Imidazoliumsalze mit Lithiumtriethylborhydrid zu einem NHC-Boraddukt umgesetzt. Zunächst erfolgt die Deprotonierung durch den hydridischen Wasserstoff unter Bildung des freien Carbens, das sogleich durch die Bindung an BEt₃ stabilisiert und somit geschützt wird (Schema 24).



Schema 24. Mechanismus zur Synthese von NHC-BE₃-Addukten.

Auf diese Weise^[21] können die luftstabilen Triethylbor-Analoga zu den beiden vorher beschriebenen Silbercarben **48** und **49** synthetisiert werden.

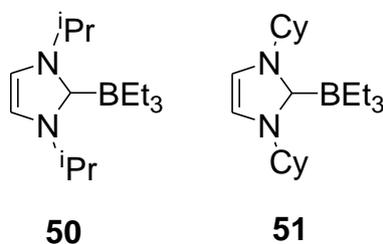
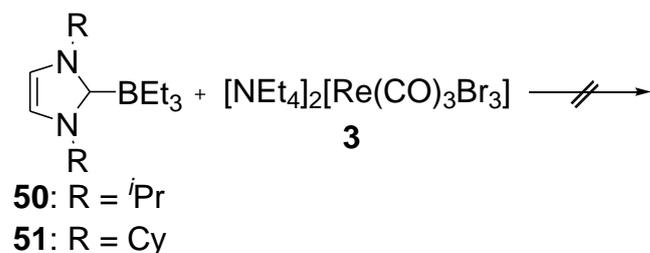


Abbildung 66. Synthetisierte Borcarbene **50** und **51**.

In einem weiteren Schritt werden diese NHC-Bor-Addukte mit der Metallvorstufe versetzt und unter hohen Temperaturen (> 80 °C) zur Reaktion gebracht. Es kommt zu einer thermolytischen Spaltung der Bor-Kohlenstoff-Bindung, wodurch das freie Carben *in situ* erzeugt wird. Dieses wird im Regelfall auf die stärkere Lewisäure übertragen und bildet einen Metall-NHC-Komplex.^[21]



Schema 25. Reaktion der Borcarbenen **50** und **51** mit Metallvorstufe **3**.

Die Isolierung der Komplexe sollte gut funktionieren, da das leicht flüchtige Triethylboran leicht am Hochvakuum entfernt werden kann. Trotz verschiedener Variationen der Temperatur und der verwendeten Lösemittel (THF, Toluol und *n*-Hexan), lassen sich mit $[\text{NEt}_4]_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ **3** nicht die gewünschten Komplexe **36** und **37** darstellen, sondern es wird ein nicht trennbares Produktgemisch erhalten (Schema 25).

5.3 Vergleich der Komplexsysteme

Für einen Vergleich der synthetisierten Komplexe **36** bis **47** werden die wichtigsten analytischen Daten in Tabelle 19 zusammengefasst. Betrachtet man die einzelnen IR-Schwingungsbanden, so ergeben sich im Bezug auf die Wellenzahlen der a_1 -Banden kaum Unterschiede. Die anderen Banden differieren teilweise um bis zu maximal 15 Wellenzahlen zwischen den einzelnen Komplexen, jedoch lässt sich keine allgemeine Abhängigkeit von Substitution an den Imidazolstickstoffatomen oder der Brückenlänge ableiten.

Im ^{13}C -NMR lässt sich bezüglich der chemischen Verschiebungen und Signalaufspaltungen eine klare Tendenz ablesen. Genau wie vorhergesehen, nimmt mit zunehmender Brückenlänge die Ähnlichkeit mit den nicht verbrückten Komplexen zu. War bei den methylen- und ethylenverbrückten Komplexen für beide Carben- und die dazu *trans*-ständigen Carbonylkohlenstoffatome jeweils nur ein Signal detektierbar, werden bei den Verbindungen mit Propylen- und Butylenbrücke jeweils zwei Resonanzen gefunden. Ebenso kann ab einer dreigliedrigen Brücke, für jedes Ligandkohlenstoffatom ein eigenes Signal beobachtet werden.

Tabelle 19. Vergleich der wichtigsten analytischen Daten der synthetisierten Bis-NHC-Komplexe **36** bis **47**.

Brücke	keine		Methylen		Ethylen				Propylen			Butylen	Zuordnung
Komplex	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	
Substituent	ⁱ Pr	Cy	Me	ⁱ Pr	Me	ⁱ Pr	Mes	Dipp	Me	ⁱ Pr	Mes	Me	
δ [ppm]	194,60 194,25	194,37 194,31	196,4	195,9	195,0	194,3	191,6	191,3	195,6 194,6	195,0 194,2	191,7 191,8	194,55 195,23	CO _{cis} -Br
	192,63	192,46	191,4	191,1	192,3	192,2	192,6	192,2	192,5	192,5	192,5	192,17	CO _{trans} -Br
	175,2 176,2	176,6 177,1	174,9	173,7	171,7	171,0	175,5	176,1	175,7 174,2	174,8 173,6	176,7 178,5	175,1 176,8	Carbene
[cm ⁻¹]	2012 1917 1861	2009 1912 1860	2012 1918 1873	2011 1916 1873	2009 1910 1869	2008 1910 1868	2011 1913 1875	2008 1904 1880	2008 1904 1875	2007 1904 1873	2011 1913 1874	2010 1910 1871	$\tilde{\nu}$ (CO) in DCM
[deg]	87,0(1)	Fehl- ordnun g	Fehl- ordnung	—	89,4(2)	90,0(3)	94,66(8)	—	96,32(1 9)	—	96,80(1 3)	Fehl- ordnung	Bindungswinkel Carben-Re- Carben
[Å]	2,227(3) 2,225(3)	Fehl- ordnun g	Fehl- ordnung	—	2,193(4) 2,236(4)	2,208(1 0)2,248(9)	2,226(2) 2,212(2)	—	2,209(5) 2,236(5)	—	2,235(4) 2,234(3)	Fehl- ordnung	Carben-Re

Ursache ist die Möglichkeit einer größeren Drehung um die Carben-Rhenium-Bindungsachsen, die aufgrund der Positionierung des Chelatrings zu einer Aufhebung der magnetischen Äquivalenz führt. In allen verbrückten Komplexen weisen die Brückenwasserstoffe diastereotopische Charakteristika auf.

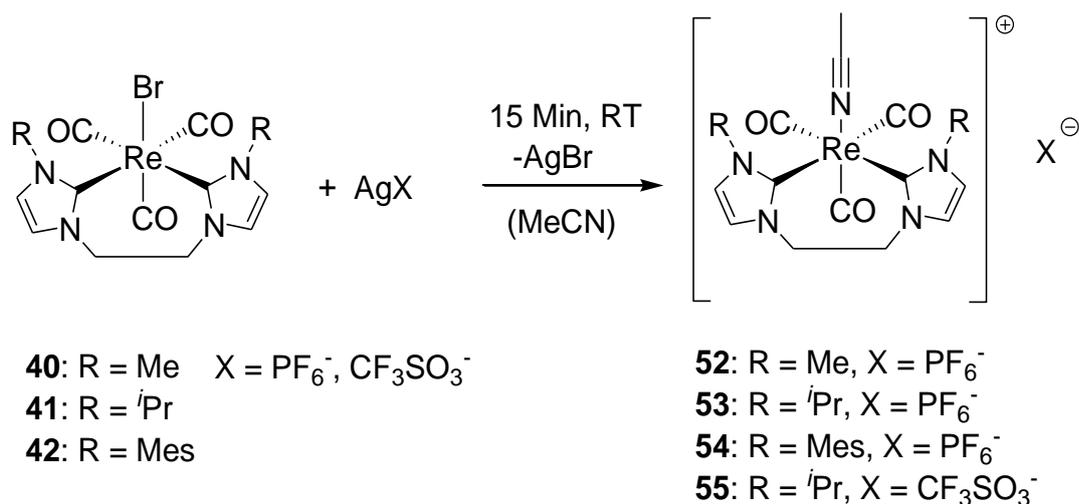
Betrachtet man die chemischen Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffatome, zeigt sich, dass die Brückenlänge nur einen sehr geringen Einfluss auf diese hat. Im Gegensatz dazu führt ein Wechsel von alkyllischen zu arylischen Substituenten zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung der CO-Kohlenstoffatome in *trans*-Position zu den NHC-Liganden, während erwartungsgemäß die axiale Carbonylgruppe unmerklich beeinflusst wird. Abgesehen von der Methylenbrücke, ist eine Tieffeldverschiebung der Carbonsignale mit zunehmender Brückenlänge sowie bei Arylsubstituenten zu erkennen. Betrachtet man diesen Verlauf, ist davon auszugehen, dass bei gleicher Substitution am Imidazolring das Maximum der Tieffeldverschiebung bei den nichtverbrückten Komplexen erreicht wird.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass die Längen der Re-Carben-Bindung nur marginale Unterschiede aufweisen. Beim Vergleich der Bindungswinkel Carben-Re-Carben kann eine Zunahme von den unverbrückten zu den propylenverbrückten Komplexen festgestellt werden. Dies kann durch den sterischen Anspruch der Brücke erklärt werden, die sich nur zu einem gewissen Maß „stauchen“ lässt und somit die Imidazolringe auseinanderdrückt.

5.4 Synthese von kationischen *fac*-(Acetonitril- κ -N)-tricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-ethyldiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-Komplexen mit schwach koordinierenden Gegenionen

Da die bisher synthetisierten Komplexe potentielle Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Pharmaka darstellen, muss eine Möglichkeit gefunden werden, diese weiter zu modifizieren. Eine effektive Methode ist die Generierung einer freien Koordinationsstelle, die in nachfolgenden Synthesen, z.B. zur Bindung an einen Linker, genutzt werden kann. Die beste Möglichkeit zu einem Angriff bietet der axiale Bromoligand, der sich theoretisch durch die Fällung mit Silber(I)-Ionen abstrahieren lässt. Da zu erwarten ist, dass der entstehende kationische 16-Elektronen-Komplex keine hohe Stabilität aufweist, muss die freie Koordinationsstelle durch einen labil gebundenen Liganden, in der Regel ein Lösemittelmolekül, stabilisiert werden. Aus

diesem Grund werden alle Fällungsexperimente in Acetonitril durchgeführt, da so eine Koordination über das Stickstoffatom der Nitrilgruppe möglich ist. Ein weiterer Vorteil dabei ist die stabförmige Geometrie der Acetonitrilmoleküle, die wenig Raum beansprucht und somit gewährleistet, dass eine sterische Wechselwirkung mit anderen Liganden minimiert wird. Um eine Konkurrenzreaktion durch die Anionen der Fällungsreagenzien auszuschließen, werden nur Silbersalze mit schwach koordinierenden Gegenionen eingesetzt.



Schema 26. Synthese von *fac*-(Acetonitril- κ -N)-tricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-ethylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-Komplexen mittels Silber(I)salzen mit schwach koordinierenden Gegenionen.

Die in Schema 26 gezeigte Fällungsreaktion erfolgt instantan sowie quantitativ und führt zu den gewünschten *fac*-(Acetonitril- κ -N)-tricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-ethylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-hexafluorophosphat(V) Komplexen **52-54** bzw. zu *fac*-(Acetonitril- κ -N)-tricarbonyl(1,1'-dimesityl-3,3'-ethylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-triflat **55**.

5.4.1 IR-Spektroskopie

Durch die Retention der C_s-Punktgruppensymmetrie sollten drei Schwingungsbanden für jeden Komplex beobachtet werden. Jedoch konnte neben der a₁-Bande nur eine zweite sehr breite Bande detektiert werden, deren Auflösung in DCM nicht verfeinert werden kann (Tabelle 20).

Tabelle 20. Vergleich der IR-Schwingungsbanden der Edukte **40-42** mit den Fällungsprodukten **52-55**.

Komplex	Substituent	Anion	$\tilde{\nu}$ (CO) in DCM [cm^{-1}]
52	Me	PF_6^-	2024; 1917
53	ⁱ Pr	PF_6^-	2024; 1920
55	ⁱ Pr	CF_3SO_3^-	2024; 1920
54	Mes	PF_6^-	2025; 1923
40	Me	_____	2009, 1910, 1869
41	ⁱ Pr	_____	2011, 1913, 1875
42	Mes	_____	2008, 1904, 1880

Führt man die Messungen in anderen Medien wie z.B. MeCN oder KBr durch, kann die dritte Bande gefunden werden. Genau wie antizipiert, führt der Ladungswechsel von neutralen zu kationischen Komplexen zu einer deutlichen Verschiebung hin zu größeren Wellenzahlen. Das Anion hingegen hat, wie der Vergleich **52** und **55** zeigt, keinen Einfluss auf die IR-Spektren.

5.4.2 NMR-Spektroskopie

Zum besseren Vergleich werden anfangs die NMR-Spektren der kationischen Komplexe, ebenso wie die Edukte **40-42**, in DMSO- d_6 gemessen. Bei der Betrachtung des ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 67) von **52** kann im Vergleich zur Ausgangsverbindung eine sehr geringe Tieffeldverschiebung der *Backbone*-Protonen festgestellt werden, während die Methylgruppen marginal ins hohe Feld rücken.

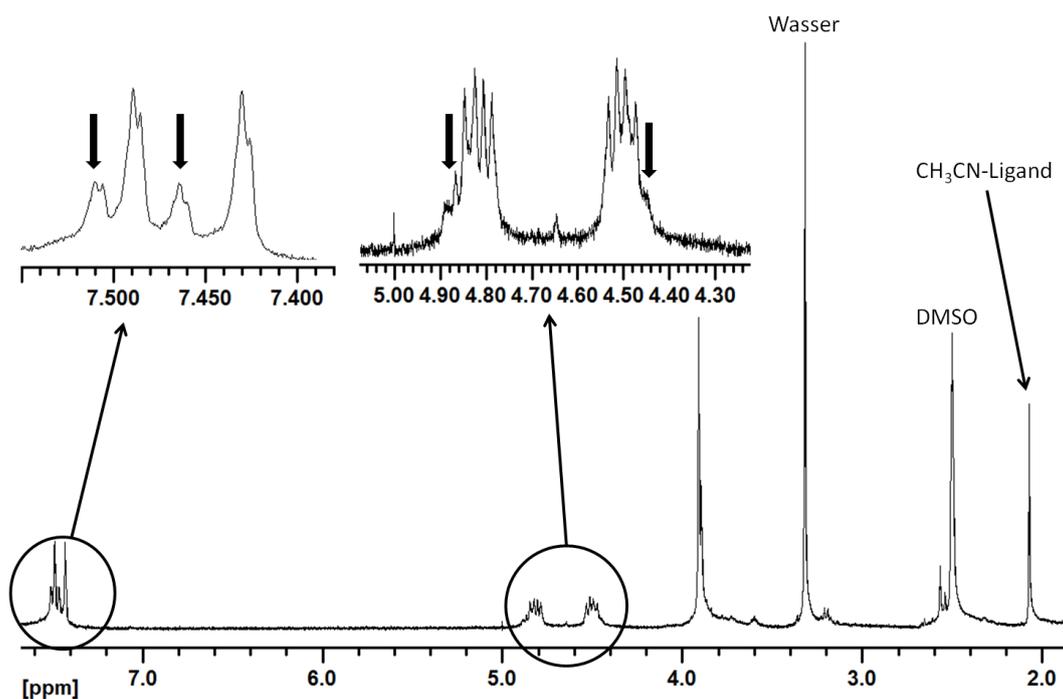


Abbildung 67. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **52** gemessen in DMSO-d_6 . Vergrößert dargestellt sind die Resonanzbereiche der *Backbone*- und Brückenprotonen. Mit Pfeilen sind die Signale der im Lösemittelaustausch entstehenden Spezies.

Die chemische Verschiebung der Brückenwasserstoffatome hingegen bleibt nahezu konstant. Während der Messung bildet sich eine zweite Komplexspezies aus, die deutlich als zusätzlicher, leicht verschobener Signalsatz (durch Pfeile in Abbildung 67 und 68 gekennzeichnet) erkennbar ist. Das gleiche Phänomen, das auf einen Austausch des Acetontriliganden durch DMSO zurückzuführen ist, tritt bei **53** aber nicht bei **54** auf.

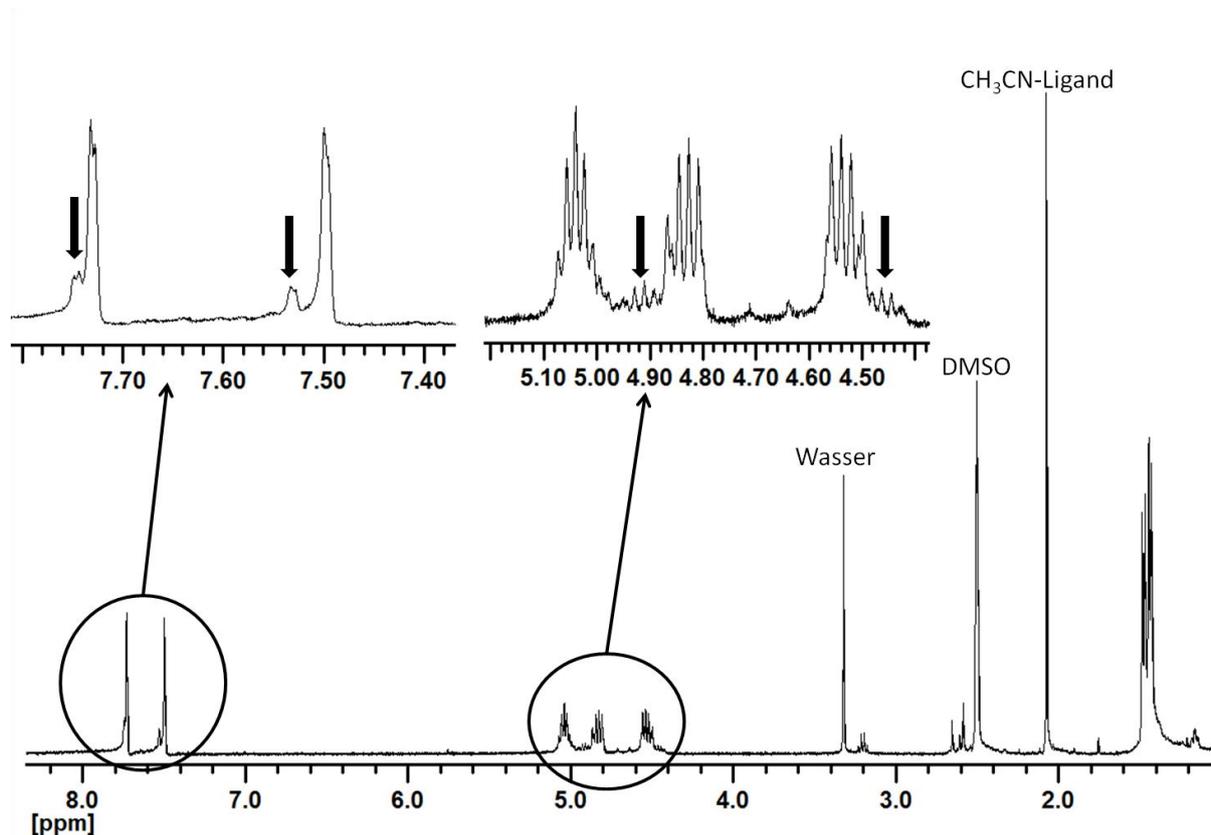


Abbildung 68. ^1H -NMR-Spektrum von **53** gemessen in DMSO-d_6 . Vergrößert dargestellt sind die Resonanzbereiche der *Backbone*- und Brückenprotonen. Mit Pfeilen sind die Signale der im Lösemittelaustausch entstehenden Spezies.

Ursache ist die durch die sperrigen Mesitylreste hervorgerufene sterische Abschirmung des Metallzentrums, die nur die Koordination des geraden Acetonitrilliganden zulässt, jedoch nicht die des gewinkelten DMSO-Moleküls. Um den Ligandenaustauschprozess in DMSO zu verifizieren wird von **52** ein ^1H -NMR-Spektrum in Acetonitril- d_3 gemessen, in dem kein zweiter Signalsatz gefunden werden kann.

Um die thermische Stabilität gegenüber dem Ligandenaustausch zu ermitteln, wird ein temperaturabhängiges ^1H -NMR-Experiment von **54** in DMSO-d_6 durchgeführt.

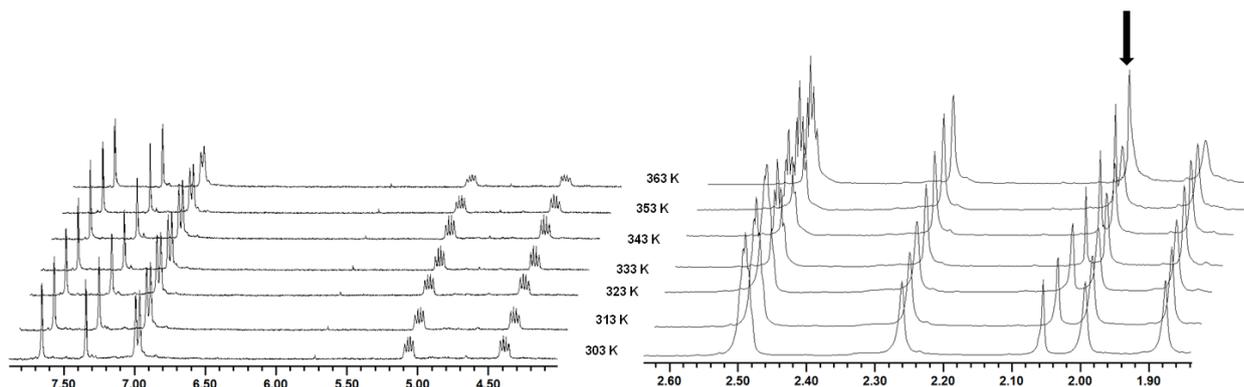


Abbildung 69. Kinetisches ^1H -NMR-Experiment mit **54**. Der Pfeil im Spektrum bei 363 K, kennzeichnet die Signalüberlagerung der Acetonitrilmethylprotonen mit denen zweier *ortho*-Methylgruppen.

Wie die Spektren in Abbildung 69 zeigen, führt ein Temperaturanstieg nicht zu einem Austausch des Acetonitrilliganden ($\delta = 2,07$ ppm, $T = 303$ K). Der einzige Effekt der auftritt, ist eine Hochfeldverschiebung des Acetonitrilsignals, das sich schließlich bei 363 K komplett mit der Resonanz zweier *ortho*-Methylgruppen der Mesitylsubstituenten überlagert (siehe Pfeil in Abbildung 69).

Um einen Vergleich mit den Edukten ziehen zu können, wird aufgrund der Resistenz gegenüber einer Substitution in DMSO das ^{13}C -NMR Spektrum (Abbildung 70) von **54** exemplarisch diskutiert.

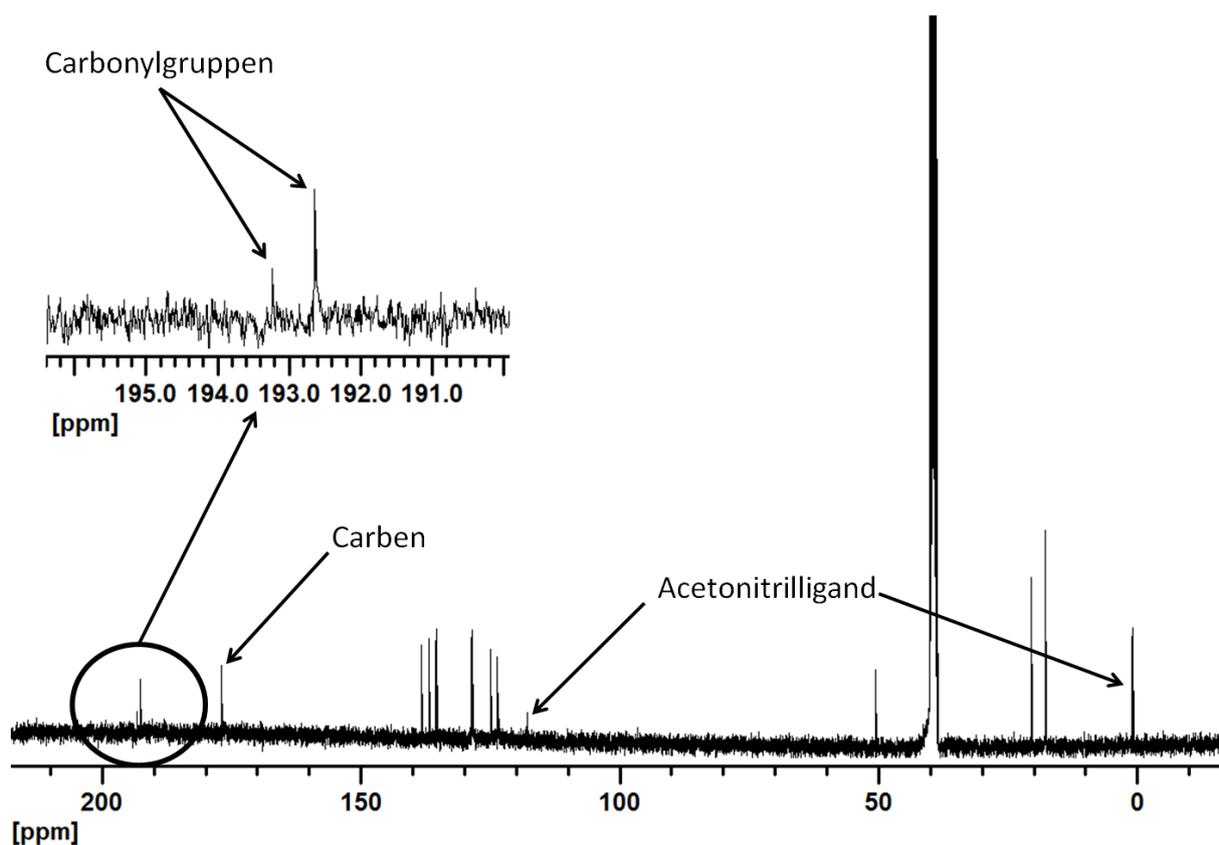


Abbildung 70. ^{13}C -NMR-Spektrum von **54**. Der vergrößerte Bereich zeigt die Carbonylgruppensignale.

Die Signale bei $\delta = 117,8$ und $1,0$ ppm können eindeutig den Kohlenstoffen des Acetonitrilliganden zugeordnet werden. Die wichtigsten Messwerte sind zum Vergleich mit dem Edukt **40** in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21. Vergleich der wichtigsten ^{13}C -NMR-Daten von **40** und **55**.

	Komplex	CO	CO <i>trans</i> Br bzw. MeCN	NCN	NCH ₂ CH ₂ N	<i>p</i> -CH ₃	<i>m</i> -CH ₃
δ [ppm]	42	191,6	192,6	175,4	51,6	20,7	17,8; 18,4
	55	192,8	193,3	177,0	50,6	20,6	17,7

Ebenso wie in **40** können zwei Signale für die Carbonyl- und eines für Carbenliganden detektiert werden, die jedoch aufgrund der geringeren Ladungsdichte am Rheniumzentrum leicht tieffeldverschoben sind. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen in *meta*-Position spalten im Gegensatz zum Edukt nicht mehr auf.

5.4.3 Röntgenstrukturanalyse

Die in Abbildung 71 gezeigte Festkörperstruktur von **52** belegt die Ergebnisse aus den spektroskopischen Untersuchungen.

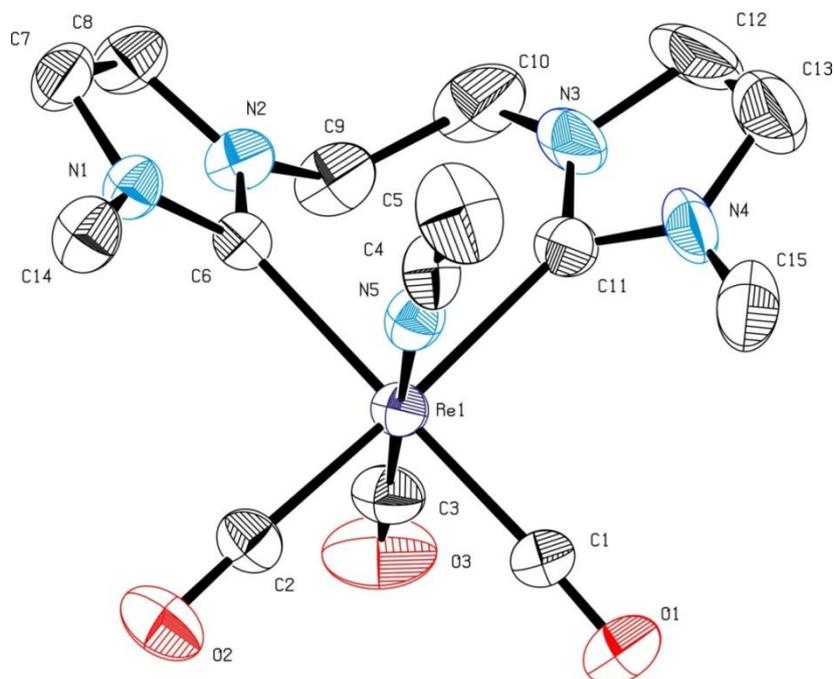


Abbildung 71. ORTEP-Darstellung von Komplex **52**. Thermische Ellipsoide sind mit einer 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [deg]: Re1-C1 1,958(5), Re1-C2 1,935(5), Re1-C3 2,003(7), Re1-C6 2,189(4), Re1-C11 2,229(5), O1-C1 1,144(7), O2-C2 1,139(7), O3-C3 1,153(7); Re1-C1-O1 177,0(5), Re1-C2-O2 176,7(5), Re1-C3-O3 175,9(5), Re1-C6-N1 131,4(3), Re1-C6-N2 124,5(4), N3-C10-C9 118,2(6), N2-C9-C10 114,2(5), Re1-C11-N3 132,9(5), Re1-C11-N4 124,0(4), C6-Re1-C11 85,86(18), C1-Re1-C2 89,2(2), C1-Re1-C3 85,0(2), C1-Re1-C6 179,2(2).

Es ist zu erkennen, dass der gerade Acetonitrilligand in keiner sterischen Wechselwirkung mit den restlichen Liganden steht. Die verringerte Elektronendichte am Metallzentrum sollte sich auf die C-O-Bindungslängen auswirken. Tatsächlich, im Gegensatz zur Theorie, verlängert sich diese für die Carbonylgruppe in *trans*-Position zum Bromo- bzw. Acetonitrilliganden vom Edukt **40** zum Produkt **52** hin um 0,068 Å. Alle anderen Bindungslängen bleiben nahezu konstant (Tabelle 22).

Tabelle 22. Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe **40** und **52**.

	40	52
Bindung	Bindungslänge [Å]	
C1-O1	1,148(5)	1,144(7)
C2-O2	1,071(6)	1,139(7)
C3-O3	1,147(6)	1,153(7)
Re1-C1	1,945(4)	1,958(5)
Re1-C2	1,931(5)	1,935(5)
Re1-C3	1,942(4)	1,924(5)
Re1-C4 bzw. C6 (für 52)	2,193(4)	2,189(4)
Re1-C9 bzw. C11 (für 52)	2,236(4)	2,229(5)
Bindungswinkel	[deg]	
C4-Re1-C9/C6-Re1-C11	89,37(15)	85,86(18)
C3-Re1-C9/C2-Re1-C11	173,74(16)	175,7(2)
C2-Re1-C9/C3-Re1-C6	98,48(16)	95,0(2)
N1-C7-C8/N2-C9-C10	112,1(3)	114,2(5)
N4-C8-C7/N3-C10-C9	116,9(3)	118,2(6)

Viel größere Unterschiede lassen sich in den Änderungen der Bindungswinkel finden. Vergleicht man den Winkel zwischen den NHC-Liganden (C3-Re1-C9/C2-Re1-C11), so stellt man fest, dass dieser sich um zwei Grad vergrößert. Ebenso weiten sich die Winkel der Ethylenbrücke (N1-C7-C8/N2-C9-C10; N4-C8-C7/N3-C10-C9) auf. Hingegen nimmt der Winkel (C2-Re1-C9/C3-Re1-C6) zwischen dem *trans* zum Acetonitril gebunden Carbonylliganden und den Carbenkohlenstoffen ab. Diese Veränderungen sprechen dafür, dass das koordinierte Acetonitrilmolekül einen größeren sterischen Anspruch in den höheren Koordinationssphären aufweist als der Bromoligand.

Mit der erfolgreichen Darstellung der kationischen Rhenium(I)-NHC-Komplexe ist ein wichtiger Schritt gelungen, die bisher synthetisierten Komplexe für pharmazeutische und katalytische Anwendungen zu modifizieren. Es wurde gezeigt, dass es möglich

ist eine freie Koordinationsstelle zu generieren, die durch ein labiles Lösemittelmolekül stabilisiert wird. In zukünftigen Applikationen könnte dies zur Verankerung eines Linkermoleküls genutzt werden, was den Schlüssel zu effektiven Nutzung dieser Komplexe als Baugruppen für Pharmaka darstellt. Es sollte daher in zukünftigen Arbeiten an dieser Stelle weitergeforscht werden, um das große Potential dieser interessanten Verbindungen voll ausreizen zu können.

5.5 Literatur

- [1] A. J. Arduengo, *US 5077414*, **1991**.
- [2] R. Cowley, R. Bontchev, E. Duesler and J. Smith, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9771-9779.
- [3] A. A. Girdnev, I. M. Mihaltseva, *Synthetic Comm.* **1994**, *24*, 1547-1555.
- [4] J. Liu, J. Chen, J. Zha, Y. Zhao, L. Li H. Zhang, *Synthesis* **2003**, *17*, 2661-2666.
- [5] a) K. Nakamoto, *John Wiley & Sons* **1997**, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coord.*; b) D. M. Adams, *Edward Arnold Ltd London* **1967**, *Metal-Ligand and Related Vibrations*.
- [6] a) R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, A. Schubiger, W. A. Herrmann, G. Artus, U. Abram, T. A. Kaden, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 119-27; b) R. Alberto, A. Egli, U. Abram, K. Hegetschweiler, V. Gramlich, P. A. Schubiger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2815-2820.
- [7] a) R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; c) T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12-22; d) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172; e) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363.
- [8] a) APEX suite of crystallographic software. APEX 2 Version 2008.4. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (**2008**). b) SAINT, Version 7.56a and SADABS Version 2008/1. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (**2008**). c) Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli M. **SIR92**, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435-436. d) International Tables for Crystallography, Vol. C, Tables 6.1.1.4 (pp. 500-502), 4.2.6.8 (pp. 219-222), and 4.2.4.2 (pp. 193-199), Wilson, A. J. C., Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht,

The Netherlands, **1992**. e) Sheldrick, G. M. **SHELXL-97**, University of Göttingen, Göttingen, Germany, (**1998**). f) Spek, A. L. **PLATON**, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, (**2008**). g) Farrugia, L. J. **WinGX** (Version 1.70.01 January **2005**), *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838. h) POV-Ray (Version 3.6), **2004**, retrieved from <http://www.povray.org/download/>; g) C.-Y. Liu, D.-Y. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1055-1061; h) W.-M. Xue, M. C.-W. Chan, Z.-M. Su, K.-K. Cheung, S.-T. Liu, C.-M. Che, *Organometallics* **1998**, *17*, 1622-1630.

[9] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A. , T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, **Gaussian03, Rev. C.02**, *Gaussian Inc.*, Wallingford, CT, **2004**.

[10] a) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211. b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785-789. c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.

[11] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261. b) M.M. Francl, W.J. Petro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.

[12] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283; b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 299-310.

[13] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214-218.

[14] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123-134.

- [15] R. Dennington II, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W. L. Hovell, R. Gilliland, GaussView, Version 3.09 ed., Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2003**.
- [16] W.A. Herrmann, D. Mihalios, K. Öfele, P.Kiprof, F. Belmedjahed, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1795-1799.
- [17] H. J Reich, WinDNMR: Dynamic NMR Spectra for Windows, *J. Chem. Educ. Software* **3D2**.
- [18] a) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3093, b) M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43-54, c) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5691-5701, d) V. Barone, M. Cossi, and J. Tomasi, *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 404-417.
- [19] a) M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1953**, *30*, 11-15; b) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870-2871.
- [20] a) A. Malaiye, W. Youngs et. al., *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 973-977; b) H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975; c) I. J. B. Lin, C. S Vasam, *Comments on Inorganic Chemistry* **2004**, *25*, 75-129; d) I. J. B. Lin, C. S Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642-670.
- [21] a) Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2106-2161. b) K. Ogata, Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, T. Ito, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5701-5709.

6 Zusammenfassung

6.1 Entwicklung einer Syntheseroute zur Darstellung von *fac*-Bromotricarbonylbis(NHC)rhenium(I)-Komplexen

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Syntheseroute entwickelt werden, mit der es möglich ist, ausgehend von *fac*-[NEt₄]₂[Re(CO)₃Br₃], verschiedene NHC-Ligandsysteme stabil an den *fac*-[Re(CO₃)]⁺-Kern zu binden.

Erste Syntheseversuche wurden mit NHC-Liganden basierend auf unterschiedlich substituierten 1,3-Di-R-imidazoliumhalogeniden durchgeführt. Zu Anfang wurden die freien Carbene der jeweiligen Imidazoliumsalze in Substanz gewonnen und im Anschluss mit *fac*-[NEt₄]₂[Re(CO)₃Br₃] umgesetzt. Im nächsten Schritt wurden die freien Carbene nicht mehr isoliert, sondern *in situ* erzeugt. Durch gezielte Variation der Base, Lösemittel und Reaktionstemperaturen konnten zwei der gewünschten Komplexe dargestellt werden.

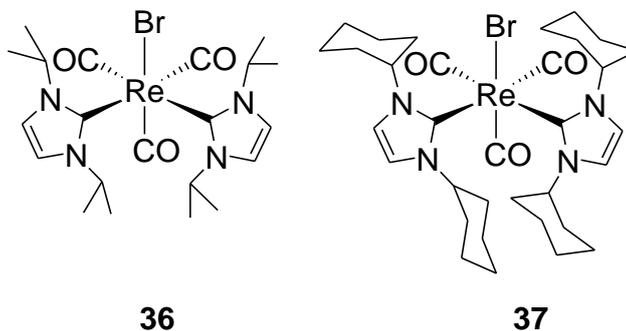


Abbildung 72. Synthetisierte und charakterisierte *fac*-Bis-NHC-rhenium(I)carbonyle.

Herzstück der Reaktion ist hierbei die Deprotonierung des eingesetzten Imidazoliumsalzes, die nur mit der sterisch sehr anspruchsvollen Base Na(BTSA) gelingt. Zur vollständigen Charakterisierung der Verbindungen dienten vor allem IR- und NMR-Spektroskopie, sowie Röntgenstrukturanalyse. Die beiden Komplexe zeichnen sich neben ihrer Luft- und Wasserunempfindlichkeit insbesondere durch ihr NMR-spektroskopisches Verhalten aus. Aufgrund der großen Substituenten an den Stickstoffatomen ist die freie Rotationsbewegung der NHC-Liganden gehindert, was zu einer Aufhebung der magnetischen Äquivalenz aller Ligandatome führt. Zum besseren Verständnis der molekularen Dynamik wurden kinetische NMR-Experimente und quantenmechanische Berechnungen durchgeführt.

Basierend auf den gewonnenen Forschungsergebnissen konnte die Syntheseroute erfolgreich auf alkylenverbrückte Bis(NHC)-Ligandsysteme übertragen werden, wodurch Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-alkylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) zugänglich wurden. Bei den Komplexverbindungen mit Methylen- und Ethylenbrücken wurden neben den Standardanalytikmethoden auch NMR-Experimente zum dynamischen Verhalten bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Besonders Augenmerk lag hierbei auf der Erforschung eines in Lösung auftretenden intramolekularen „Umklappmechanismus“, der für das Vorliegen zweier Konformere verantwortlich ist. Zur genaueren Untersuchung wurden für die Komplexe **38** und **39** die Geschwindigkeitskonstanten für diesen Vorgang experimentell bestimmt, um im Anschluss mit Hilfe der *Eyring*-Gleichung die Aktivierungsenergie zu berechnen.

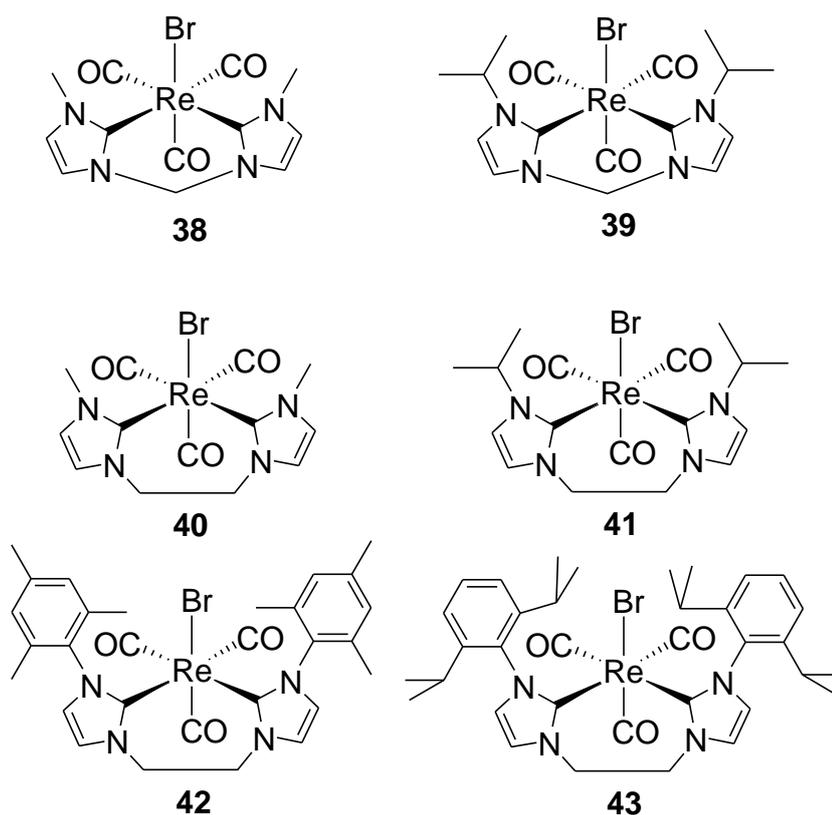


Abbildung 73. Synthetisierte und charakterisierte methylen- und ethylenverbrückte *fac*-Bis-NHC-Rhenium(I)carbonyle.

Zusätzlich wurden in quantenmechanischen Computersimulationen für alle methylen- und ethylenverbrückten Komplexe die jeweiligen Aktivierungsenergien, sowie die Energien der einzelnen Konformere berechnet und miteinander verglichen.

In den anschließenden Synthesen wurde die Alkylbrücke zwischen den beiden Heterocyclen zuerst um eine, dann um eine weitere Methylengruppe erweitert. Da sich keine gravierenden Unterschiede zwischen den propylen- und den butylenverbrückten Systemem offenbarten und kein zusätzlicher Erkenntnisgewinn zu erwarten war, wurde bei den Letzteren nur der methylsubstituierte Komplex synthetisiert und charakterisiert. Gestaltet sich die Zuordnung der Brückenatome bei Komplexen mit Ethylenbrücke durch Standard-NMR-Methoden noch relativ einfach, erfolgte diese bei den Koordiantionsverbindungen mit höherer Brückenlänge durch 2D-NMR-Untersuchungen. Desweiteren gelang es die prognostizierten Strukturen durch die röntgenographische Analytik zusätzlich zu verifizieren.

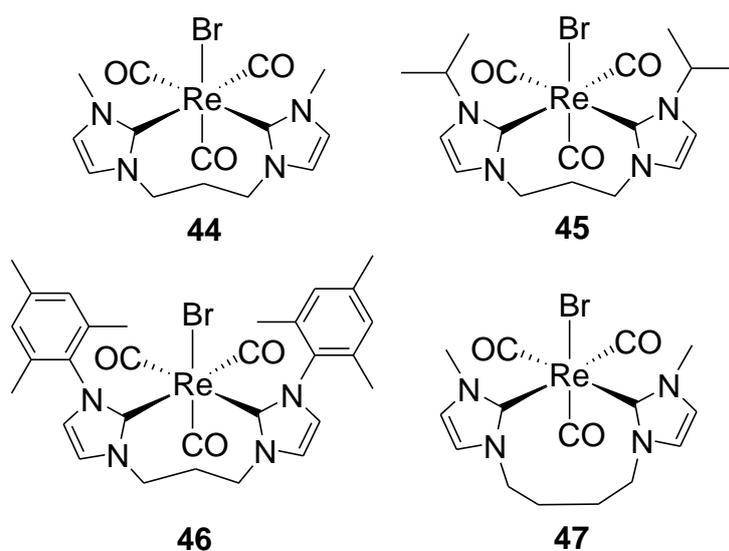


Abbildung 74. Synthetisierte und charakterisierte propylen- und butylenverbrückte *fac*-Bis-NHC-rhenium(I)carbonyle.

Bei der Komplexgruppe mit größeren Brückenlängen nimmt, wie erwartet, der Drehwinkel um die Carben-Rhenium-Achse zu, was dazu führt, dass sich diese im 1D-NMR dem Verhalten der nicht verbrückten Komplexe annähern.

6.2 Synthese kationischer *fac*-Tricarbonylbis(NHC)rhenium(I)-Komplexe

Da die gezeigten Verbindungen als potentielle Ausgangsverbindungen für Radiopharmaka dienen könnten, war es notwendig, eine Möglichkeit zu entwickeln,

eine freie Koordinationsstelle zu generieren, an die ein Linker zu einem funktionellen Molekül gebunden werden kann. Die beste Angriffsposition bietet der letzte verbliebene Bromoligand, der sich durch eine Fällung zum Silberbromid aus den Komplexen entfernen lässt. Um eine Koordination durch das Gegenion des eingesetzten Silbersalzes zu verhindern, wurden zu diesem Zwecke nur Silbersalze mit schwach koordinierenden Anionen wie Hexafluorophosphat und Triflat eingesetzt. Da sich diese kationischen Komplexe durch die entstandene Lücke innerhalb der Koordinationssphäre als labil erwiesen, wurde in koordinierenden Lösemitteln gearbeitet. Als Optimum erwies sich hierbei der Einsatz von Acetonitril, welches trotz der beengten Verhältnisse in der Koordinationssphäre durch seine lineare Geometrie sehr gut an das Rheniumzentrum binden kann.

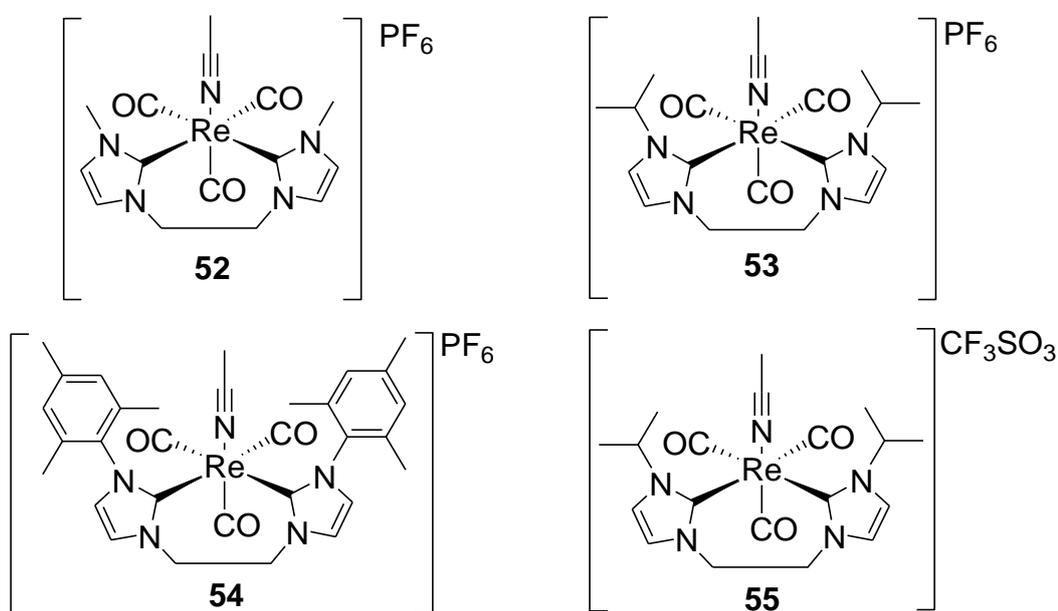


Abbildung 75. Synthetisierte kationische Komplexe ethylenverbrückte *fac*-Bis-NHC-rhenium(I)carbonyle. Der labil gebundene Acetonitrilligand stabilisiert die „freie“ Koordinationsstelle.

Bei den ablaufenden NMR-Experimenten konnte bei den Komplexen **52**, **53** und **55** ein Austausch des Acetonitrilliganden mit dem zur Messung verwendeten Lösemittel DMSO-d₆ beobachtet werden. Verbindung **54** zeigte aufgrund der sterischen Abschirmung durch die sperrigen 2,4,6-Trimethylphenyl-Substituenten dieses Verhalten jedoch nicht. In Zukunft könnte die „freie“ verfügbare Koordinationsstelle als Schlüssel für eine Vielzahl neuer Anwendungen dienen, wodurch eine Grundvoraussetzung zur weiteren Modifikation geschaffen wurde. Die leichte Substituierbarkeit des Acetonitrilliganden spricht für das hohe Potential dieser

Komplexverbindungen als mögliche Vorstufen für Pharmaka oder als Katalysatoren nutzbar zu sein.

7 Ausblick

Die in dieser Doktorarbeit synthetisierten Komplexverbindungen stellen Basisverbindungen dar, die ein großes Anwendungsspektrum eröffnen. So könnten die dargestellten Komplexe als Edukte für Radiopharmaka dienen, indem diese in einer sich anschließenden Synthese weiter modifiziert werden. Besonders geeignet erweisen sich hierbei die kationischen Komplexe **52-55**, welche durch die Substitution des schwach gebundenen Lösemittelliganden mit einem Linker versehen werden können. Dieser kann nach dem $[2+1_B]$ -Konzept^[1,2] an ein biofunktionelles Molekül wie z. B. ein Steroid gebunden werden. Da es sich um kationische Komplexe handelt, erscheint der Einsatz eines sterisch wenig anspruchsvollen, anionischen Linkerliganden am sinnvollsten. Beispiele hierfür sind Sulfide oder primäre Amide.

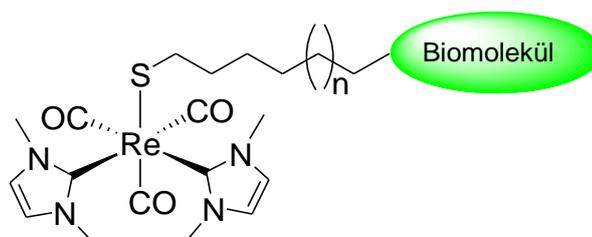


Abbildung 76. Schematische Darstellung eines Biokonjugats bestehend aus einem *fac*-Bis-NHC-rhenium(I)carbonyl-Komplex, der über einen Linker an ein funktionelles Biomolekül gebunden ist.

In weiteren Versuchsreihen sollte versucht werden, die vorgestellte Syntheseroute auf das gruppenhomologe Technetium zu übertragen, welches eine dem Rhenium ähnliche Koordinationschemie aufweist.

Ein weiteres Anwendungsgebiet für die Komplexverbindungen könnte die homogene Katalyse darstellen. Die zuvor durch Silbersalzfällung generierte freie Koordinationsstelle am Rhenium, könnte dabei als Reaktionszentrum dienen. In der Literatur gibt es bereits Beispiele, in denen bereits Komplexe mit der *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ -Baugruppe erfolgreich als Katalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt wurden.^[3,4]

7.1 Literatur

[1] R. Alberto, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 252, 1-44.

[2] H. J. Pietzsch, H. Spies, S. Hoffmann, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 165, 163.

[3] T. E. Müller et al., *Organometallics* **2000**, 19, 170.

[4] L. L. Ouh et al., *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3774-3782.

8 Experimentaltteil

8.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Synthesen mit Ausnahme der Ligand-Synthesen wurden unter Standard-Schlenkbedingungen durchgeführt.

Bei allen Reaktionen, bei denen luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Reagenzien eingesetzt wurden, wurde unter Argon-Schutzgasatmosphäre gearbeitet und auf Feuchtigkeitsausschluss geachtet. Dazu wurden im Vakuum mehrfach ausgeheizte Glasgeräte und absolute, trockene Lösemittel verwendet. Die Lösemittel, die für feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen eingesetzt wurden, wurden entweder nach gängigen Standardverfahren getrocknet und unter Argon- Schutzgasatmosphäre aufbewahrt, von den Firmen Aldrich, Flucka und Merck in der Qualitätsstufe p.A. (max. 0.1% Wasser) bezogen, oder frisch destilliert. Die Lösemittel für die Säulenchromatographie, sowie für die feuchtigkeitsunempfindlichen Reaktionen wurden nur einfach destilliert. Alle übrigen Lösemittel und Reagenzien, die zum Einsatz kommen, wurden ohne weitere Vorreinigung direkt verwendet. Glasgeräte wurden in Regel bei ca. 300 °C für fünf bis zehn Minuten am Hochvakuum ausgeheizt. Das Hochvakuum wurde durch eine einstufige Öldrehschieberpumpe erzeugt, die ein Vakuum von bis zu 10^{-3} mbar bereit stellte. Als Schutzgas wurde Argon mit einer Reinheit von 99,996 Volumenprozent verwendet. Einwaagen erfolgten in einer Glove-Box des Typs Labmaster 150 von der Firma MBraun, in der die Edukte unter Argonatmosphäre eingelagert waren. Außerhalb der Glovebox erfolgten Stoffzugaben durch ein Septum mittels Kanülen oder sterilen Einweg-Spritzen aus Polyethylen. Es wurden grundsätzlich getrocknete Lösemittel zur Synthese und zur Reinigung verwendet. Ethanol und THF wurden über Natrium getrocknet, Benzophenon diente als Wasser-Indikator. Zum Filtrieren wurden Teflonkanülen benutzt, die mit Glasfaser-Mikrofiltern „B“ der Firma Whatman und Teflonband umwickelt wurden. Die verwendeten Chemikalien stammten größtenteils von Acros Organics und Sigma-Aldrich.

Alle säulenchromatographischen Trennungen wurden mit Kieselgel 60 der Firma Merk (40-63 mm Korngröße, 230-400 mesh ASTM, ca. 100 g je 1,0 g Substanzgemisch) durchgeführt.

8.2 Analysemethoden

8.2.1 IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme von IR-Spektren wurde ein FT-IR-Spektrometer der Baureihe 460 plus der Firma Jasco verwendet. Entweder wurde die zu messende Substanz mit KBr verrieben und anschließend unter Druck zu einem Pressling verarbeitet, oder es wurde in getrockneten Lösemitteln mit einer Flüssigkeitsmesszelle mit KBr-Fenstern gemessen. In der Regel wurde hierfür als Lösemittel Dichlormethan benutzt. Zur Auswertung der IR-Spektren wurde nur der für die Carbonylschwingungsbanden relevante Bereich von 2200 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} betrachtet. Die relativen Signalintensitäten wurden mit angegeben, dabei bedeuten die Abkürzungen vs, s, m und w: very strong, strong, medium und weak.

8.2.2 NMR-Spektroskopie

Alle Kernresonanz-Spektren (^1H , ^{13}C , ^{11}B) wurden an den Geräten JMX-GX 400 der Firma JEOL bzw. AVANCE DPX 400 der Firma Bruker aufgenommen und mit dem Programm MestRe-C ausgewertet. Die chemische Verschiebung wird in δ -Werten [ppm] angegeben und bezieht sich auf das Restprotonensignal des verwendeten Lösemittels. Es wurden Deuteriochloroform (CDCl_3 , $\delta\text{ H} = 7,26\text{ ppm}$, $\delta\text{ C} = 77,0\text{ ppm}$), Dimethylsulfoxid (CD_3SOCD_3 , $\delta\text{ H} = 2,50\text{ ppm}$, $\delta\text{ C} = 39,52\text{ ppm}$), Wasser (D_2O , $\delta\text{ H} = 4,79\text{ ppm}$) Aceton (CD_3COCD_3 $\delta\text{ H} = 2,07\text{ ppm}$, $\delta\text{ C} = 29,54; 206,3\text{ ppm}$) und Acetontiril (CD_3CN $\delta\text{ H} = 1,96\text{ ppm}$, $\delta\text{ C} = 1,7; 117,7\text{ ppm}$) verwendet. Die Kopplungskonstanten J werden in Hz angegeben und ergeben sich aus den Mittelwerten der experimentell gefundenen Kopplungskonstanten. Für die Signalmultiplizitäten finden folgende Abkürzungen Verwendung: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), sept (Septett) und m (Multiplett).

8.2.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektroskopischen Analysen werden als EI-MA, FAB-MS oder CI-MS mit Hilfe eines doppeltfokussierenden Massenspektrometers des Typs FinniganMAT 90 durchgeführt.

8.2.4 Elementanalyse

Die Elementaranalyse (CHN) wurde im Labor für Mikroanalytik der Technischen Universität München unter Verwendung eines Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

8.2.5 Röntgenbeugung an Einkristallen

Die Kristallstrukturanalysen mittels Röntgenbeugung an Einkristallen wurden an einem APEX II; κ -CCD mit einer Bruker AXS, FR591 Drehanode von Herrn Dr. E. Herdtweck durchgeführt.

8.3 Synthesen

8.3.1 Synthesen der Rhenium(I)-Vorstufen

Bis(tetraethylammonium)trichlorotricarbonylrhenat(I) (1)^[1]

[Bu₄N]Cl wird unter Argon-Atmosphäre in 10 mL THF gelöst. In die Lösung wird Kohlenmonoxid eingeleitet. Anschließend erfolgt die tropfenweise Zugabe einer 1 M BH₃·THF-Lösung, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr beobachtet wird. Daraufhin werden weitere 3 mL Boran-THF-Addukt zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erhitzt und es erfolgt über einen Zeitraum von einer Stunde die Zugabe einer Lösung, bestehend aus [Bu₄N][ReO₄] gelöst in 3 mL THF. Es erfolgt die erneute Zugabe von 2 mL Boran-THF-Addukt. Im Anschluss wird auf 65 °C erhitzt, wobei der CO-Gasstrom aufrecht erhalten bleibt. Nach 5 h Reaktionszeit unter Schlenkbedingungen wird das Lösungsmittel durch einen N₂-Gastrom ausgetrieben. Das entstandene gelbe Öl wird in 5 ml trockenem Ethanol gelöst und mit [NEt₄]Cl und 1 mL HCl (30%) versetzt. Die Lösung wird für 12 h gerührt und über Nacht bei -20°C gekühlt. Nach abfiltrieren des gelblichen Niederschlags wird dieses jeweils 2 Mal mit 2 mL eiskaltem absolutiertem Ethanol und 5 mL Diethylether gewaschen. Anschließend erfolgt die Trocknung des Produktes im Hochvakuum.

Ausbeute: 85 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2000 (s); 1869 (vs).

Weitere Banden: $\tilde{\nu}$ = 2992 (m); 1460 (m); 1401(m).

Elementanalyse:(C₁₉H₄₀N₂O₃Cl₃Re)

berechnet: C, 35,82 %; H, 6,33 %; N, 4,40 %; Re, 29,23 %.

gefunden: C, 36,26 %; H, 7,87 %; N, 5,10 %; Re, 31,36 %.

Bromopentacarbonylrhenium(I) (2)^[2]

1,36 mmol Re₂(CO)₁₀ (0,89 g) werden unter Schlenk-Bedingungen in 50 mL trockenem *n*-Hexan gelöst. Durch ein Septum werden 1,5 mmol elementares Brom zugetropft, wobei sich instantan ein Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird 1 h gerührt, bis eine leichte Entfärbung des zugegebenen Broms auftritt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum entfernt, wodurch das weiße

Rohprodukt erhalten wird. Die Reinigung erfolgt durch Sublimation bei 85-90 °C im Hochvakuum.

Ausbeute: 2,23 mmol = 85 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2152 (w); 2079 (s), 2060 (vs); 2036 (vs); 1975 (vs), 1963 (vs).

IR (in DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2154 (w); 2045 (vs); 1988 (m).

Elementaranalyse: (C₅O₅BrRe)

berechnet: C, 14,79 %; Br, 19,67 %; Re, 45,85 %.

gefunden: C, 14,95 %; Br, 19,61 %; Re, 44,87 %.

Bis(tetraethylammonium)tribromotricarbonylrhenat(I) (3)^[3]

Achtung! Bei dieser Reaktion wird CO freigesetzt!

An einen Zweihalskolben mit Stickstoffhahn wird ein Rückflusskühler mit Hahn und Rückschlagventil angebracht. Die gesamte Apparatur wird evakuiert, ausgeheizt und unter Argon gesetzt. Daraufhin erfolgt die Zugabe von 50 mL „Diglyme“ und Tetraethylammoniumbromid (1,05 g, 5 mmol). Die Reaktionsmischung wird gerührt und auf 80 °C erhitzt. Der Hahn am Rückflusskühler wird geschlossen und die Reaktionsapparatur wird dreimal kurz evakuiert, um im Lösemittel vorhandenen Sauerstoff zu entfernen. Nach dem erneuten Öffnen des Hahnes erfolgt die Zugabe von Bromopentacarbonylrhenium(I) (1 g, 2,46 mmol) im Argon-Gegenstrom. Anschließend wird auf 115 °C erhitzt und 15-20 h am Rückfluss gekocht. Es entsteht ein weißes Präzipitat, welches abfiltriert, mit „Diglyme“ und Diethylether (dreimal) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird (24 h). Das weiße Produkt wird mit eiskaltem (T = 0 °C) absoluten Ethanol gewaschen (Entfernung von Tetraethylammoniumbromid), filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Weist das Produkt eine leichte Gelbfärbung auf, war Sauerstoff während der Reaktion anwesend.

Ausbeute: 2,14 mmol = 87 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 1999 (s); (CO) = 1869 (vs).

Weitere Banden: $\tilde{\nu}$ = 2992 (m); 1457 (m); 1403(m).

Elementanalyse: (C₁₉H₄₀N₂O₃Br₃Re)

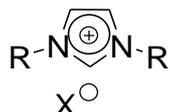
berechnet: C, 29,62 %; H, 5,23 %; Br, 31,11 %; N, 3,64 %; O, 6,23 %; Re, 24,17 %.

gefunden: C, 29,76 %; H, 4,84 %; Br, 31,61 %; N, 3,71 %; O, 6,23 %; Re, 24,11 %.

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 1,37 (m, 12 H, CH₃); 3,47 (m, 8 H, CH₂).

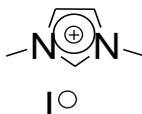
8.3.2 Ligandsynthesen

8.3.2.1 1,3-Di-R-imidasoliumsalsze



1,3-Dimethylimidazoliumiodid (**4**)^[4]

6 mmol 1-Methylimidazol werden in einem Eisbad bei 0 °C gekühlt. Unter Rühren erfolgt die langsame Zugabe von 10 mmol Methyljodid. Die Reaktionsmischung wird für ca. 6 h gerührt, wobei 1,3-Dimethylimidazoliumiodid als schwach gelber Feststoff entsteht. Das Rohprodukt wird dreimal mit Diethylether gewaschen und im Anschluss am Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 4,68 mmol = 78 %

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 3,81 (s, 12 H, NCH₃); 7,64 (s, 2 H, NCHCH); 8,99 (s, 1 H, NCHN).

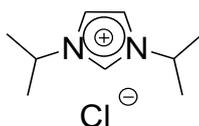
$^{13}\text{C-NMR}$ (100,5 MHz, 298 K, DMSO- d_6): δ [ppm] = 36,3 (NCH $_3$); 124,1 (NCHCHN); 137,7 (NCHN).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,3-R-imidazoliumchloriden^[5]

Zu in 100 mmol Toluol suspendierten 100 mmol Paraformaldehyd werden 100 mmol R-Amin zugetropft. Man rührt bis sich die Lösung (ca. 2 h) aufklart hat, kühlt mit einem Eisbad auf 0 °C ab und gibt weitere 100 mmol des R-Amins zu. Unter fortlaufender Kühlung werden 100 mmol HCl als ca. 3 molare Lösung in Wasser zugetropft. Anschließend werden nach Entfernung des Eisbades 100 mmol Glyoxal als 40-%ige wässrige Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 40 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die wässrige Phase abdekantiert und mehrmals mit Ether gewaschen, bevor das Wasser und andere flüchtige Komponenten im Hochvakuum entfernt werden können. Der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst, filtriert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Erneute Filtration und Entfernen des Lösemittels liefern schließlich das gewünschte Produkt.

Im Folgenden werden die analytischen Daten der so synthetisierten 1,3-Di-R-imidazoliumchloride angegeben:

1,3-Diisopropylimidazoliumchlorid (5)

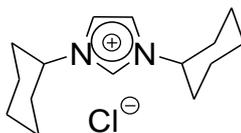


Ausbeute: 74 mmol = 74 %

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, CDCl $_3$): δ [ppm] = 1,71 (d, 12 H, C(CH $_3$) $_2$); 4,85 (sept., 2 H, $^3J = 7$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$); 7,53 (s, 2 H, NCH); 10,66 (s, 1 H, $^3J = 7$ Hz, NCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,5 MHz, 298 K, CDCl $_3$): δ [ppm] = 22,2 (C(CH $_3$) $_2$); 52,1 (C(CH $_3$) $_2$); 119,1 (NCHCHN); 134,5 (NCHN).

1,3-Dicyclohexylimidazoliumchlorid (6)

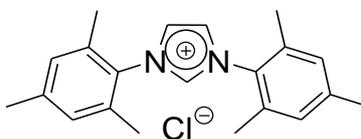


Ausbeute: 81 mmol = 81 %

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 2,12-1,13 (m, 20 H, CH₂-Cy); 4,49 (m, 2 H, CH-Cy); 7,42 (s, 2 H, NCH); 10,82 (s, 1 H, NCHN).

¹³C-NMR (100,5 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 33,5; 25,9 und 24,6 (CH₂ von C₆H₁₁); 59,8 (CH von C₆H₁₁); 119,7 (NCHCHN); 136,0 (NCHN).

1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid (7)

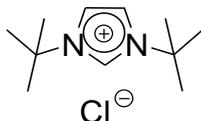


Ausbeute: 73 mmol = 73 %

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 2,08 (s, 12 H, *ortho*-CH₃); 2,25 (s, 6 H, *para*-CH₃); 6,91 (s, 4 H, Aryl-H); 7,66 (s, 2 H, NCH); 10,54 (s, 1 H, NCHN).

¹³C-NMR (100,5 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 17,5 (*ortho*-CH₃); 20,9 (*para*-CH₃); 124,7 (NCHCHN); 129,4 (*meta*-C); 129,7 (*ipso*-C); 133,9 (*ortho*-C); 137,2 (*para*-C); 141,0 (NCHN).

1,3-Di(*tert*-Butyl)imidazoliumchlorid (8)



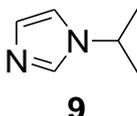
Ausbeute: 51 mmol = 51 %

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 1,71 (s, 18 H, C(CH₃)₃); 7,55 (s, 2 H, NCH); 10,46 (s, 1 H, NCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 30,2 (C(CH₃)₃); 60,7 (C(CH₃)₃); 119,4 (NCHCHN); 135,0 (NCHN).

8.3.2.2 Synthese einfach substituierter 1*H*-Imidazole

1*H*-Isopropylimidazol (9)^[6]



6,81 g (1,0 äq., 100 mmol) Imidazol werden in 200 mL DMSO in einem Rundkolben vorgelegt und unter Rühren mit 8,4 g (1,5 äq., 150 mmol) erfolgt die Zugabe von Kaliumhydroxid. Anschließend wird das Gemisch für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dem nach kurzer Zeit gelb bis orange gefärbten Reaktionsgemisch, erfolgt im Anschluss die tropfenweise Zugabe von 12,30 g (1,0 äq., 100 mmol) frisch destilliertem 2-Brompropan. Nach 2 h Rühren, wird das Gemisch sechsmal mit 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen werden mit Wasser gewaschen und danach über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Trocknung wird das Lösemittel am Vakuum entfernt. Der flüssige Rohprodukt werden durch Vakuumdestillation ($p = 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Das Produkt verdampft bei 62 °C und kann als klare Flüssigkeit isoliert werden.

Ausbeute: 78 mmol = 78%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 1,39 (d, 6H, CH(CH₃)₂, ³J = 6,6 Hz); 4,25 (sept., 1H, CH(CH₃)₂, ³J = 6,6 Hz); 6,87 (s, 1H, NCHC); 6,94 (s, 1H, NCHC); 7,44 (s, 1H, NCHN).

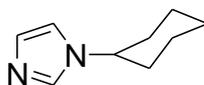
¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 22,1 (C(CH₃)₂); 46,1 (C(CH₃)₃); 120,5 (NCHCHN), 126,3 (NCHCHN); 138,9 (NCHN).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von einfachsubstituierten nicht aromatischen 1H-Imidazolen durch Ringschlussynthese^[7]

1,0 äq. des Amins werden in einem Rundkolben in 10 mL Wasser vorgelegt. Es erfolgt solange mit 85%iger Phosphorsäure versetzt bis ein pH-Wert von 2 erreicht wurde. Daraufhin wurden 5,81 g (1,0 äq., 100 mmol) Gyoxal, in Form von 15,3 g einer 38%igen Lösung, und 6,09 g (1,0 äq., 100 mmol) Formaldehyd, in Form von 16,45 g einer 37%igen Lösung, hinzu gegeben. Das Gemisch wurde am Rückfluss auf 95 °C erwärmt und anschließend mit 5,35 g (1,0 eq. 100 mmol) Ammoniumchlorid versetzt, das als gesättigte Lösung über einen Zeitraum von ungefähr 60 min. zugetropft wurde. Nachdem die gesamte Lösung zugesetzt worden war, wurde für weitere 10 min. bei 95 °C gerührt. Danach wurde die Heizquelle entfernt und das Gemisch weiter gerührt bis es sich auf Raumtemperatur abkühlte. Das Gemisch wurde anschließend solange mit festem Kaliumhydroxid versetzt, bis ein pH-Wert von 12 erreicht wurde. Danach wurde das Gemisch dreimal mit Essigester extrahiert. Der Ester wurde im Rotationsverdampfer entfernt.

Im Folgenden werden die analytischen Daten zu den einzelnen Synthesen angegeben:

1H-Cyclohexylimidazol (10)



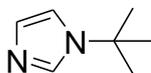
10

Ausbeute: 12 mmol = 12%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 1,0 bis 2,0 (m, 10 H, CH₂-Cy); 3,99 (m, 1H, NCH-CY); 6.86 (s, 1H, NCHC); 7,22 (s, 1H, NCHC); 7,67 (s, 1H, NCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 24,8; 25,0; 33,7 (CH₂-Cy); 55,5 (NCH-Cy); 117,4 (NCHCHN); 128,0 (NCHCHN); 135,5 (NCHN).

1H-tert-Butylimidazol (13)



13

Ausbeute: 43 mmol = 42%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 1,58 (s, 9H, CH₃); 6,88 (s, 1H, NCHC); 6,98 (s, 1H, NCHC); 7,51 (s, 1H, NCHN).

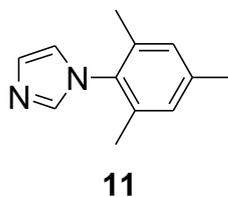
¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 28,9 (C(CH₃)₃); 49,6 (C(CH₃)₃); 121,5 (CHCHN); 125,3 (NCHCH); 137,5 (NCHN).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von einfachsubstituierten aromatischen 1H-Imidazolen durch Ringschlussynthese^[8]

In einem Rundkolben werden 50 mL Methanol vorgelegt. Es werden (1,0 äq., 100 mmol) 2,6-Diisopropylphenylanilin (bzw. Mesitylamin) und (1,0 äq., 100 mmol) 38%iger Glyoxal-Lösung zugeben. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbt sich während dieser Zeit gelb. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von 16,5 g (2,0 äq., 200 mmol) 37%iger Formaldehyd-Lösung und 19,79 g Ammoniumchlorid, danach wird wieder für 60 min. gerührt. Nach dem Zutropfen von 14 mL 85%ige Phosphorsäure wird die nun braune Lösung für weitere 6 h am Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über

300 g Eis gegossen und solange mit Kaliumhydroxid versetzt, bis sich ein pH-Wert von 9 erreicht wird. Diese wässrige Lösung wird fünfmal mit je 150 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird verdampft und anschließend wird das farblose Produkt aus dem braunen Rückstand durch Sublimation gewonnen (Hochvakuum $p = 10^{-3}$ mbar, $T = 100$ °C).

1*H*-2,4,6-Trimethylphenylimidazol (11)

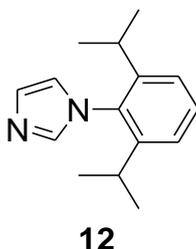


Ausbeute: 46 mmol = 46 %

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 1,98 (s, 6 H, *ortho*-CH₃); 2,32 (s, 3 H, *para*-CH₃); 6,88 (s, 1 H, NCHCH); 6,95 (s, 2 H, *meta* -CHCCH); 7,21 (s, 1 H, NCHCH); 7,40 (s, 1 H, NCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 17,3 (*ortho*-CH₃); 20,8 (*para*-CH₃); 120,1 (NCHCH); 123,4 (CHCHN); 128,8 (*ortho*-C); 129,5 (*meta*-C); 135,3 (*para*-C); 137,4 (NCHN); 138,2 (*ipso*-NC).

1*H*-2,6 Diisopropylphenylimidazol (12)



Ausbeute: 39 mmol = 39%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 1,14 (d, 12H, ³J = 6,7 Hz, CH(CH₃)₂); 2,35 (sept, 2H, CH(CH₃)₂, ³J = 6,7 Hz); 6,97 (s, 1H, NCHCH); 7,18 (d, 2H, *meta*-CH, ³J = 7,7 Hz); 7,24 (s, 1H, NCHCHN); 7,48 (t, 1H, *para*-CH, ³J = 7,7 Hz); 7,61 (s, 1H, NCHN).

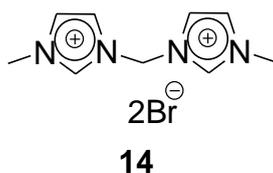
¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 24,6 (CH(CH₃)₂); 28,5 (CH(CH₃)₂); 121,9 (NCHCH); 123,2 (CHCHN); 128,4 (*ortho*-C); 131,5 (*meta*-CH); 133,3 (*para*-CH); 139,1 (*ipso*-C); 145,8 (NCHN).

8.3.3 1,1'-Di-R-3,3'-alkylendiimidazoliumbromide

Allgemeine Synthesevorschrift für die Verbrückung von einfach substituierten 1H-Imidazole

2,0 äq. (100 mmol) eines einfachsubstituierten 1H-Imidazols werden in einem ACE Druckrohr in wenigen Millilitern THF gelöst und mit 0,8 äq. Dibrommethan bzw. 1,2-Dibromethan, 1,3-Dibrompropan oder 1,4-Dibrombutan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 120° C erhitzt und für 72 h bei Imidazolen mit Alkylsubstituenten bzw. für 96 h bei arylischen Resten oder Brückenlängen n > 2 gerührt, bis sich ein weißer bis gelber Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und der erhaltene Feststoff wird jeweils zweimal mit THF und Aceton gewaschen. Das gereinigte Produkt wird für zwei Tage am Hochvakuum getrocknet.

1,1'-Dimethyl-3,3'-methylendiimidazoliumbromid (14)

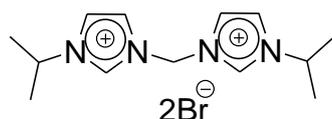


Ausbeute: 43 mmol = 86%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,01 (s, 6H, NCH₃); 6,76 (s, 2H, NCH₂N); 7,63 (s, 2H, NCHCHN); 7,83 (s, 2H, NCHCHN); 9,28 (s, 2H, NCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 35,8 (NCH₃); 58,7 (NCH₂N); 122,6 (NCHCHN); 124,8 (NCHCHN); 136,8 (NCHN).

1,1'-Diisopropyl-3,3'-methylendiimidazoliumbromid (15)



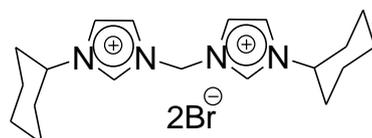
15

Ausbeute: 45 mmol = 90%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,50 (d, 12H, NCH(CH₃)₂, ³J = 6,8 Hz); 4,70 (sept., 2H, NCH(CH₃)₂, ³J = 6,8 Hz); 6,79 (s, 2H, NCH₂N); 8,09 (s, 2H, NCHCHN); 8,27 (s, 2H, NCHCHN); 9,92 (s, 2H, NCH₂N).

¹³C-NMR (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 21,8 (NCH(CH₃)₂); 53,7 (NCH(CH₃)₂); 58,9 (NCH₂N); 120,6 (CHCHN); 122,7 (NCHCH); 152,3 (NCHN).

1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-methylendiimidazoliumbromid (16)

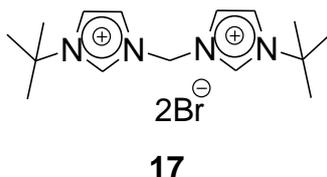


16

Ausbeute: 31 mmol = 62%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,16 bis 2,12 (m, 20H, CH₂-Cy); 4,36 (m, 2H, CH-Cy); 6,73 (s, 2H, (NCH₂N)); 8,04 (s, 2H, NCHCHN); 8,17 (s, 2H, NCHCHN); 9,77 (NCHN).

1,1'-Bis-*tert*-butyl-3,3'-methylendiimidazoliumbromid (17)

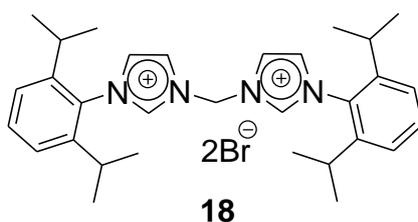


Ausbeute: 41,5 mmol = 83%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,62 (s, 12H, NC(CH₃)₃); 6,71 (s, 2H, NCH₂N); 8,19 (s, 2H, NCHCHN); 8,27 (s, 2H, NCHCHN); 9,91 (s, 2H, NCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 28,8 (NC(CH₃)₃); 48,7 (NC(CH₃)₃); 58,1 (NCH₂N); 120,1 (CHCHN); 122,4 (NCHCH); 135,3 (NCHN).

1,1'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,3'-methylendiimidazoliumbromid (18)

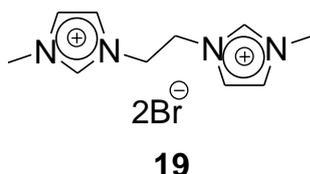


Ausbeute: 40 mmol = 80%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,12 (d, 24H, CH(CH₃)₂, ³J = 5,9 Hz); 2,27 (sept, 4H, CH(CH₃)₂, ³J = 5,9 Hz); 4,54 (s, 2H, NCH₂N); 6,85 (s, 2H, NCHCHN); 7,28 (d, 2H, *meta*-CH, ³J = 7,7 Hz); 7,38 (s, 2H, NCHCHN); 7,46 (t, 2H, *para*-CH, ³J = 7,7 Hz); 8,61 (s, 2H, NCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 23,1 (CH(CH₃)₂); 27,3 (CH(CH₃)₂); 58,2 (NCH₂N); 122,6 (NCHCHN); 123,9 (NCHCHN); 125,1 (*ortho*-C); 129,5 (*para*-CH); 131,1 (*meta*-CH), 138,4 (*ipso*-CN); 144,2 (NCHN).

1,1'-Dimethyl-3,3'-ethylendiimidazoliumbromid (19)

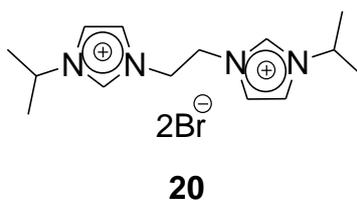


Ausbeute: 32,5 mmol = 65%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 3,85 (s, 6H, NCH₃); 4,73 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 7,69 (s, 2H, NCHCHN); 7,74 (s, 2H, NCHCHN); 9,19 (s, 2H, NCHCH).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 36,6 (NCH₃); 48,9 (NCH₂N); 122,9 (NCHCHN); 124,4 (NCHCHN); 137,7 (NCHN).

1,1'-Diisopropyl-3,3'-ethylendiimidazoliumbromid (20)

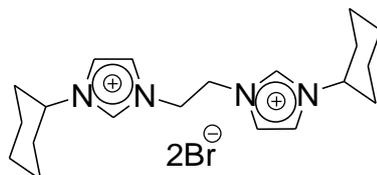


Ausbeute: 37,5 mmol = 75%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,46 (d, 12H, NCH(CH₃)₂, ³J = 6,8 Hz); 4,64 (sept., 2H, NCH(CH₃)₂, ³J = 6,8 Hz); 4,75 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 7,70 (s, 2H, NCHCHN); 7,94 (s, 2H, NCHCHN); 9,41 (s, 2H, NCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 21,9 (NCH(CH₃)₂); 48,8 (NCH(CH₃)₂); 53,9 (NCH₂CH₂N); 121,6 (NCHCHN); 123,1 (NCHCHN); 156,3 (NCHN).

1,1'-Dicyclohexyl-3,3'-ethylendiimidazoliumbromid (21)

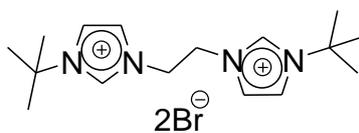


21

Ausbeute: 34,5 mmol = 69%

¹H-NMR: (400 MHz, 300 K, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,13-2,06 (m, 20H, CH₂-Cy); 4,30 (m, 2H, CH-Cy); 4,80 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 7,74 (s, 2H, NCHCHN); 7,95 (s, 2H, NCHCHN); 9,49 (NCHN).

1,1'-Di-*tert*-butyl-3,3'-ethylendiimidazoliumbromid (22)



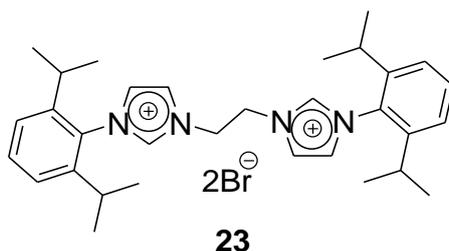
22

Ausbeute: 42,5 mmol = 85%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,57 (s, 24H, NC(CH₃)₃); 4,76 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 7,68 (s, 2H, NCHCHN); 8,05 (s, 2H, NCHCHN); 9,51 (s, 2H, NCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, D₂O): δ [ppm] = 28,5 (NC(CH₃)₃); 47,8 (NC(CH₃)₃); 59,5 (NCH₂CH₂N); 120,2 (NCHCHN); 122,8 (NCHCHN); 135,6 (NCHN).

1,1'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,3'-ethyldiimidazoliumbromid (23)

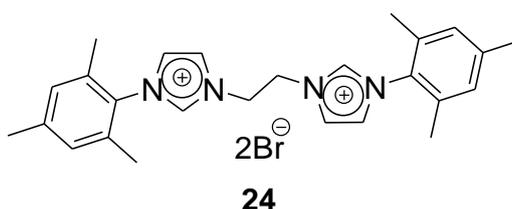


Ausbeute: 41,5 mmol = 83%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,09 (d, 12H, ³J = 6,8 Hz, CH(CH₃)₂); 1,15 (d, 12H, ³J = 6,6 Hz, CH(CH₃)₂); 2,21 (sept., 4H, ³J = 6,6 Hz, CH(CH₃)₂); 5,16 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 7,44 (s, 2H, NCHCHN); 7,46 (s, 2H, NCHCHN); 7,63 (t, 2H, ³J = 7,8 Hz, *para*-CH); 8,22 (d, 4 H, ³J = 6,2 Hz, *meta*-CH); 9,85 (s, 2H, NCHN).

¹³C-NMR (100,5 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ [ppm] = 23,7 (CH(CH₃)₂); 24,0 (CH(CH₃)₂); 28,0 (CH(CH₃)₂); 48,5 (NCH₂CH₂N); 123,6 (NCHCHN); 124,4 (NCHCHN); 124,5 (*ortho*-C); 125,9 (*ortho*-C); 130,3 (*para*-CH); 131,6 (*meta*-CH); 138,2 (*ipso*-CN); 145,0 (NCHN).

1,1'-Mesityl-3,3'-ethyldiimidazoliumbromid (24)

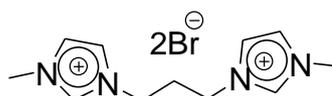


Ausbeute: 39 mmol = 78%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,97 (s, 12H, *ortho*-CH₃); 2,32 (s, 6H, *para*-CH₃); 4,97 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 7,14 (s, 4H, *meta*-CH); 8,00 (s, 2H, NCHCHN); 8,06 (s, 2H, NCHCHN); 9,52 (s, 2H, NCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,5 MHz, 298 K, DMSO- d_6): δ [ppm] = 17,1 (*ortho*- CH_3); 20,6 (*para*- CH_3); 48,4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 123,3 (NCHCHN); 124,1 (NCHCHN); 129,3 (*ortho*-C); 130,9 (*para*-C); 134,1 (*meta*-CH); 138,1 (*ipso*-CN); 140,4 (NCHN).

1,1'-Dimethyl-3,3'-propylendiimidazoliumbromid (25)

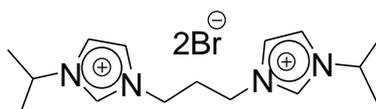


25

Ausbeute: 43,5 mmol = 87%

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, 298 K, DMSO- d_6): δ [ppm] = 2,42 (q, 2H, $^3J = 6,8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3,88 (s, 6 H, NCH_3); 4,27 (t, 4H, $^3J = 6,8$ Hz, NCH_2CH_2); 7,76 (s, 2H, NCHCHN); 7,85 (s, 2H, NCHCHN); 9,32 (s, 2H, NCHN).

1,1'-Diisopropyl-3,3'-propylendiimidazoliumbromid (26)



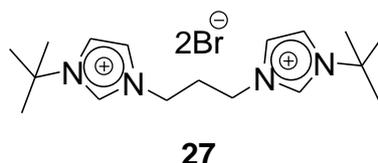
26

Ausbeute: 44,5 mmol = 89%

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, 298 K, DMSO- d_6): δ [ppm] = 1,48 (dd, 12H, $^3J = 6,7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2,08 (d, 2H, $^3J = 1,5$ Hz, $^3J = 6,4$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4,26 (t, 4H, $^3J = 1,5$ Hz, $^3J = 6,4$ Hz, NCH_2CH_2); 4,63 (sept., 2H, $^3J = 6,7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 7,86 (d, 2H, $^3J = 1,5$ Hz, NCHCHN); 7,95 (d, 2H, $^3J = 1,5$ Hz, NCHCHN); 9,43 (s, 2H, NCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 22,2 (CH(CH₃)₂); 29,1 (NCH₂CH₂CH₂N); 45,9 (CH(CH₃)₂); 52,1 (NCH₂CH₂CH₂N); 120,6 (NCHCHN); 122,4 (NCHCHN); 135,1 (NCHN).

1,1'-Di-*tert*-butyl-3,3'-propylendiimidazoliumbromid (27)

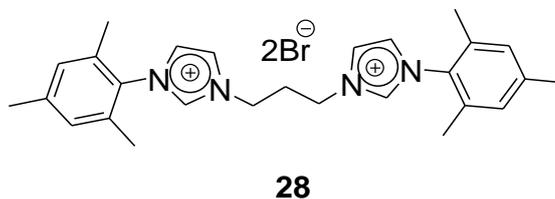


Ausbeute: 45 mmol = 90%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,59 (s, 18H C(CH₃)₃); 2,52 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂N); 4,29 (t, 4H, ³J = 6,7 Hz, NCH₂CH₂CH₂); 7,91 (s, 2H, NCHCHN); 8,05 (s, 2H, NCHCHN); 9,47 (s, 2H, NCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 28,9 (CH(CH₃)₃); 29,1 (NCH₂CH₂CH₂N); 46,0 (CH(CH₃)₃); 59,5 (NCH₂CH₂CH₂N); 120,1 (NCHCHN); 122,5 (NCHCHN); 134,8 (NCHN).

1,1'-Mesityl-3,3'-propylendiimidazoliumbromid (28)

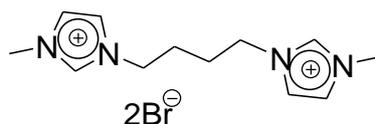


Ausbeute: 49 mmol = 98%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 2,06 (s, 12H, *ortho*-CH₃); 2,33 (s, 6H, *para*-CH₃); 2,71 (quint., 2H, ³J = 6,8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 4,47 (t, 4H, ³J = 6,8 Hz, NCH₂CH₂CH₂N); 7,14 (s, 4H, *meta*-CH); 7,98 (s, 2H, NCHCHN); 8,24 (s, 2H, NCHCHN); 9,68 (s, 2H, NCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 17,1 (*ortho*-CH₃); 20,6 (*para*-CH₃); 29,2 (NCH₂CH₂CH₂N); 46,4 (NCH₂CH₂CH₂N); 123,2 (NCHCHN); 124,0 (NCHCHN); 129,2 (*ortho*-C); 131,1 (*para*-C); 134,3 (*meta*-CH); 137,6 (*ipso*-CN); 140,2 (NCHN).

1,1'-Methyl-3,3'-butylendiimidazoliumbromid (29)

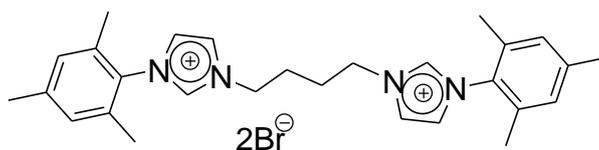


29

Ausbeute: 34,5 mmol = 69%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,80 (4 H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₂N); 3,87 (6 H, s, NCH₃); 4,25 (4 H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₂N); 7,75 (2 H, s, NCHCHN); 7,83 (s, 2 H, NCHCHN); 9,30 (2 H, s, NCHN).

1,1'-Mesityl-3,3'-butylendiimidazoliumbromid (30)



30

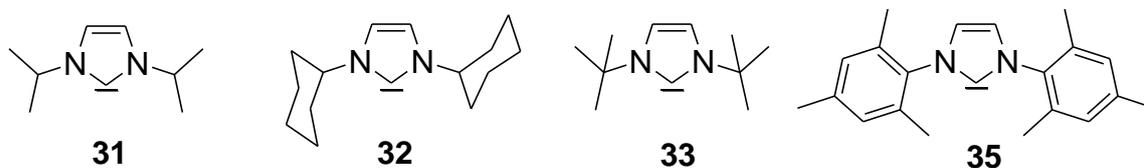
Ausbeute: 19,5 mmol = 39%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 2,04 (s, 12 H, *ortho*-CH₃); 2,32 (s, 8 H, *para*-CH₃); 2,37 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH₂CH₂N); 4,92 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH₂CH₂N); 6,98 (s, 4 H, *meta*-CH); 7,10 (s, 2 H, NCHCHN); 8,60 (s, 2 H, NCHCHN); 10,28 (s, 2 H, NCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 17,5 (*ortho*-CH₃); 20,9 (*para*-CH₃); 26,7 (NCH₂CH₂ CH₂CH₂N); 48,7 (NCH₂CH₂CH₂CH₂N); 122,8 (NCHCHN); 124,5 (NCHCHN); 129,7 (*para*-C); 130,6 (*ortho*-C); 134,0 (*meta*-CH); 137,3 (*ipso*-CN); 141,0 (NCHN).

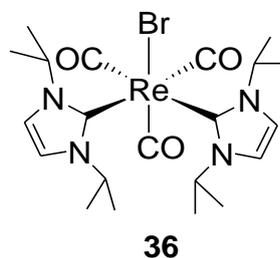
8.3.4 Synthese freier 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidene^[9]

Eine Suspension aus 15 äq. NaH, 1 äq. KO^tBu und 1 äq. 1,3-R-imidazoliumchlorid in 50 mL trockenem THF werden für 4 h unter Schlenk-Bedingungen bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Hochvakuum verdampft und dreimal mit 50 mL trockenem *n*-Hexan extrahiert. Nach Verdampfen des Hexans im Hochvakuum wird das Rohprodukt je nach Reinheitsgrad weiter durch Sublimation bei 40° C im Hochvakuum (Trockeneis/Aceton im Sublimationsfinger) gereinigt. Auf diese Weise wurden die folgenden 1,3-Di-R-imidazol-2-ylidene isoliert.



8.3.5 Synthese der Rhenium-(NHC)-Komplexe

fac-Bromotricarbonylbis(1,3-diisopropylimidazol-2-ylidene)rhenium(I) (36)



1,3-Diisopropylimidazoliumchlorid **5** (2 äq., 0,097 g, 0,52 mmol) wird bei RT in THF suspendiert. Anschließend wird eine Lösung (2 M in THF) aus Natriumbis(trimethylsilyl)amid (2 äq., 0,52 mmol) tropfenweise mit einer Spritze zugegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wird für 2 h gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Die

THF-Lösung enthält nun das *in situ* erzeugte freie Carben **31** und wird in ein Schlenkrohr kanüliert, das die Metallvorstufe **3** (2 äq., 0,2 g, 0,26 mmol) enthält. Die entstehende Suspension wird für 10 h gerührt. Die dunkelgelbe THF Fraktion wird abfiltriert, um im Anschluss das Lösemittel am Hochvakuum zu verdampfen. Dabei wird ein gelber Feststoff erhalten, welcher zweimal mit 2 mL *n*-Hexan und 1,5 mL Ethanol bei -78 °C gewaschen wird. Das weiße Produkt **36** wird am Hochvakuum über Nacht getrocknet. Der erhaltene Komplex kann in THF, Dichlormethan und Chloroform gelöst werden und ist in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit stabil.

Ausbeute: 0,116 g = 0,177 mmol = 68%.

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 0,59 (s, br, 3H, CH₃); 0,77 (s, br, 3H, CH₃); 1,30 (s, br, 6H, CH₃); 1,47 (s, br, 9H, CH₃); 1,52 (s, br, 3H, CH₃); 4,75 (s, br, 1H, NCH(CH₃)₂); 5,14 (s, br, 1H, NCH(CH₃)₂); 5,57 (s, br, 1H, NCH(CH₃)₂); 6,24 (s, br, 1H, NCH(CH₃)₂); 6,94 (s, br, 2H, NCHCHN), 7,06 (s, br, 2H, NCHCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 26,9; 25,6; 24,4; 24,3; 24,1; 21,8; 21,7 (NCH(CH₃)₂); 53,5; 53,1 (NCH(CH₃)₂); 118,8; 118,5; 117,8; 117,3 (NCH₂CH₂N); 175,2 (NCN); 176,2 (NCN); 192,63 (CO_{cis}-NHC); 194,25 (CO_{trans}-NHC); 194,60 (CO_{trans}-NHC).

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2008 (vs); 1908 (vs); 1866 (vs).

IR (DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2012 (vs); 1917 (vs); 1861 (vs).

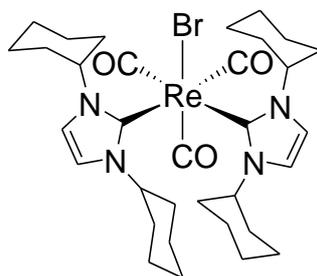
CI-MS (positive ions): m/z: 653,2 (10) [M]⁺, 625,3 (64) [M-CO]⁺, 574,2 (100) [M-Br]⁺.

Elementanalyse: (C₂₁H₃₂BrN₄O₃Re)

berechnet: C, 38,53 %; H, 4,93 %; N, 8,56 %.

gefunden: C, 39,24 %; H, 4,89 %; N, 8,65 %.

fac-Bromotricarbonylbis(1,3-dicyclohexylimidazol-2-ylidene)rhenium(I) (37)



37

Synthesevorschrift analog zu **36**.

Ausbeute: 0,156 g = 0,192 mmol = 74%

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 0,74-2,41 (m, br, 40H, CH₂-Cy); 4,11 (m, 1H, CH-Cy); 4,46 (m, 1H, ³J = 8,0 Hz, CH-Cy); 5,28 (m, br, 1H, CH-Cy); 5,85 (m, br, 1H, CH-Cy); 6,91 (dd, 2H, ³J = 1,6 Hz, ³J = 2,0 Hz, NCHCHN); 7,04 (dd, 2H, ³J = 1,6 Hz, ³J = 2,0 Hz, NCHCHN).

¹³C-NMR (100,5 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 37,5; 36,9; 35,8; 35,3; 34,9; 34,8; 32,7; 32,1; 25,7; 25,63; 25,59; 25,55; 25,48; 25,3; 25,2; 25,1; 25,0; 24,9 (CH₂-Cy); 61,5; 60,5; 60,2; 59,6 (CH-Cy); 119,1; 118,5; 118,2; 117,5 (NCHCHN); 176,6 (NCN); 177,1 (NCN); 192,46 (CO_{cis-NHC}); 194,31 (CO_{trans-NHC}); 194,37 (CO_{trans-NHC}).

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2006 (vs); 1910 (vs); 1860 (vs).

IR (DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2009 (vs); 1912 (vs); 1860 (vs).

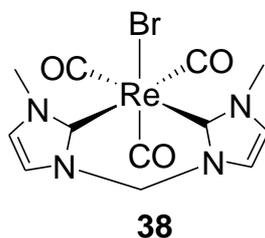
EI-MS (positive ions): m/z: 785 (61) [M]⁺; 734 (100) [M-Br]⁺.

Elementanalyse: (C₃₃H₄₈BrN₄O₃Re)

berechnet: C, 48,64 %; H, 5,94 %; N, 6,88 %.

gefunden: C, 48,95 %; H, 6,39 %; N, 6,32 %.

fac-Bromotricarbonyl(1,1'-dimethyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)-rhenium(I) (38)



In ein Schlenkrohr werden 200 mg (1,0 äq., 0,26 mmol) **3** und in ein zweites 87,9 mg (1,0 äq., 0,26 mmol) 1,1'-Dimethyl-3,3'-methylen-diimidazoliumbromid eingewogen und anschließend werden wenige Milliliter trockenes, frisch destilliertes THF in beide Schlenkrohre kanüliert. Das Schlenkrohr mit dem suspendierten Bisimidazoliumsalz wird mit einem *iso*-Propanol-Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt und anschließend erfolgt die tropfenweise Zugabe von 0,26 ml (2,0 äq., 0,52 mmol) einer 2 M NaBTSA-THF-Lösung. Die Reaktionsmischung wird für 2 h gerührt, damit eine vollständige Deprotonierung zum freien Carben ablaufen kann. Die Lösung, die gelb gefärbte Lösung wird unter absolutem Luft und Feuchtigkeitsausschluss *via* Kanüle in das zweite Gefäß mit der in THF suspendierten Metallvorstufe **3** transferiert. Es wird für 14 h gerührt, wobei sich während dieser Zeit die Lösung hellbraun färbt und ein weißer Niederschlag ([NEt₄]Br) ausfällt. Die Lösung wird über eine mit Kiesegel gepackte Säule abfiltriert und am Hochvakuum bis zur Trockene verdampft. Der hellbraune Rückstand wird mit *n*-Hexan und je zweimal mit Diethylether und eisgekühltem Ethanol gewaschen. Aufgrund der geringen Substanzmengen wird der Waschvorgang in einem Zentrifugengläschen an Luft durchgeführt. Der entstandene Komplex wird im zum Waschen verwendeten Lösemittel aufgeschwemmt und danach zentrifugiert. Der Überstand kann dekantiert und verworfen werden. Das Produkt wird nach dem Trocknen am Hochvakuum als leicht gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 34,2 mg = 0,065 mmol = 25%.

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2007 (s); 1906 (vs); 1873 (vs).

IR (DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2012 (vs); 1918 (s); 1873 (CO).

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 3,92 (s, 6H, NCH₃); 5,88 (d, 1H, ²J = 13,4 Hz, NCHHN); 6,58 (d, 1H, ²J = 13,4 Hz, NCHHN); 7,42 (d, 2H, ²J = 1,0 Hz NCHCHN); 7,53 (d, 2H, ²J = 1,0 Hz, NCHCHN).

¹³C-NMR (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 38,2 (NCH₃); 62,8 (NCH₂N); 121,0 (NCHCHN); 122,6 (NCHCHN); 174,9 (NCN); 191,4 (CO_{cis-NHC}); 196,4 (CO_{trans-NHC}).

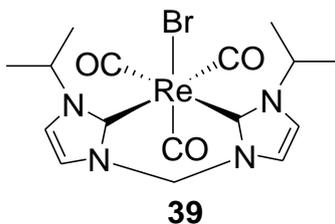
Elementanalyse: (C₁₂H₁₂BrN₄O₃Re x0,5 THF)

berechnet: C, 29,90 %; H, 2,87 %; N, 9,96 %.

gefunden: C, 30,33 %; H, 3,20 %; N, 9,67 %.

fac-Bromotricarbonyl(1,1'-diisopropyl-3,3'-methylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) (39)

Synthese analog zu **38**.



Ausbeute: 56,0 mg = 0,096 mmol = 37%

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2005 (vs); 1894 (vs); 1868 (s).

IR (DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2011 (vs); 1916 (s); 1873 (s).

¹H-NMR: (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,42 (d, 12H, ³J = 6,8 Hz, NCH(CH₃)₂); 5,25 (m, 2H, NCH(CH₃)₂); 5,86 (m, 2H, NCHHN); 6,51 (m, 2H, NCHHN); 7,58 (s, 2H, NCHCHN); 7,60 (s, 2H, NCHCHN).

¹H-NMR: (400 MHz, 343 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,43 (d, 12H, ³J = 6,4 Hz, NCH(CH₃)₂); 5,28 (m, 2H, ³J = 6,4 Hz, NCH(CH₃)₂); 5,9 (d, 2H, ²J = 13,2 Hz, NCHHN,); 6,57 (d, 2H, ²J = 13,2 Hz, NCHHN); 7,55 (s, 2H, NCHCHN); 7,56 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C-NMR (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 22,7 (NCH(CH₃)₂); 23,4 (NCH(CH₃)₂); 52,2 (NCH(CH₃)₂); 62,8 (NCH₂N); 117,6 (NCHCHN); 122,0 (NCHCHN); 173,7 (NCN); 191,1 (CO_{cis-NHC}); 195,9 (CO_{trans-NHC}).

CI-MS (positive ions): m/z (%) = 582 (48) [M]⁺; 554 (6) [M-H-CO]⁺; 503 (100) [M-Br]⁺.

Elementanalyse: (C₁₆H₂₀BrN₄O₃Re)

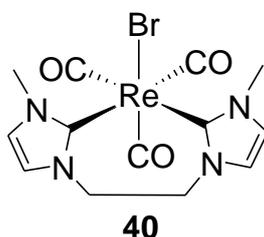
berechnet: C, 32,99 %; H, 3,46 %; N, 9,62 %.

gefunden: C, 33,64 %; H, 3,54 %; N, 9,89 %.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)

In ein Schlenkrohr werden 200 mg (1,0 äq., 0,26 mmol) **3** und in ein zweites 1,0 äq., 0,26 mmol 1,1'-Di-R-3,3'-ethylendiimidazoliumbromid eingewogen und anschließend werden wenige Milliliter trockenes, frisch destilliertes THF in beide Schlenkrohre kanüliert. Unter Rühren werden durch ein Septum 0,26 mL (2,0 äq., 0,52 mmol) einer 2 M NaBTSA-THF-Lösung über eine Spritze zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 16 h gerührt, wobei dieses sich im Laufe der Zeit beige bis braun färbt und ein weißer Niederschlag entsteht. Die Lösung wird über eine Kanüle abfiltriert und am Hochvakuum bis zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan und je zweimal mit Diethylether und eiskaltem Ethanol gewaschen. Aufgrund der geringen Substanzmengen wird der Waschvorgang in einem Zentrifugengläschen an Luft durchgeführt. Der entstandene Komplex wird im zum Waschen verwendeten Lösemittel aufgeschwemmt und danach zentrifugiert. Der Überstand kann dekantiert werden und verworfen werden. Das Produkt wird nach dem Trocknen am Hochvakuum als leicht gelber Feststoff erhalten. Bei größeren Mengen kann alternativ mit einer Filtrationskanüle gearbeitet werden.

fac-Bromotricarbonyl(1,1'-dimethyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) (40)



Ausbeute: 77,7 mg = 0,143 mmol = 55%

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2000 (vs); 1879 (vs); 1859 (vs).

IR (in DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2009 (vs); 1910 (m); 1870 (m).

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,05 (s, 6H, NCH₃); 4,57 (ddd, 2H, ³J = 8,6 Hz, ²J = 15,8 Hz, NCHHCHHN); 4,78 (ddd, 2H, ³J = 8,6 Hz, ²J = 15,8 Hz, NCHHCHHN); 7,35 (d, 2H, ³J = 1,6 Hz, NCHCHN); 7,39 (d, 2H, ³J = 1,6 Hz, NCHCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 40,0 (NCH₃); 49,5 (NCH₂CH₂N); 122,7 (NCHCHN); 123,7 (NCHCHN); 171,7 (NCN); 192,3 (CO_{cis-NHC}); 195,0 (CO_{trans-NHC}).

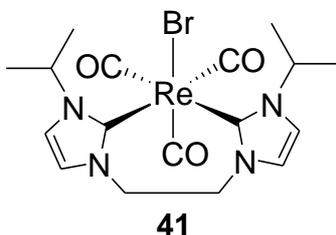
CI-MS (positive ions): m/z = 540 (16) [M-H]⁺; 486 (40) [M-H-2CO]⁺; 461 (100) [M-Br]⁺.

Elementanalyse: (C₁₃H₁₄BrN₄O₃Re)

berechnet: C, 28,89 %; H, 2,61 %; N, 10,37 %.

gefunden: C, 29,21 %; H, 2,97 %; N, 10,26 %.

fac-Bromotricarbonyl(1,1'-diisopropyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) (41)



Ausbeute: 91,5 mg = 0,153 mmol = 59%

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2006 (s); 1901 (s); 1853 (s).

IR (in DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2008 (vs); 1910 (m); 1868 (m).

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,38 (dd, 12H, ³J = 6,4 Hz, NCH(CH₃)₂); 4,51 (ddd, 2H, ³J = 8,8 Hz, ²J = 14,8 Hz, NCHHC₂H₅N); 4,87 (ddd, 2H, ³J = 8,8 Hz, ²J = 14,8 Hz, NCHHC₂H₅N); 5,65 (sept., 2H, ³J = 6,4 Hz, NCH(CH₃)₂); 7,58 (d, 2H, ³J = 1,8 Hz, NCHCHN); 7,39 (d, 2H, ³J = 1,8 Hz, NCHCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 23,4 (NCH(CH₃)₂); 23,7 (NCH(CH₃)₂); 49,3 (NCH₂CH₂N); 52,7 (NCH(CH₃)₂); 118,5 (NCHCHN); 123,6 (NCHCHN); 171,0 (NCN); 192,2 (CO_{cis-NHC}); 194,3 (CO_{trans-NHC}).

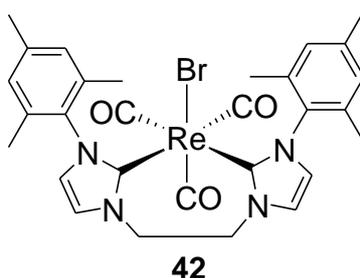
CI-MS (positive ions): m/z = 596 (16) [M-H]⁺; 542 (13) [M+H-2CO]⁺; 517 (100) [M-Br]⁺.

Elementanalyse: (C₁₇H₂₂BrN₄O₃Re)

berechnet: C, 34,23 %; H, 3,72 %; N, 9,39 %.

gefunden: C, 34,49 %; H, 3,61 %; N, 9,14 %.

fac-Bromotricarbonyl(1,1'-dimesiyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) (42)



Ausbeute: 0,074 g = 0,099 mmol = 38 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2002 (s); 1899 (m); 1871 (m).

IR (in DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2011 (vs); 1913 (s); 1871 (s).

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,90 (s, 6H, *ortho*-CH₃); 2,02 (s, 6H, *ortho*-CH₃); 2,25 (s, 6H, *para*-CH₃); 4,33 (ddd, 2H, ³J = 7,1 Hz, ²J = 14,2 Hz, NCHHCHHN); 5,28 (ddd, 2H, ³J = 7,2 Hz, ²J = 14,3 Hz, NCHHCHHN); 6,95 (s, 4H, *meta*-CH); 7,19 (s, 2H, NCHCHN); 7,56 (s, 2H, NCHCHN).

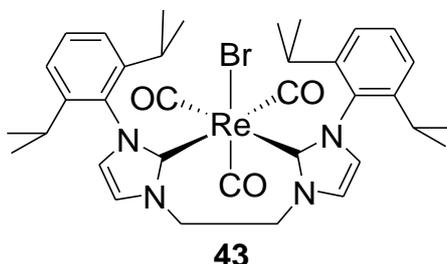
¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 17,78 (*ortho*-CH₃); 18,36 (*ortho*-CH₃); 20,66 (*para*-CH₃); 40,43 (NCH₂CH₂N); 51,55 (NCH₂CH₂N); 122,88 (NCHCHN); 124,39 (NCHCHN); 128,52 (*para*-C(CH₃)); 128,77 (*meta*-CH); 135,5 (*ortho*-C(CH₃)); 136,32 (*ortho*-C(CH₃)); 137,8 (*ipso*-CN); 138,26 (*ipso*-CN); 175,45 (NCN); 191,61 (CO_{*cis*}-NHC); 192,63 (CO_{*trans*}-NHC).

Elementanalyse: (C₂₉H₃₀BrN₄O₃Re)

berechnet: C, 46,52 %; H, 4,04 %; N, 7,48 %.

gefunden: C, 46,76 %; H, 4,15 %; N, 7,36 %.

fac-Bromotricarbonyl(1,1'-dimesiyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) (43)



Ausbeute: 0,063 g = 0,075 mmol = 29 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2006 (s); 1911 (m); 1880 (m); 1857 (m).

IR (in DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2008 (vs); 1904 (s); 1880 (s).

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,98 (t, 12H, ³J = 6,4 Hz, CH(CH₃)₂); 1,15 (t, 12H, ³J = 5,5 Hz, CH(CH₃)₂); 2,59 (m, 2H, CH(CH₃)₂); 2,67 (m, CH(CH₃)₂); 4,47 (m, 2H, NCH₂CH₂N); 4,92 (ddd, 2H, ³J = 6,8 Hz, ²J = 14,7 Hz, NCH₂CH₂N); 7,23 (d, 4H, ³J = 7,7 Hz, *meta*-CH); 7,34 (s, 2H, NCHCHN); 7,39 (t, 2H, ³J = 7,7 Hz, *para*-CH); 7,56 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 333 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 21,94 (CH(CH₃)₂); 22,73 (CH(CH₃)₂); 25,48 (CH(CH₃)₂); 25,55 (CH(CH₃)₂); 27,2 (CH(CH₃)₂); 27,76 (CH(CH₃)₂); 51,97 (NCH₂CH₂N); 122,51 (NCHCHN); 123,02 (NCHCHN); 123,79 (*para*-C); 125,0 (*meta*-C); 129,79 (*ortho*-C); 137,71 (*ortho*-C); 145,63 (*ipso*-CN); 146,84 (*ipso*-CN); 176,11 (NCN); 191,3 (CO_{*cis*}-NHC); 192,19 (CO_{*trans*}-NHC).

Elementanalyse: (C₃₅H₄₂BrN₄O₃Re)

berechnet: C, 50,47 %; H, 5,08 %; N, 6,73 %.

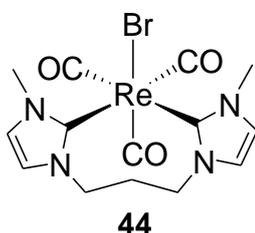
gefunden: C, 50,77 %; H, 4,98 %; N, 6,46 %.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von fac-Bromotricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-propylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)

In ein Schlenkrohr werden 200 mg (1,0 äq., 0,26 mmol) **3** und in ein zweites 1,0 äq. (0,26 mmol) 1,1'-Di-R-3,3'-propylendiimidazoliumdibromid **25** eingewogen und anschließend werden unter Schlenkbedingungen ca. 15 mL trockenes, frisch

destilliertes THF in beide Schlenkrohre kanüliert. Unter Rühren werden durch ein Septum 0,26 mL (2,0 äq., 0,52 mmol) einer 2 M NaBTSA-THF-Lösung über eine Spritze zugetropft. Es wird für drei Tage bei Raumtemperatur und anschließend 20 h bei 50 °C gerührt. Nach der Filtration der braunen Lösung über eine Filterkanüle wird das Lösemittel am Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird ein gelber Feststoff erhalten. Dieser wird 15 Mal mit je 1,0 mL eiskaltem Ethanol und 1,0 mL *n*-Pentan gewaschen. Das gereinigte Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

***fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-dimethyl-3,3'-propylendiimidazolin-2,2'-diyliden)-rhenium(I) (44)**



Ausbeute: 0,081 g = 0,147 mmol = 56 %

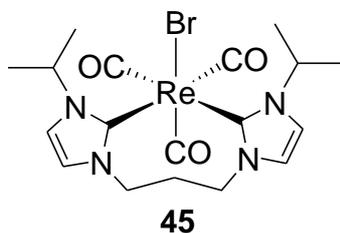
IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2002 (s); 1871 (s).

IR (in DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2008 (vs); 1904 (s); 1875 (s).

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,71 (s, 2H, NCH₂CH₂); 3,59 (m, 2H, NCHH); 3,82 (m, 1H, NCHH); 3,98 (s, 3H, NCH₃); 4,02 (m, 1H, NCHH); 4,13 (s, 3H, NCH₃); 7,33 (d, 2H, ³J = 6,9 Hz, NCHCHN); 7,45 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 333 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 34,19 (NCH₂CH₂); 40,03 (NCH₃); 40,23 (NCH₃); 45,05 (NCH₂); 45,6 (NCH₂); 120,83 (NCHCHN); 121,56 (NCHCHN); 124,38 (NCHCHN); 125,05 (NCHCHN); 174,17 (NCN); 175,65 (NCN); 192,45 (CO_{cis-NHC}); 194,6 (CO_{trans-NHC}); 195,6 (CO_{trans-NHC}).

fac-Bromotricarbonyl(1,1'-diisopropyl-3,3'-propylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) (45)



Ausbeute: 0,086 g = 0,14 mmol = 54 %

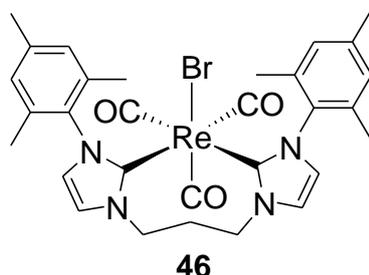
IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2006 (s); 1901 (s); 1863 (s); 1838 (s).

IR (in DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2007 (vs); 1904 (s); 1873 (s).

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,44 (d, 6H, ³J = 6,5 Hz, CH(CH₃)₂); 1,46 (m, 3H, CH(CH₃)(CH₃)); 1,51 (d, 3H, ³J = 6,5 Hz, CH(CH₃)(CH₃)); 1,66 (m, 2H, NCH₂CH₂); 3,58 (m, 1H, NCHH); 3,80 (d, 1H, ²J = 14,0 Hz, HHCN); 4,00 (d, 2H, ²J = 13,4 Hz, NCHHCH₂CHHN); 5,43 (sept., 1H, ³J = 6,4 Hz, NCH(CH₃)₂); 5,65 (sept., 1H, ³J = 6,5 Hz, NCH(CH₃)₂); 7,39 (d, 2H, ³J = 1,6 Hz, NCHCHN); 7,67 (d, 2H, ³J = 1,7 Hz, NCHCHN).

¹³C-NMR (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 22,66 (CH(CH₃)₂); 23,14 (CH(CH₃)₂); 24,28 (CH(CH₃)₂); 24,86 (CH(CH₃)₂); 34,51 (NCH₂CH₂); 45,09 (NCH₂); 45,6 (NCH₂); 52,87 (NCH); 53,28 (NCH); 119,39 (NCHCHN); 120,23 (NCHCHN); 121,78 (NCHCHN); 122,64 (NCHCHN); 173,57 (NCN); 174,84 (NCN); 192,51 (CO_{cis-NHC}); 194,2 (CO_{trans-NHC}); 195,29 (CO_{trans-NHC}).

fac-Bromotricarbonyl(1,1'-(2'',4'',6''-trimethylphenyl)-3,3'-propylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) (46).



Ausbeute: 0,078 g = 0,102 mmol = 39 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2003 (s); 1897 (s); 1873 (s).

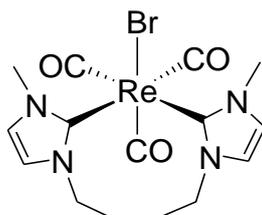
IR (in DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2011 (s); 1913 (s); 1874 (s).

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,82 (s, 3H, *para*-CH₃); 1,96 (s, 3H, *para*-CH₃); 2,04 (s, 3H, *ortho*-CH₃); 2,23 (s, 3H, *ortho*-CH₃); 2,25 (s, 3H, *ortho*-CH₃), 3,89 (m, 1H, ²J = 14,0 Hz, NCHH); 4,06 (d, 1H, ²J = 12,0 Hz, NCHH); 4,23 (d, 1H, ²J = 12,0 Hz, HHCN); 4,65 (m, 1H, HHCN); 6,91 (s, 1H, *meta*-CH); 6,95 (s, 1H, *meta*-CH); 6,97 (s, 1H, *meta*-CH); 7,0 (s, 1H, *meta*-CH); 7,25 (d, 1H, ³J = 1,6 Hz, NCHCHN); 7,30 (d, 1H, ³J = 1,6 Hz, NCHCHN); 7,61 (d, 1H, ³J = 1,6 Hz, NCHCHN); 7,64 (d, 1H, ³J = 1,6 Hz, NCHCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ [ppm] = 17,5 (CH₃); 18,1 (CH₃); 18,4 (CH₃); 19,1 (CH₃); 20,57 (CH₃); 20,58 (CH₃); 23,1 (CH(CH₃)₂); 24,3 (CH(CH₃)₂); 24,9 (CH(CH₃)₂); 33,7 (NCH₂CH₂); 45,5 (NCH₂); 45,7 (NCH₂); 122,8 (NCHCHN); 124,1 (NCHCHN); 124,6 (NCHCHN); 128,4; 128,42; 128,7; 128,8; 135,3; 136,17; 136,18; 136,4; 137,3; 137,8; 137,9; 138,4 (aromatische C im Phenylring); 176,6 (NCN); 178,5 (NCN); 191,6 (CO_{trans}-NHC); 191,7 (CO_{trans}-NHC); 192,4 (CO_{cis}-NHC).

fac-Bromotricarbonyl(1,1'-dimethyl-3,3'-butylendiimidazolin-2,2'-diylden)-rhenium(I) (47)

In ein Schlenkrohr werden 200 mg (1,0 äq., 0,26 mmol) **3** und in ein zweites 98,4 mg (1,0 äq., 0,26 mmol) 1,1'-Dimethyl-3,3'-butylendiimidazoliumbromid **29** eingewogen und anschließend werden unter Schlenkbedingungen ca. 15 mL trockenes, frisch destilliertes THF in beide Schlenkrohre kanüliert. Unter Rühren werden durch ein Septum 0,26 mL (2,0 äq., 0,52 mmol) einer 2 M NaBTSA-THF-Lösung über eine Spritze zugetropft. Es wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Filtration der braunen Lösung über eine Filterkanüle wird das Lösemittel am Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird ein gelber Feststoff erhalten. Dieser wird 5 Mal mit je 1,5 mL eiskaltem Ethanol und 2,0 mL *n*-Pentan gewaschen. Das gereinigte Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.



47

Ausbeute: 0,086 g = 0,15 mmol = 58 %

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2002 (s); 1885 (s); 1858 (s).

IR (in DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2010 (s); 1910 (m); 1871 (m).

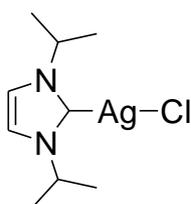
¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,10 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1,95 (sext., 2H, ³J = 9,0 Hz, CH₂CH₂CN); 3,54 (dd, 1H, ³J = 8,5 Hz, ²J = 14,5 Hz, NCHH); 3,89 (dd, 1H, ³J = 8,6 Hz, ²J = 14,1 Hz, NCHH); 3,99 (s, 3H, NCH₃); 4,04 (m, 1H, HHCN); 4,15 (s, 3H, NCH₃); 4,32 (m, 1H, HHCN); 7,43 (d, 1H, ³J = 1,8 Hz, NCHCHN); 7,46 (d, 1H, ³J = 1,7 Hz, NCHCHN); 7,48 (d, 1H, ³J = 1,8 Hz, NCHCHN); 7,49 (d, 1H, ³J = 1,8 Hz, NCHCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ [ppm] = 20,88 (NCH₂CH₂); 21,36 (NCH₂CH₂); 39,48 (NCH₃); 39,94 (NCH₃); 46,83 (NCH₂); 47,43 (NCH₂); 120,75 (NCHCHN); 121,18 (NCHCHN); 123,94 (NCHCHN); 124,58 (NCHCHN); 175,1 (NCN); 176,82 (NCN); 192,17 (CO_{cis-NHC}); 194,55 (CO_{trans-NHC}); 195,23 (CO_{trans-NHC}).

8.3.6 Synthese der Silbercarbene^[10]

Eine Suspension aus 1,5 äq. Silber(I)oxid und 1 äq. 1,3-Di-R-Imidazoliumchlorid in 50 mL trockenem Dichlormethan werden in Dunkelheit und unter Schutzgas 4 h bei 40° C gerührt. Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt, wobei das analytisch reine Silbercarben erhalten wird.

Bis-(1,3-Di/isopropylimidazolin-2-yliden)-silber(I) (48)



48

Ausbeute: 0,078 g = 0,264 mmol = 78 %

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,44 (s, 12 H, C(CH₃)₂); 4,65 (m, 2 H, CH(CH₃)₂); 7,00 (s, 2 H, NCH).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 23,69 (C(CH₃)₃); 54,16 (C(CH₃)₂); 117,28 (NCHCHN); 176,49 (AgC).

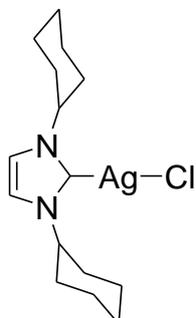
Elementaranalyse:

berechnet: C, 36,45 %; H, 5,78 %; Ag, 36,37 %; N, 9,45 %.

gefunden: C, 37,13 %; H, 5,34 %; Ag, 35,60 %; N, 9,45 %.

FAB-MS: $m/z = 412 [M]^+$; $258,8 [M\text{-Carben}]^+$; $153 [M\text{-Ag-Carben}]^+$.

Bis-(1,3-Dicyclohexylimidazolin-2-yliden)-silber(I) (49)



49

Ausbeute: 0,085 g = 0,226 mmol = 85 %

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, DMSO- d_6): δ [ppm]= 2,02-1,23 (m, 20 H, $\text{CH}_2\text{-Cy}$); 4,20 (m, 2 H, CH-Cy); 6,97 (s, 2 H, NCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,5 MHz, 298 K, DMSO- d_6): δ [ppm] = 24,66; 34,45 ($\text{CH}_2\text{-Cy}$); 61,81 (CH-Cy); 117,3 (NCHCHN); 176,41 (AgC).

Elementanalyse:

berechnet: C, 47,83 %; H, 6,69 %; Ag, 28,64 %; N, 7,44 %.

gefunden: C, 48,18 %; H, 6,47 %; Ag, 28,00 %; N, 7,48 %.

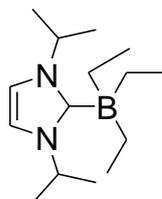
FAB-MS: $m/z = 572,7 [M]^+$; $338,9 [M\text{-Carben}]^+$; $233,1 [M\text{-Ag-Carben}]^+$.

8.3.7 Synthese der Triethylboran-NHC-Addukte^[11]

Zu einer Suspension aus 1 äq. 1,3-Di-R-Imidazoliumchlorid in 10 mL trockenem THF werden in unter Schutzgas bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1 äq. LiHBEt_3 (2 M THF-Lösung) langsam zugegeben und 4 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf RT erwärmt und im Anschluss das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Es wird dreimal mit

trockenem *n*-Hexan extrahiert. Anschließend wird dieses im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird dreimal bei -78°C mit *n*-Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man das analytisch reine Borcarben-Addukt als farblosen kristallinen Feststoff.

1,3-Diisopropylimidazolin-2-yliden-triethylboran-Addukt (50)



50

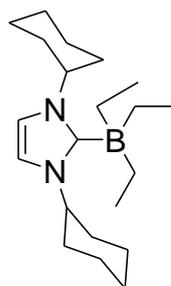
Ausbeute: 0,073 g = 0,292 mmol = 73 %.

$^1\text{H NMR}$: (400 MHz, 298 K, CDCl_3): δ [ppm] = 0,46 (q, 6H, $^3J = 7,3$ Hz, BCH_2CH_3); 0,63 (t, 9H, $^3J = 7,3$ Hz, BCH_2CH_3); 1,37 (d, 12H, $^3J = 6,6$ Hz, *i*Pr- CH_3); 5,43 (sept, 2H, $^3J = 6,6$ Hz, *i*Pr-CH); 6,92 (s, 2H, NCHCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100,5 MHz, 298 K, CDCl_3): δ [ppm] = 11,4 (BCH_2CH_3); 14,3 (br, BCH_2CH_3); 23,8 (*i*Pr- CH_3); 48,3 (*i*Pr-CH); 116,0 (NCHCHN); 173,5 (br, NCN).

$^{11}\text{B-NMR}$: (128,3 MHz, 298 K, CDCl_3): δ [ppm] = -12.6 (BEt_3).

1,3-Dicyclohexylimidazolin-2-yliden-triethylboran-Addukt (51)



51

Ausbeute: 0,062 g = 0,183 mmol = 62 %.

¹H NMR: (400 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 0,44 (q, 6H, ³J = 7,6 Hz, BCH₂CH₃); 0,63 (t, 9H, ³J = 7,6 Hz, BCH₂CH₃); 1,15-1,97 (m, 20H, ³J = 7,6 Hz, Cy); 5,00 (m, ³J = 7,6 Hz, 2H, Cy-CH); 6,88 (s, 2H, NCHCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = 11,4 (BCH₂CH₃); 14,3 (br, BCH₂CH₃); 25,5; 25,8; 34,7 (Cy); 55,9 (Cy-CH); 116,4 (NCHCHN).

¹¹B-NMR: (128,3 MHz, 298 K, CDCl₃): δ [ppm] = -12,4 (BEt₃).

Elementanalyse: (C₂₁H₃₉BN₂)

berechnet: C, 76,35 %; H, 11,90 %; N, 8,48 %.

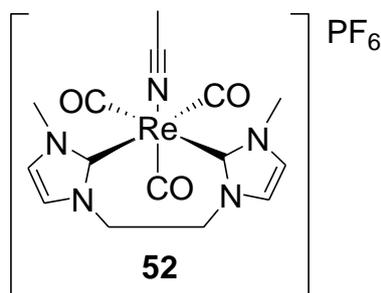
gefunden: C, 75,56 %; H, 11,91 %; N, 8,38 %.

8.3.8 Synthese kationischer *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-R-3,3'-ethylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) –Komplexe

8.3.8.1 Fällung mit Silber(I)-hexafluorophosphat

Am Hochvakuum getrocknetes *fac*-Bromotricarbonyl(1,1'-di-R-3,3'-ethylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I) wird in ein Schlenkrohr eingewogen. In ein Gläschen wird unter Schutzgas 1 äq. Silber(I)-hexafluorophosphat(V) eingewogen und in 5 mL Acetonitril gelöst. Die Lösung wird mit einer Spritze zur Metallvorstufe gegeben. Es wird für 15 min bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt, wobei sich instantan ein käsiger Niederschlag (AgBr) bildet. Die Lösung wird filtriert und das Lösemittel am Hochvakuum entfernt. Nach 48 h Trocknen am Hochvakuum wird das Produkt als gelbbrauner Feststoff quantitativ erhalten.

fac-Acetonitriltricarbonyl(1,1'-dimethyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden)-rhenium(I)-hexafluorophosphat(V) (52)



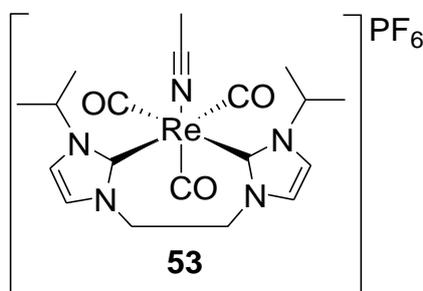
IR (DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2024 (s); 1917 (m).

IR (MeCN) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2022 (s); 1919 (s); 1910 (s).

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, MeCN-d₃): δ [ppm] = 1,96 (s, 3H, NCCH₃); 3,91 (s, 6H, NCH₃); 4,40 (m, 2H, NCHHCHHN); 4,85 (m, 2H, NCHHCHHN); 7,15 (d, 2H, ³J = 1,9 Hz, NCHCHN); 7,19 (d, 2H, ³J = 1,9 Hz, NCHCHN).

¹³C-NMR: (100,5 MHz, 298 K, MeCN-d₃): δ [ppm] = 1,74 (NCCH₃); 40,68 (NCH₃); 50,74 (NCH₂CH₂N); 124,46 (NCHCHN); 125,13 (NCHCHN); 171,65 (NCN); 193,49 (CO_{cis-NHC}); 194,46 (CO_{trans-NHC}).

fac-Acetonitriltricarbonyl(1,1'-diisopropyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-hexafluorophosphat(V) (53)

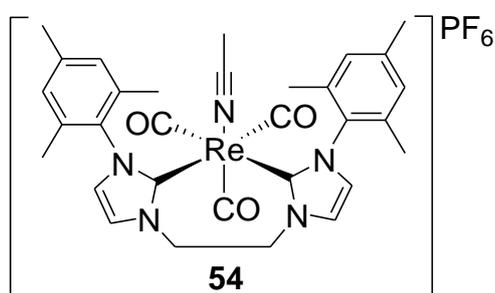


IR (DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2024 (s); 1920 (m).

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2019 (vs); 1918 (vs); 1902 (vs).

¹H NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,45 (dd, 12H, ³J = 6,8 Hz, NCH(CH₃)₂); 2,07 (s, 3H, NCCH₃) 4,53 (ddd, 2H, ³J = 7,2 Hz, ²J = 16,0 Hz, NCHHCHHN); 4,83 (ddd, 2H, ³J = 7,2 Hz, ²J = 16,0 Hz, NCHHCHHN); 5,03 (sept., 2H, ³J = 6,4 Hz, NCH(CH₃)₂); 7,49 (d, 2H, ³J = 1,6 Hz, NCHCHN); 7,73 (d, 2H, ³J = 1,6 Hz, NCHCHN).

fac-Acetonitriltricarbonyl(1,1'-dimesityl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-hexafluorophosphat(V) (54)



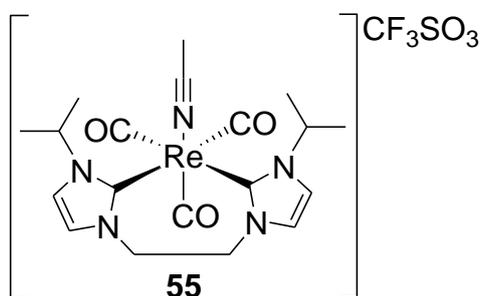
IR (DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2025 (s); 1923 (s).

¹H-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,87 (s, 6H, *ortho*-CH₃); 1,99 (s, 6H, *ortho*-CH₃); 2,06 (d, 3H, NCH₃); 2,26 (s, 6H, *para*-CH₃); 4,38 (ddd, 2H, ³J = 7,7 Hz, ²J = 15,4 Hz, NCHHCHHN); 5,06 (ddd, 2H, ³J = 7,9 Hz, ²J = 15,3 Hz, NCHHCHHN); 6,97 (s, 2H, *meta*-CH); 6,99 (s, 2H, *meta*-CH); 7,37 (d, 2H, ³J = 1,6 Hz, NCHCHN); 7,67 (d, 2H, ³J = 1,7 Hz, NCHCHN).

¹³C-NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,05 (NCCH₃); 17,83 (*ortho*-CH₃); 20,55 (*para*-CH₃); 50,61 (NCH₂CH₂N); 117,93 (NCCH₃); 123,71 (NCHCHN); 125,03 (NCHCHN); 128,86 (*para*-C(CH₃)); 128,73 (*meta*-CH); 135,45 (*ortho*-C(CH₃)); 135,64 (*ortho*-C(CH₃)); 136,99 (*ipso*-CN); 138,48 (*ipso*-CN); 177,03 (NCN); 192,75 (CO_{trans}-NHC); 193,34 (CO_{cis}-NHC).

8.3.9 Fällung mit Silber(I)-triflatfac-Acetonitriltricarbonyl(1,1'-diisopropyl-3,3'-ethylen-diimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-triflat (55)

Die Einwaage des Komplexes erfolgt nicht unter Schutzgasatmosphäre. Es werden 100 mg (1,00 äq.) von **40** in ein Schlenkrohr gewogen. Unter Schutzgas werden 43,17 mg (1 äq. 0,168 mmol) Silber(I)-triflat hinzugegeben, sowie 5 ml Acetonitril. Für zehn Minuten wird bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die Lösung wird abfiltriert, das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt. Es bleibt ein gelbbrauner Feststoff zurück. Die Ausbeute ist quantitativ.



IR (DCM) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2024 (s); 1920 (m).

IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2017 (s); 1902 (s).

¹H NMR: (400 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,45 (dd, 12H, ³J = 6,8 Hz, NCH(CH₃)₂); 2,07 (s, 3H, NCCH₃) 4,53 (ddd, 2H, ³J = 7,2 Hz, ²J = 16,0 Hz, NCHHCHHN); 4,83 (ddd, 2H, ³J = 7,2 Hz, ²J = 16,0 Hz, NCHHCHHN); 5,03 (sept., 2H, ³J = 6,4 Hz, NCH(CH₃)₂); 7,49 (d, 2H, ³J = 1,6 Hz, NCHCHN); 7,73 (d, 2H, ³J = 1,6 Hz, NCHCHN).

8.4 Literatur

- [1] a) R. Alberto, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *252*, 1-44; b) R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, P. A. Schubiger, W. A. Herrmann, G. Artus, *J. Organometal. Chem.* **1995**, *493*, 119-127; c) R. Alberto, R. Schibli, P. A. Schubiger, U. Abram, T. A. Kaden, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1079-1089.
- [2] a) S. P. Schmidt, W. C. Trogler, F. Basolo, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 160-165; b) F. E. Kühn, C. C. Ramao, W. A. Herrmann, *Science of Synthesis* **2002**, *2*, 111.
- [3] a) E. W. Abel, I. S. Butler, M. C. Ganorkar, C. R. Jenkins, M. H. Stiddard, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 25; b) R. Alberto, A. Egli, U. Abram, K. Hegetschweiler, P. A. Schubiger, *Dalton Trans.* **1994**, 2815-2820.
- [4] Methylioid
- [5] A. J. Arduengo, *Patent* **1991**, *US 5077414*.
- [6] R. Cowley, R. Bontchev, E. Duesler and J. Smith, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9771-9779.
- [7] A. A. Girdnev, I. M. Mihaltseva, *Synthetic Comm.* **1994**, *24*, 1547-1555.
- [8] J. Liu, J. Chen, J. Zha, Y. Zhao, L. Li H. Zhang, *Synthesis* **2003**, *17*, 2661-2666.
- [9] a) R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; c) T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12-22; d) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172; e) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363.
- [10] a) A. Malaiye, W. Youngs et. al., *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 973-977; b) H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975; c) I. J. B. Lin, C. S Vasam, *Comments on Inorganic Chemistry* **2004**, *25*, 75-129; d) I. J. B. Lin, C. S Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642-670.
- [11] a) Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2106-2161. b) K. Ogata, Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, T. Ito, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5701-5709.

9 Anhang

9.1 Röntgenstrukturdaten

Kristall- und Messdaten	36
Formel	C ₂₁ H ₃₂ Br N ₄ O ₃ Re
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	654.62
Kristallbeschreibung	Farbloser Block
Kristalldimension [mm ³]	0.13 × 0.18 × 0.36
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (No. 14)
<i>a</i> [Å]	10.5875(2)
<i>b</i> [Å]	15.8832(3)
<i>c</i> [Å]	15.4262(3)
β [°]	94.5384(10)
<i>V</i> [Å ³]	2585.99(9)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> [K]	293
<i>D</i> _{ber} [g cm ⁻³]	1.681
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.270
<i>F</i> (000)	1280
Messbereich θ [°]	3.21-25.32
Messbereich (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	±12, ±19, ±18
Anzahl gemessener Reflexe	46229
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	4465/0.047
Anzahl Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4210
Anzahl Daten/Beschränkung	4465/0/279
<i>R</i> / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0207/0.0581
<i>R</i> / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0224/0.0598
Güte der Anpassung GOF (von <i>F</i> ²)	1.053
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.59/-1.37

Kristall- und Messdaten	37
Formel	C ₃₃ H ₄₈ Br N ₄ O ₃ Re
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	814.86
Kristallbeschreibung	Farbloser Block
Kristalldimension [mm ³]	0.12 × 0.24 × 0.26
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Aba</i> 2(No. 41)
<i>a</i> [Å]	12.7107(5)
<i>b</i> [Å]	15.6841(6)
<i>c</i> [Å]	16.7039(7)
β [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	3330.0(2)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> [K]	293
<i>D</i> _{ber} [g cm ⁻³]	1.625
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.887
<i>F</i> (000)	1632
Messbereich θ [°]	3.56-25.35
Messbereich (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	±15, ±18, ±20
Anzahl gemessener Reflexe	45710
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	3046/0.032
Anzahl Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2884
Anzahl Daten/Beschränkung	3046/1/205
<i>R</i> / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0238/0.0611
<i>R</i> / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0252/0.0616
Güte der Anpassung GOF (von <i>F</i> ²)	1.371
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.76/-0.81

Kristall- und Messdaten	38·CH ₂ Cl ₂
Formel	C ₁₂ H ₁₂ BrN ₄ O ₃ Re, CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	611.30
Kristallbeschreibung	Farbloser Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> (no. 14)
<i>a</i> [Å]	7.947(2)
<i>b</i> [Å]	14.004(3)
<i>c</i> [Å]	14.578(3)
α [°]	90
β [°]	94.781(12)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	1616.7(6)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> [K]	123

Kristall- und Messdaten	40·½CH ₂ Cl ₂
Formel	C ₁₃ H ₁₄ BrN ₄ O ₃ Re, ½CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	582.86
Kristallbeschreibung	Farbloser Block
Kristalldimension [mm ³]	0.08 x 0.30 x 0.38
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ / <i>c</i> (no. 14)
<i>a</i> [Å]	8.3524(3)
<i>b</i> [Å]	13.8038(6)
<i>c</i> [Å]	15.0057(6)
α [°]	90
β [°]	95.5902(15)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	1721.85(12)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> [K]	173
<i>D</i> _{ber} , [g cm ⁻³]	2.248
μ , [mm ⁻¹]	9.552
<i>F</i> (000)	1100
Messbereich θ [°]	2.01 - 25.50
Messbereich (<i>h, k, l</i>)	±8, ±16, ±18
Anzahl gemessener Reflexe	23396
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	3013 / 0.036
Anzahl Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2868
Anzahl Daten/Beschränkung	3013 / 0 / 228
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0226 / 0.0592
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0237 / 0.0605
Güte der Anpassung GOF (von <i>F</i> ²)	1.040
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	+1.01 / -2.45

Kristall- und Messdaten	41
Formel	C ₁₇ H ₂₂ BrN ₄ O ₃ Re
Molekulargewicht [g mol⁻¹]	596.50
Kristallbeschreibung	Farbloser Block
Kristalldimension [mm³]	0.05 × 0.08 × 0.15
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (no. 2)
a [Å]	8.8081(4)
b [Å]	9.2513(4)
c [Å]	12.6649(6)
α [°]	101.369(2)
β [°]	99.492(2)
γ [°]	93.233(2)
V [Å³]	993.69(8)
Z	2
T [K]	173
D_{calcd} [g cm⁻³]	1.994
μ [mm⁻¹]	8.148
F(000)	572
Messbereich θ [°]	6.83 – 22.21
Messbereich (h, k, l)	±9, ±9, ±13
Anzahl gemessener Reflexe	9317
Anzahl unabhängiger Reflexe /R_{int}	2363 / 0.073
Anzahl Reflexe [I>2σ(I)]	2240
Anzahl Daten/Beschränkung	2363 / 0 / 239
R1/wR2 (I>2σ(I))	0.0468 / 0.1193
R1/wR2 (alle Daten)	0.0481 / 0.1203
Güte der Anpassung GOF (von F²)	1.100
Restelektronendichte (e Å³)	+3.13 / -1.83

Kristall- und Messdaten	42
Formel	C ₂₉ H ₃₀ BrN ₄ O ₃ Re
Molekulargewicht [g mol⁻¹]	748.68
Kristallbeschreibung	Farbloser Block
Kristalldimension [mm³]	0.10 × 0.33 × 0.53
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (no. 14)
a [Å]	17.3677(4)
b [Å]	10.6016(2)
c [Å]	16.4142(3)
α [°]	90
β [°]	109.7969(8)
γ [°]	90
V [Å³]	2843.65(10)
Z	4
T [K]	173
D_{ber} [g cm⁻³]	1.749
μ [mm⁻¹]	5.715
F(000)	1464
Messbereich θ [°]	1.25 – 25.33
Messbereich (h, k, l)	±20, ±12, (-15/19)
Anzahl gemessener Reflexe	88087
Anzahl unabhängiger Reflexe /R_{int}	5185 / 0.032
Anzahl Reflexe [I>2σ(I)]	4975
Anzahl Daten/Beschränkung	5185 / 0 / 349
R1/wR2 (I>2σ(I))	0.0146 / 0.0359
R1/wR2 (alle Daten)	0.0160 / 0.0374
Güte der Anpassung GOF (von F²)	1.078
Restelektronendichte (e Å³)	+0.87 / -0.57

Kristall- und Messdaten	44
Formel	C ₁₄ H ₁₆ Br N ₄ O ₃ Re
Molekulargewicht [g mol⁻¹]	554.2
Kristallbeschreibung	Farbloser Block
Kristalldimension [mm³]	0.05 x 0.10 x 0.13
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (no. 14)
<i>a</i> [Å]	8.8504(3)
<i>b</i> [Å]	15.6350(4)
<i>c</i> [Å]	12.5268(4)
α [°]	90
β [°]	94.065(3)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å³]	1729.05(9)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> [K]	293
<i>D</i>_{ber} [g cm⁻³]	2.130
μ [mm⁻¹]	9.357
<i>F</i>(000)	1048
Messbereich θ [°]	3.8 - 25.6
Messbereich (<i>h</i>, <i>k</i>, <i>l</i>)	±10, ±18, ±15
Anzahl gemessener Reflexe	25718
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i>_{int}	3223 / 0.073
Anzahl Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2940
Anzahl Daten/Beschränkung	3223, / 0 / 210
<i>R</i>1/<i>wR</i>2 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0293 / 0.0712
<i>R</i>1/<i>wR</i>2 (alle Daten)	0.0344 / 0.0737
Güte der Anpassung GOF (von <i>F</i>²)	1.082
Restelektronendichte (e Å³)	+0.76 / -0.89

Kristall- und Messdaten	46
Formel	C ₃₀ H ₃₂ Br N ₄ O ₃ Re
Molekulargewicht [g mol⁻¹]	762.71
Kristallbeschreibung	Farbloser Block
Kristalldimension [mm³]	0.13 x 0.36 x 0.43
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₁ (no. 2)
a [Å]	8.2115(4)
b [Å]	9.3879(4)
c [Å]	19.7863(8)
α [°]	95.651(2)
β [°]	91.489(2)
γ [°]	102.127(2)
V, [Å³]	1482.31(11)
Z	2
T [K]	173
D_{ber} [g cm⁻³]	1.709
μ [mm⁻¹]	5.483
F(000)	748
Messbereich θ [°]	2.4 - 25.4
Messbereich (h, k, l)	±9, ±11, ±23
Anzahl gemessener Reflexe	52637
Anzahl unabhängiger Reflexe /R_{int}	1084
Anzahl Reflexe [I > 2σ(I)]	5214
Anzahl Daten/Beschränkung	5271 / 0 / 358
R1/wR2 (I > 2σ(I))	0.0221 / 0.0571
R1/wR2 (alle Daten)	0.0223 / 0.0573
Güte der Anpassung GOF (von F²)	1.065
Restelektronendichte (e Å⁻³)	+0.91 / -1.17

Kristall- und Messdaten	47
Formel	C ₁₅ H ₁₈ Br N ₄ O ₃ Re
Molekulargewicht [g mol⁻¹]	568.44
Kristallbeschreibung	Farbloser Block
Kristalldimension [mm³]	monoklin
Kristallsystem	C ₂ /c
Raumgruppe	10.2853(5)
a [Å]	15.3216(8)
b [Å]	11.2687(6)
c [Å]	90
α [°]	94.081(2)
β [°]	90
V [Å³]	1771.30(16)
Z	4
T [K]	293

Kristall- und Messdaten	52 x THF
Formel	C ₁₅ H ₁₇ N ₅ O ₃ Re, C ₄ H ₈ O, F ₆ P
Molekulargewicht [g mol⁻¹]	718.62
Kristallbeschreibung	Farbloser Block
Kristalldimension [mm³]	0.00 x 0.00 x 0.00
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P _{na} 21 (No. 33)
a [Å]	17.6769(7)
b [Å]	13.3006(5)
c [Å]	10.9901(4)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å³]	2583.92(17)
Z	4
T [K]	293
D_{ber} [g cm⁻³]	1.847
μ [mm⁻¹]	4.842
F(000)	1400
Messbereich θ [°]	1.9 - 25.3
Messbereich (h, k, l)	±21, ±16, -13/+12
Anzahl gemessener Reflexe	95541
Anzahl unabhängiger Reflexe /R_{int}	4700
Anzahl Reflexe [I>2σ(I)]	4521
Anzahl Daten/Beschränkung	4700 / 1 / 329
R1/wR2 (I>2σ(I))^a	0.0210/ 0.0229
R1/wR2 (alle Daten)^a	0.0525/ 0.0540
Güte der Anpassung GOF (von F²)^{la}	1.130
Restelektronendichte (e Å³)	+0.99 / -0.91

9.1.1 Literatur

a) APEX suite of crystallographic software. APEX 2 Version 2008.4. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (**2008**). b) SAINT, Version 7.56a and SADABS Version 2008/1. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (**2008**). c) Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli M. **SIR92**, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435-436. d) International Tables for Crystallography, Vol. C, Tables 6.1.1.4 (pp. 500-502), 4.2.6.8 (pp. 219-222), and 4.2.4.2 (pp. 193-199), Wilson, A. J. C., Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1992**. e) Sheldrick, G. M. **SHELXL-97**, University of Göttingen, Göttingen, Germany, (**1998**). f) Spek, A. L. **PLATON**, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, (**2008**). g) Farrugia, L. J. **WinGX** (Version 1.70.01 January **2005**), *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838. h) POV-Ray (Version 3.6), **2004**, retrieved from <http://www.povray.org/download/>.

PUBLIKATIONEN

Artikel

“*Synthesis and characterization of two new fac-tricarbonylrhenium(I)-biscarbene complexes*”;
O. Hiltner et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 13, 1825-1831.

“*Bridged fac-tricarbonylrhenium(I)-biscarbene complexes: Synthesis, characterization and molecular dynamics*”;
O. Hiltner et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 33, 5284-5293.

“*Synthesis and characterization of propylene and butylenes bridged fac-tricarbonylrhenium(I) biscarbene complexes*”;
D. Canella, S. Hock, O. Hiltner, E. Herdtweck,
W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* **2012**, 41,
2110-2121.

Buchbeitrag

B. Cornils, W. A. Herrmann et al.; *Catalysis A–Z*, VCH - Verlag