

# TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie

## Rhenium-Carben-Komplexe und ihre Anwendungen

**Claudia Heidi Hille, M. Sc.**

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. Prof. Dr. Dr. h.c. J. Mink

Ungarische Akademie der Wissenschaften

Budapest / Ungarn

Die Dissertation wurde am 23.12.2015 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 25.01.2016 angenommen.



Die vorliegende Arbeit wurde zwischen September 2012 und Dezember 2015 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der technischen Universität München angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater

**Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Wolfgang A. Herrmann**

Für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, das entgegengebrachte Vertrauen und die mir übertragene, große Freiheit zur Forschung.

Ebenso geht mein ganz besonderer Dank an

**Herrn Prof. Dr. Fritz E. Kühn**

für die große Unterstützung in allen Belangen meiner Promotion und das mir entgegengebrachte Vertrauen.



## Danksagung

Ich danke Herrn **Dr. Mirza Cokoja** und Herrn **Dr. Alexander Pöthig** für ihre Unterstützung während der Promotionsphase. Herrn **Dr. Alexander Pöthig** danke ich außerdem für das Korrekturlesen eines Kapitels dieser Arbeit.

Für die stets schnelle Hilfe, ein immer offenes Ohr sowie die Tatkraft in vielen Belangen der Promotion bedanke ich mich bei Herrn **Dr. Markus Drees**.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn **Dr. Thomas Wagner** und Herrn **Dr. Daniel Betz** für die entgegengebrachte, unermüdliche Hilfsbereitschaft bei dem einen oder anderem Problem, den vielen netten Gesprächen über Chemie und andere Sorgen sowie die Korrektur dieser Arbeit.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn **Prof. Dr. Friedrich R. Kreißl**, Herrn **Prof. Dr. Peter Härter**, Frau **Dr. Mei Zhang-Prese**, Herrn **Peter Richter**, Herrn **Tobias Kubo** und Herrn **Richard Wetzel** für die gute Arbeitsatmosphäre während der Praktikumsbetreuung in Weihenstephan und Garching.

Zum Dank verpflichtet bin ich Frau **Maria Weindl** und Herrn **Jürgen Kudermann** für die Durchführung von kernspinresonanzspektroskopischen Experimenten. Herrn **Jürgen Kudermann** danke ich außerdem für die konstruktiven Ideen und Anregungen sowie die vielen, netten Gespräche abseits der Chemie.

Ebenso danke ich Herrn **Martin Schellerer**, welcher mich nicht nur mit neuen Chemikalien versorgt hat, sondern mir auch in all den Jahren ein guter Freund geworden ist.

Für die Durchführung von Analysen bedanke ich mich bei Frau **Rodika Dumitrescu**, Frau **Ulrike Ammari** und Frau **Bircan Dilki**.

Für ihre Unterstützung in administrativen Belangen und ihr stets freundliches, hilfsbereites und zuvorkommendes Wesen bedanke ich mich bei den Damen aus dem Sekretariat.

Ich bedanke mich bei meinen Kolleginnen Frau **Dr. Xumin Cai**, Frau **Esther Bayon**, Frau **Sara Abbassi** und Frau **Sophie Jürgens** für die gemeinsame Zeit und die aufbauenden Gespräche. Frau **Dr. Xumin Cai** danke ich weiterhin, ebenso wie Herrn **Dr. Rui Zhong** für die konstruktiven Gespräche und Hilfestellung bezüglich meiner Dissertation.

Ebenso danke ich meinen Laborkollegen **Dr. Reentje Harms**, Herrn **Korbinian Riener**, Herrn **Mario Bitzer** und Frau **Teresa Meister**.

Ich bedanke mich auch bei Frau **Julia Rieb** für die Überlassung von Reagenzien sowie allen anderen nicht namentlich genannten Mitgliedern des Lehrstuhls für „Anorganische Chemie und Molekulare Katalyse“.

Ebenso bedanke ich mich bei meiner Bachelorantin Frau **Poh Yeng Tien** und Forschungspraktikantin Frau **Stefanie Heilmann** für die geleistete Arbeit.

Ich danke der **Margarete-Ammon-Stiftung** für die Gewährung des Doktorandenstipendiums.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Freunden „außerhalb der Chemie“ bedanken, die mir meine Freizeit sehr angenehm gestaltet haben.

Herr **Johannes Marx** und Herr **Simon Meier**, die immer an mich geglaubt und mich weder aufgebaut haben.

Frau **Kathrin Füller**, die nicht nur eine Fitnessstudiokollegin war und eine Freundin geworden ist, sondern mich vor allem in der Endphase motiviert hat.

Des Weiteren danke ich allen Freunden und Fitnesskollegen des „LAVIDA“, die mir einen Ausgleich zur Chemie geschaffen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn **Christopher Werner**, der immer an mich glaubte und mich vor allem in der Endphase meiner Promotion unterstützte und somit zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Ebenso möchte ich Herrn **Dr. Peter Prechtel** danken, welcher während meines Masterstudiums und auch während eines Teils meiner Promotionszeit vieles „akzeptierte“.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern **Marina** und **Bernd Hille**, sowie meinen Bruder **Timo Hille**, die mir in all den Jahren – nicht nur mein Studium finanzierten – sondern immer an mich glaubten und mir neben der finanziellen Hilfe vor allem eine emotionale Stütze darstellten.

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

**Meiner Familie.**





## Abstract

New pharmaceutically suitable metal complexes play an important role in the development of diagnostic and therapeutic agents for cancer treatment. One option concerning new radiopharmaceuticals, is the application of the rhenium isotopes  $^{186}\text{Re}$  and  $^{188}\text{Re}$ . Therefore, water soluble but at the same time stable complexes, which can be synthesized straightforward, are required. In this thesis, several synthetic pathways to such rhenium complexes bearing N-heterocyclic carbenes are presented and applicability tests of literature known complexes conducted. The selected target structures based on monocarbenes turned out to be inappropriate for use in radiopharmaceutical applications, due to their long reaction times and purification issues.

Additionally, sterical and electronical effects of the carbene ligands concerning complex formation have been investigated. Possibilities of functionalization at different positions on the heterocycle as well as hydrophilic wingtips – to achieve a better stability in an aqueous media – have been examined to gain information about chemical and physical properties of the resulting complexes. Furthermore, experiments regarding the coordination of various biscarbene ligands, which provides besides the stable chelatisation additionally the possibility of varying the linking bridge, to rhenium(I/V) precursors, have been performed. Dioxo-bis-(1,1'-methylene-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-ylidene))rhenium(V)-hexafluorophosphate was synthesized via a transmetalation reaction of the corresponding silver carbene with  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  and silver hexafluorophosphate. This complex provided the basis for the first radiolabeled  $^{188}\text{Rhenium}$  NHC complex later on.

An enhancement of the kinetic and thermodynamic stability of potential rhenium biscarbene complexes based on modifications concerning the length and character of the bridging moiety between the chelating NHC rings as well as the nature of the coordinating rings have been aspired.

Additionally first experiments to new silver biscarbene complexes as potential transmetalation agents have been performed.



## Zusammenfassung

Die Entwicklung neuer pharmazeutisch nutzbarer Metallkomplexe kann einen wichtigen Beitrag zur Diagnostik und Therapie von Krebserkrankungen leisten. Eine Möglichkeit in Bezug auf die Entwicklung neuer Radiopharmaka, besteht in der Verwendung der beiden radioaktiven Rheniumisotope  $^{186}\text{Re}$  und  $^{188}\text{Re}$ . Hierfür werden wasserlösliche und zugleich stabile Komplexverbindungen, welche schnell und einfach hergestellt werden können, benötigt. In dieser Arbeit werden verschiedene Synthesewege zu solchen Rheniumkomplexen mit Ligandarchitekturen auf Basis von N-heterozyklischen Carbenen vorgestellt sowie die Anwendbarkeit literaturbekannter Rhenium-NHC-Komplexe diesbezüglich getestet. Die gewählten Zielstrukturen auf Basis von Monocarbene erwiesen sich aufgrund der benötigten Reaktionszeiten sowie Problemen bezüglich der Reindarstellung für eine radiopharmazeutische Anwendung als ungeeignet.

Des Weiteren wurden sterische sowie elektronische Effekte der Carbenliganden auf die Komplexbildung untersucht. Es wurden Funktionalisierungen an verschiedenen Positionen am Carbengrundgerüst vorgenommen sowie hydrophilere Substituenten verwendet, um eine Verbesserung der Wasserlöslichkeit zu erzielen. Überdies wurden Experimente zur Koordination von verschiedenen Biscarbenliganden, welche neben einer stabilen Chelatisierung ein breiteres Spektrum an Funktionalisierungsmöglichkeiten aufwies, an Rhenium(I/V)-Präkursoren durchgeführt. Dioxo-bis-(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden))rhenium(V)-hexafluorophosphat konnte durch Umsetzung von  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  mit dem entsprechenden Silbercarben sowie Silberhexafluorophosphat im Zuge einer Transmetallierung erhalten werden. Dieser Komplex bildete die Basis der Synthese des ersten radioaktiv markierten  $^{188}\text{Re}$ -NHC-Komplexes.

Eine Steigerung der kinetischen und thermodynamischen Stabilität von potentiellen Rhenium-biscarben-Komplexen wurde anhand von Veränderungen der Länge und Art der zwischen den beiden NHC befindlichen Brücke, sowie der Natur des koordinierenden Ringes angestrebt.

Außerdem wurden erste Experimente zur Darstellung neuer Silberbiscarben-Komplexe als potentielle Transmetallierungsagenzien durchgeführt.



## Abkürzungen

|                    |  |
|--------------------|--|
| Å                  | Ångström   |
| Äq.                | Äquivalent   |
| Ar                 | Aryl   |
| Arom.              | aromatisch   |
| Bn                 | Benzyl   |
| br                 | Breites Signal   |
| CH <sub>3</sub> CN | Acetonitril  |
| Cy                 | Cyclohexyl   |
| d                  | Tag(e)   |
| d                  | Dublett  |
| Dipp               | 2,6-Diisopropylphenyl  |
| DMSO               | Dimethylsulfoxid   |
| E                  | Energie  |
| ESI                | Electrospray ionization; <i>engl.</i> für: Elektrosprayionisation;<br>Technik zur schonenden Ionisation von Molekülen in der<br>Massenpektrometrie.                  |
| Et                 | Ethyl  |
| <i>et al.</i>      | <i>et alii</i> ; <i>lat.</i> für: und andere   |
| Et <sub>2</sub> O  | Diethylether   |
| FAB                | Fast-Atom-Bombardment; <i>engl.</i> für: Beschuss mit<br>schnellen Atomen; Technik zur Ionisation von Molekülen<br>und Molekülfragmenten in der Massenspektrometrie. |
| Fu                 | Furanyl  |
| h                  | Stunde(n)  |
| HBP                | 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonat  |
| HEDP               | 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure)   |
| HPLC               | High Performance Liquid Chromatographie; <i>engl.</i> für:<br>Hochleistungsflüssigkeitschromatographie   |
| Hz                 | Hertz  |
| <sup>i</sup> Pr    | <i>iso</i> -Propyl   |
| IR                 | Infrarot   |

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| <i>J</i>                            | Kopplungskonstante in der NMR Spektroskopie<br>(Angabe in Hz)                                |
| keV                                 | Kiloelektronenvolt   |
| KN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Kaliumbis(trimethylsilyl)amid  |
| KO <sup>t</sup> Bu                  | Kalium- <i>tert</i> -butanolat   |
| LED                                 | light emitting diode; <i>engl.</i> für: lichtemittierende Diode                              |
| m                                   | Multipllett  |
| M                                   | Metall   |
| Max                                 | Maximum  |
| Me                                  | Methyl   |
| Mes                                 | Mesityl  |
| MeV                                 | Megaelektronenvolt   |
| min                                 | Minute(n)  |
| MLCT                                | metal-to-ligand charge transfer; <i>engl.</i> für:<br>Metall-zu-Ligand Ladungsübertragung    |
| MS                                  | Massenspektrometrie  |
| NaBTSA                              | Natriumbis(trimethylsilyl)amid   |
| NaOAc                               | Natriumacetat  |
| <sup>n</sup> Bu                     | n-Butyl  |
| NHC                                 | N-heterozyklisches Carben  |
| NMR                                 | nuclear magnetic resonance; <i>engl.</i> für:<br>Kernmagnetresonanz                          |
| °C                                  | Grad Celsius   |
| OLED                                | organic light emitting diode; <i>engl.</i> für:<br>organische, lichtemittierende Diode       |
| OTf                                 | Triflatgruppe  |
| p                                   | Pentett  |
| Ph                                  | Phenyl   |
| photoCORM                           | photoactive releasing moiety; <i>engl.</i> für:<br>photoaktiviertes CO-freisetzendes Molekül |
| pks                                 | Säuredissoziationskonstante  |
| ppm                                 | parts per million; Einheit der chemischen Verschiebung                                       |
| q                                   | Quartett   |
| Re                                  | Rhenium  |

|                 |   |
|-----------------|---|
| RT              | Raumtemperatur  |
| s               | Singulett   |
| sept            | Septett   |
| set             | Sextett   |
| SPECT           | single photon emission computed tomography; <i>engl.</i> für:<br>Einzelphtonen Emissionscomputertomographie |
| T               | Temperatur  |
| $t_{1/2}$       | Halbwertszeit   |
| <sup>t</sup> Bu | <i>tert</i> -Butyl  |
| Th              | Thionyl   |
| THF             | Tetrahydrofuran   |
| W               | Wolfram   |
| WCA             | weakly coordinating anion; <i>engl.</i> für:<br>schwach koordinierendes Anion                               |
| $\lambda$       | Wellenlänge   |





# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 Einleitung und Motivation</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1 Pharmazeutisch genutztes Rhenium.....  | 1         |
| 1.1.1 Generationen von Rhenium-Radiopharmaka.....  | 1         |
| 1.1.2 Medizinische Anwendungen der Isotope $^{186}\text{Re}$ und $^{188}\text{Re}$ ..... | 2         |
| 1.2 Literaturbekannte Rhenium-NHC-Komplexe.....  | 4         |
| 1.2.1 Mono-NHC-Rhenium-Komplexe.....   | 4         |
| 1.2.1.1 Gesättigte Mono-NHC-Rhenium(I)-Komplexe.....                                     | 4         |
| 1.2.1.2 Ungesättigte Mono-NHC-Rhenium(I)-Komplexe.....                                   | 10        |
| 1.2.1.3 Ungesättigte Mono-NHC-Rhenium(V)-Komplexe.....                                   | 21        |
| 1.2.1.4 Mono-NHC-Rhenium(VI/VII)-Komplexe.....   | 29        |
| 1.2.2 Bis-NHC-Rhenium-Komplexe.....  | 30        |
| 1.2.2.1 Bis-NHC-Rhenium(I)-Komplexe.....   | 30        |
| 1.2.2.2 Bis-NHC-Rhenium(V)-Komplexe.....   | 32        |
| 1.3 Aufgabenstellung.....  | 34        |
| 1.4 Literatur  | 36        |
| <br>   |           |
| <b>2 Ergebnisse und Diskussion</b>   | <b>41</b> |
| 2.1 Prinzipielle Darstellungsrouten von Rhenium-NHC-Komplexen.....                       | 41        |
| 2.2 Rheniummonocarbon-Komplexe.....  | 42        |
| 2.2.1 Via freie Carbene.....   | 42        |
| 2.2.1.1 Via freie Carbene nach Abram.....  | 42        |
| 2.2.1.2 Analog Abram mittels freier Carbene.....   | 44        |
| 2.2.2 Via <i>in situ</i> Deprotonierung.....   | 46        |
| 2.2.3 Via Transmetallierung.....   | 49        |
| 2.2.3.1 Im Rückgrat funktionalisierte Liganden.....                                      | 49        |
| 2.2.3.2 Carboxylierte Liganden.....  | 50        |
| 2.2.3.3 Sulfoinierte Liganden.....   | 51        |
| 2.3 Rheniumbiscarbon-Komplexe.....   | 54        |
| 2.3.1 Rhenium(V)oxo-Komplexe mit alkylsubstituierten Biscarbonliganden.....              | 54        |
| 2.3.2 Hydroxyl-, Ether-, Carboxy-funktionalisierte Biscarbonliganden.....                | 59        |
| 2.3.3 Sulfoinierte Biscarbonliganden.....  | 64        |

|   |           |
|---|-----------|
| 2.3.3.1 Direkter Umsatz des Imidazoliumsalzes mittels externer Base.....  | 64        |
| 2.3.3.2 Transmetallierung ohne Isolierung des intermediär gebildeten<br>Silbercarbena.....  | 65        |
| 2.3.3.3 Transmetallierung via isolierter Silbercarbena.....   | 66        |
| 2.3.3.3.1 Synthese der Silber(I)carbena.....  | 66        |
| 2.3.3.3.2 Transmetallierung.....  | 67        |
| 2.3.4 Thionyl- und Furanyl-funktionalisierte Biscarbenliganden.....   | 70        |
| 2.3.4.1 Direkter Umsatz.....  | 70        |
| 2.3.4.2 Silber(I)biscarben-Komplexe.....  | 71        |
| 2.3.4.3 Transmetallierung.....  | 72        |
| 2.4 Metallierungsversuche von Rhenium und Silber sowie Silberbiscarben-<br>Komplexe als potentielle Transmetallierungsagenzien..... | 74        |
| 2.4.1 Biscarbenliganden mit chiralen Brücken.....   | 74        |
| 2.4.2 Arylverbrückte Biscarbenliganden.....   | 76        |
| 2.4.2.1 Metallierung mit Rhenium.....   | 76        |
| 2.4.2.2 Metallierung mit Silber.....  | 78        |
| 2.4.3 Bisbenzimidazoliumcarbenliganden.....   | 79        |
| 2.4.3.1 Metallierung mit Rhenium.....   | 79        |
| 2.4.3.2 Metallierung mit Silber.....  | 80        |
| 2.5 Literatur.....  | 82        |
| <b>3 Zusammenfassung und Ausblick</b>   | <b>85</b> |
| 3.1 Zusammenfassung.....  | 85        |
| 3.2 Ausblick.....   | 88        |
| 3.3 Literatur.....  | 89        |
| <b>4 Experimentaltel</b>  | <b>91</b> |
| 4.1 Allgemeine Bemerkungen.....   | 91        |
| 4.2 Chemikalien.....  | 91        |
| 4.3 Analytische Methoden.....   | 93        |
| 4.4 Arbeitsvorschriften.....  | 94        |
| 4.4.1 Liganden.....   | 94        |
| 4.4.2 Silber-NHC-Komplexe.....  | 103       |
| 4.4.2.1 Silbermonocarben-Komplexe.....  | 103       |

|   |            |
|---|------------|
| 4.4.2.2 Silberbiscarben-Komplexe.....   | 108        |
| 4.4.3 Rhenium-NHC-Komplexe.....         | 126        |
| 4.4.3.1 Rheniummonocarben-Komplexe..... | 126        |
| 4.4.3.2 Rheniumbiscarben-Komplexe.....  | 137        |
| 4.5 Literatur.....                      | 150        |
| <b>5 Anhang</b>                         | <b>153</b> |
| 5.1 Publikationsliste.....              | 153        |
| 5.2 Lebenslauf.....                     | 155        |



# 1 Einleitung und Motivation

## 1.1 Pharmazeutisch genutztes Rhenium

In Deutschland sind nach Angaben des statistischen Bundesamts Tumore mit einem etwa 25 %igen Anteil die zweithäufigste Todesursache.<sup>1</sup> Dieser bedeutende Anteil von Krebserkrankungen an den Todesursachen in den Industrieländern verlangt nach Forschung auf dem Gebiet neuartiger und wirkungsstarker Krebsmedikamente. Aufgrund dessen beschäftigt sich die medizinische Forschung unter anderem mit der Synthese pharmazeutisch nutzbarer Metallkomplexe zur Verbesserung beziehungsweise Neuentwicklung von Therapie- und Diagnoseformen.<sup>2</sup> Rheniumkomplexe sind vor allem wegen ihrer Anwendbarkeit in der Tumorbekämpfung und Radioimmuntherapie interessant, da die verwendeten Rheniumisotope <sup>186</sup>Re und <sup>188</sup>Re, welche für die Nuklearmedizin wichtige physiochemische Eigenschaften besitzen, einfach – das heißt direkt vor Ort – in Krankenhäusern herstellbar sind.<sup>2e,2f,3</sup>

Das Radionuklid <sup>186</sup>Rhenium mit einer Halbwertszeit von 89,2 h und einer moderaten Emissionsenergie ( $E_{\beta}^{\text{Max/Durchschnitt}} = 1,1/0,36 \text{ MeV}$ ;  $E_{\gamma} = 137 \text{ keV}$ ) kann analog dem <sup>188</sup>Rhenium ( $E_{\beta}^{\text{Max/Durchschnitt}} = 2,1/0,80 \text{ MeV}$ ;  $E_{\gamma} = 155 \text{ keV}$ ), welches aus einem <sup>188</sup>W/<sup>188</sup>Re-Generator in Form von  $\text{Na}[\text{}^{188}\text{ReO}_4]$  gewonnen wird, erhalten werden.<sup>2e,3a</sup> Obwohl beide Isotope sowohl in der Lage sind durch  $\beta^-$ -Strahlung Zellen im Inneren von Tumoren abzutöten und durch die Emission von  $\gamma$ -Strahlung bei der Bildgebung mittels SPECT (Einzelphotonen-Emissions-computertomographie) anwendbar sind, weist <sup>188</sup>Rhenium eine patienten-freundlichere Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 16,9 \text{ h}$  auf.<sup>2f,2h,4</sup>

### 1.1.1 Generationen von Rhenium-Radiopharmaka

Basierend auf diesen Eigenschaften (Verfügbarkeit, Halbwertszeit, Zerfallsprodukte, Art und Energie der emittierten Strahlung, (physio)chemische Eigenschaften) sind bis dato verschiedene Rhenium-Radiopharmazeutika entwickelt worden, welche sich aufgrund ihres Verbreitungsmusters beziehungsweise bezüglich ihres Syntheseansatzes in drei Generationen einteilen lassen.<sup>2h,5</sup>

Die erste Generation, welche „instant-kits“ genannt wird, macht derzeit die überwiegende Mehrheit der Radiopharmazeutika in klinischer Anwendung aus.<sup>4g,6</sup> Hierbei liegt das Metall in einer salzartigen Form (Metallate) vor und die Liganden sind ohne das Metall biologisch inaktiv. Die Herstellung dieser „instant-kits“ ist einfach und erfolgt direkt im Krankenhaus.

Diese Pharmazeutika wie beispielsweise  $^{188}\text{Re}$ -Lipiodol sind prinzipiell nicht zielspezifisch konstruiert, können aber dennoch an bestimmten Orten im Körper gehäuft wirksam werden.<sup>2h,4g,6a</sup>

Die zweite Generation der Radiopharmazeutika ist zielspezifisch, das heißt sie sind so konstruiert, dass sie an einen bestimmten Rezeptor binden. Hierbei verbinden spezielle Liganden (linker) die das radioaktive Metall tragende Baueinheit (Metall-Präkursor) und den Biovektor (target biovector). Mögliche Biovektoren sind hierbei zum Beispiel Peptide und Proteine. Bei ihnen ist die spezifische Bindung an den Tumor von großer Bedeutung. Eine weitere Herausforderung ist es einen Linker zu finden, welcher das radioaktive Metall fest bindet aber das *in vivo* Verhalten des Biovektors nicht verändert.<sup>2h,7</sup>

Die dritte Generation der Radiopharmazeutika setzt bei dem sogenannten „integrated labeling concept“ an. Hierbei werden essentielle Strukturbauteile von Biomolekülen, beispielsweise von Hormonen (Estradiol) nachgeahmt und der metallorganische Komplex in diese integriert (Rhenium-Estradiol-Templat). Allerdings gibt es bis dato noch keine klinische Anwendung, da die Nachahmung von original physiochemischen und stereochemischen Eigenschaften eines Hormons mit dem Analogon, welches den metallorganischen Komplex integriert hat, eine große synthetische Herausforderung darstellt.<sup>2h,8</sup>

### 1.1.2 Medizinische Anwendungen der Isotope $^{186}\text{Re}$ und $^{188}\text{Re}$

Der Anwendungsbereich von radioaktiv markierten Rheniumkomplexen ist breitgefächert. Nicht nur für die Behandlung verschiedener Krebsarten (Knochen-, Leber-, Eierstock-, Brustkrebs etc.) existieren Pharmazeutika, sondern auch zur Therapie entzündlicher Gelenkerkrankungen wie beispielsweise Arthritis.<sup>4d-h,6,9</sup> In der nuklearmedizinischen Therapie werden kolloidale Darreichungsformen wie beispielsweise  $^{186/188}\text{Re}$ -Schwefel-Kolloide bei der Radiosynovektomie verwendet, während  $^{188}\text{Re}$ -Zinn-Kolloide sich noch in klinischen Studien befinden.<sup>4f,9l-n</sup>  $^{186/188}\text{Re}$ -HEDP hingegen dient als aktive Komponente in der palliativen Behandlung von Knochenmetastasen.<sup>4h,9a</sup> Zur therapeutischen Anwendung in der metabolischen Strahlentherapie bei hepatozellulären Karzinom befindet sich unter anderem das Kontrastmittel Lipiodol, welches sich selektiv in malignen Lebertumoren anreichert, in Kombination mit radioaktiv markiertem Rhenium bereits im klinischen Einsatz.<sup>4g,6a,10</sup>

Für diese am häufigsten auftretende Form des Leberkrebses sind diverse  $^{186/188}\text{Re}$ -Rhenium(V)-oxo-Komplexe mit beispielsweise Amid-, Amin- sowie Thiolatfunktionalitäten bekannt.<sup>9b-e</sup>

Für den auf bestimmte Rezeptoren gerichteten Einsatz, wie es in der Radioimmuntherapie der Fall ist, kommen mit Rhenium radioaktiv markierte Antikörper zum Einsatz.<sup>4d,6b,9f,11</sup> Von radioaktiv markierten MAG3 Peptid-Konjugaten mit Chelatoren, welche Oxo-rhenium-Zentralmotive enthalten, wie beispielsweise  $^{186}\text{Re}$ -MAG3-HBP wird eine Linderung von metastatischem Knochenschmerz erwartet wohingegen,  $^{186/188}\text{Re}(\text{CO})_3\text{-A7}$  eine gute Aufnahme in tumorbefallenen Mäusen zeigt.<sup>9g,9i</sup> Neben der herkömmlichen Krebstherapie werden  $\text{Re}(\text{I})(\text{CO})_3$ -Derivate aufgrund ihrer lichtinduzierten Antikrebsaktivität in der photodynamischen Therapie als vielversprechende organometallische Therapeutika sowie Diagnostika gehandelt.<sup>12</sup>

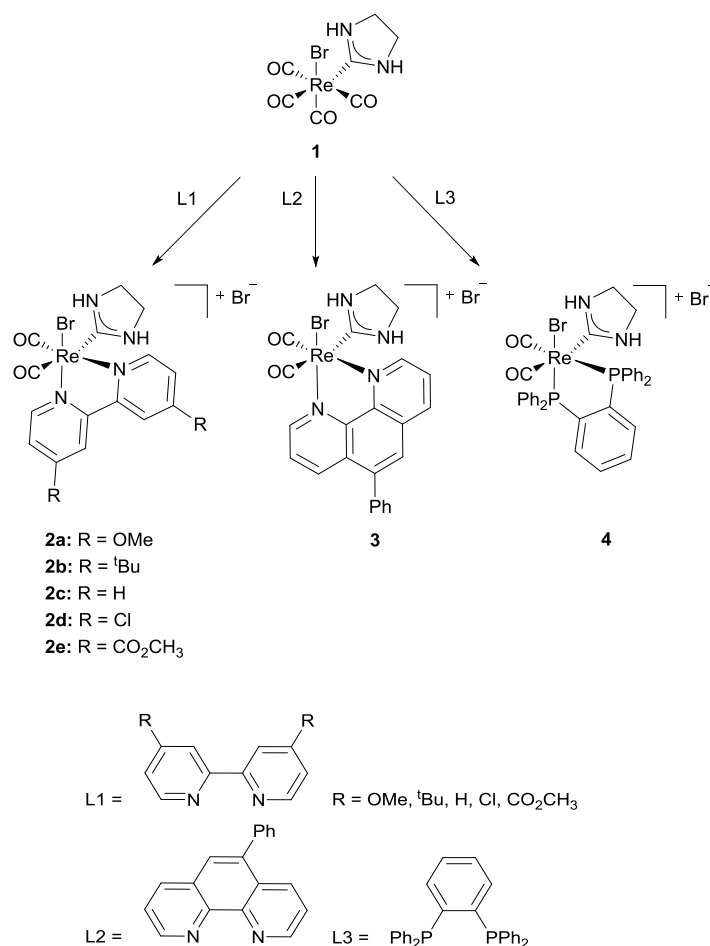
## 1.2 Literaturbekannte Rhenium-NHC-Komplexe

### 1.2.1 Mono-NHC-Rhenium-Komplexe

#### 1.2.1.1 Gesättigte Mono-NHC-Rhenium(I)-Komplexe

Das  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragment, welches die Schlüsseleinheit der meisten (kationischen)  $\text{Re}(\text{I})$ -NHC-Komplexe bildet, ist hinsichtlich der Photo- und Lumineszenzeigenschaften zur Nutzung in Leuchtdioden (LEDs) und organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs) sowie als biologischer Marker in den Fokus der Wissenschaft gerückt.<sup>13</sup>

Che *et al.* stellten erstmals die Isolierung verschiedener lumineszenter kationischer  $\text{Re}(\text{I})$ -NHC-Komplexe vor.<sup>14</sup>



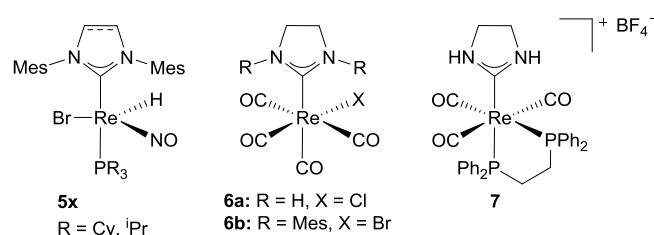
**Schema 1:** Erste lumineszente kationische  $\text{Re}(\text{I})$ monocarbon-Komplexe von Che *et al.*<sup>14</sup>

Ausgehend von einem neutralen Rhenium-NHC-Komplex<sup>15</sup> **1** konnten sie durch Reaktion mit den verschiedenen Bipyridin-Derivaten beziehungsweise Phenanthrolin sowie chelatisierenden Phosphinen Komplexe **2-4** in guten Ausbeute erhalten. Die Emissionseigenschaften, Quantenausbeuten und Redoxpotentiale dieser pseudo-oktaedrischen Verbindungen können durch



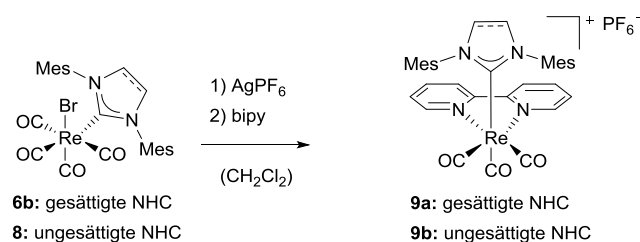
Modifikation der Liganden – vor allem durch den elektronischen Charakter des Restes „R“ in den Bipyridin-Derivaten (L1), welcher den angeregten MLCT (metal to ligand charge transfer) Energiezustand stark beeinflusst, variiert werden.<sup>14</sup> Dies macht sie zu interessanten Kandidaten für die Anwendung in Bildschirmen oder als elektrolumineszente Materialien in OLEDs.<sup>16</sup>

Einen Schritt weiter sind Liu<sup>17</sup> und Berke<sup>18</sup> *et al.* Diese zeigten, dass Rhenium(I)hydrid-Komplexe (**5x**) die Dehydro-Kupplungsreaktion von  $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$  und Ammoniakboran  $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$  ebenso wie die Transferhydrierung von verschiedenen Olefinen katalysieren können, wobei  $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$  den Wasserstoff für die Bildung der entsprechenden Alkane zur Verfügung stellt.<sup>18</sup>



**Abbildung 1:** Rhenium(I)hydrid- (**5x**) beziehungsweise Rhenium(I)carbonyl-Katalysatoren (**6,7**).<sup>17-18</sup>

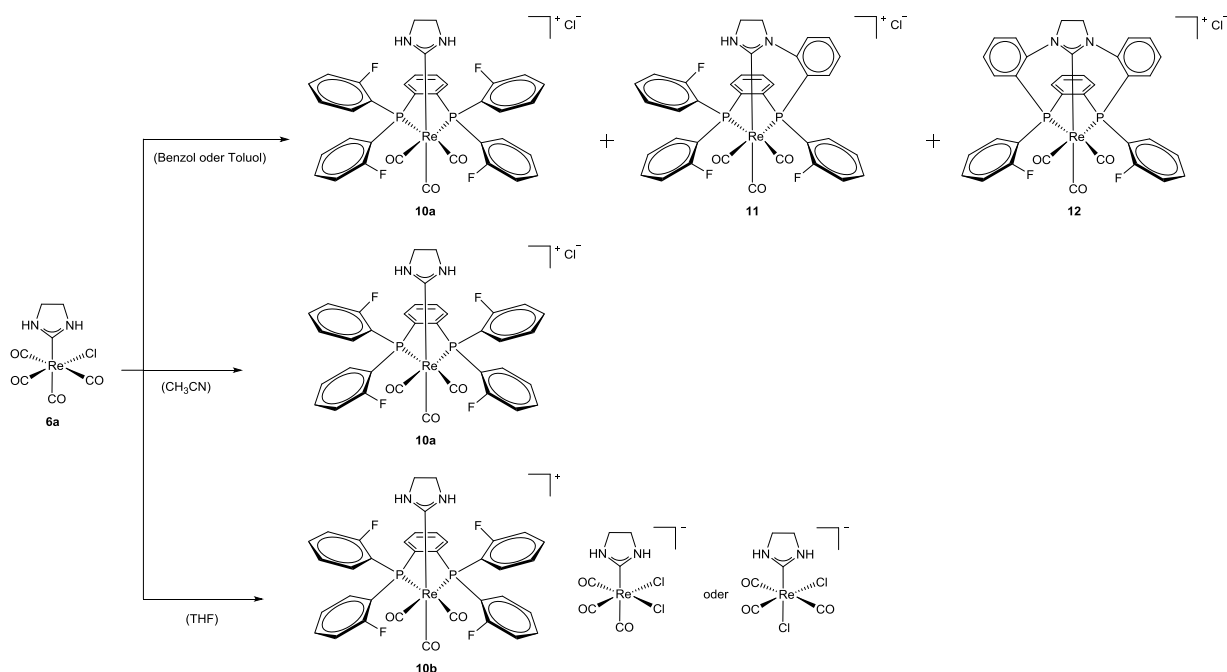
Liu *et al.* testeten die katalytische Aktivität verschiedener Rheniumcarbonylkomplexe bei Insertionsreaktionen von terminalen Alkinen in  $\beta$ -Ketoester. Komplexe **6,7** und  $[(\text{NHC})\text{Re}_2(\text{CO})_9]$  (NHC = 1,3-Bis-(hydro)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden) sind in der Lage die Bildung von Ethyl-(2E)-2-methyl-5-oxo-3-phenyl-2-hexenoat aus Phenylacetylen und Ethyl-2-methylacetoacetat unter UV-Bestrahlung zu katalysieren.<sup>17</sup> Ausgehend von Komplex **6b** beziehungsweise **8** konnte dieselbe Arbeitsgruppe sowohl gesättigte als auch ungesättigte Bipyridin-NHC-Re(I)-Komplexe (**9a,b**) mit Mesityl-substituiertem NHC-Liganden erhalten.



**Schema 2:** Synthese von Bipyridin-NHC-Rhenium(I)-Komplexen nach Liu *et al.*<sup>19</sup>

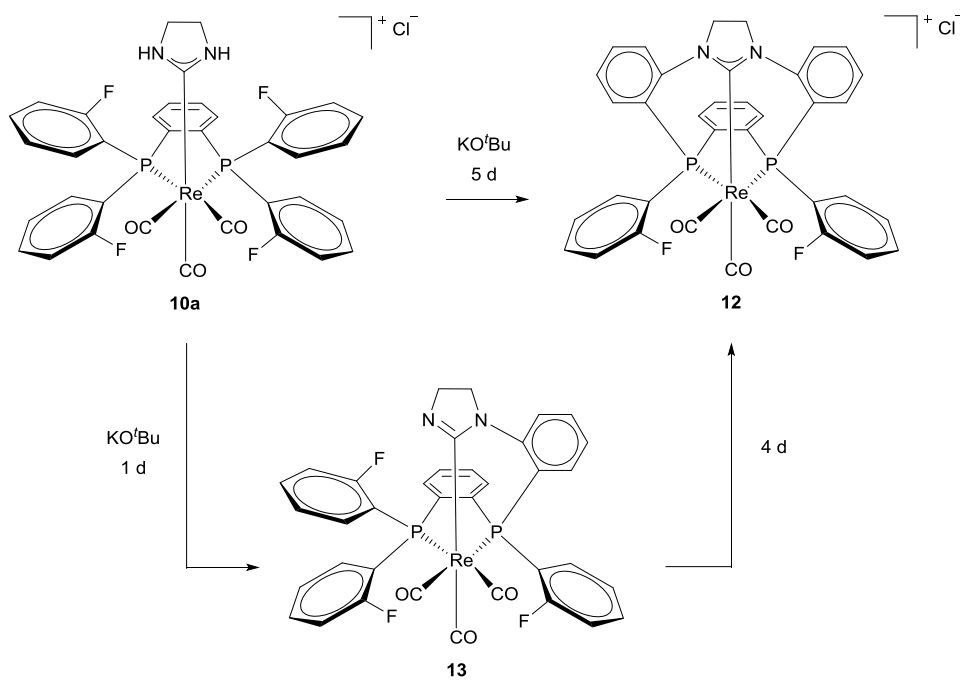
Eine andere Herangehensweise führte 2007 zu einem makrozyklisch substituierten kationischen Re(I)-Komplex mit einem koordinierten PCC-Liganden.<sup>20</sup> Ausgehend vom Rheniumtemplat **6a** und dem fluorierten Diphosphin (1,2-Bis(di(*o*-fluorophenyl)phosphin)benzol) konnte der zweizählige Phosphinkomplex **10a** *via* Templatsynthese selektiv erhalten werden.

Dahingegen führte die Verwendung der von Che *et al.* veröffentlichten Bedingungen zu Mischungen aus Komplexen **10a**, **11** und **12**.<sup>14</sup> Dies ist laut F. E. Hahn auf die gleichzeitige Aktivierung von NH- und CF-Bindungen beziehungsweise der Unlöslichkeit der Produkte in weniger polaren Lösungsmitteln zurückzuführen.<sup>20</sup>



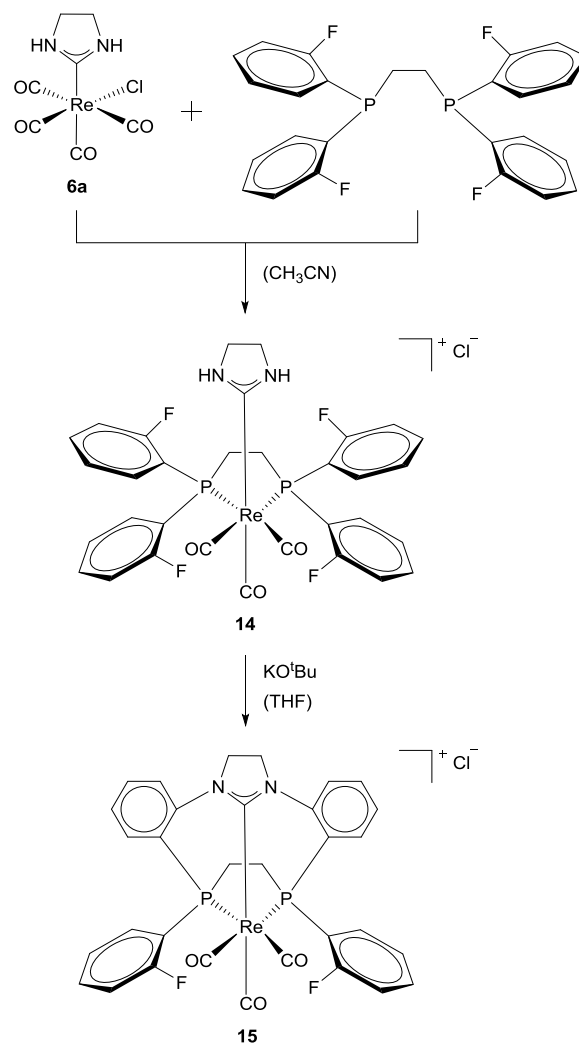
**Schema 3:** Produkte der Reaktion von **6a** mit einem fluorinierten Diphosphin in verschiedenen Lösungsmitteln.<sup>20</sup>

Der luft- und wasserstabile, makrozyklische [11]ane-P<sub>2</sub>C<sup>NHC</sup>Re(I)-Komplex **12** kann auch durch templatkontrollierte Ringbildung über das Intermediat **13** erhalten werden.<sup>20-21</sup> Die Deprotonierung von **10a** mit Hilfe einer externen Base, gefolgt von einem S<sub>N</sub>2<sub>Ar</sub>-artigen Angriff des deprotonierten Stickstoffatoms an die C-F-Bindung des o-Fluorenyl-diphosphines führt zu dem makrozyklischen, polydentaten NHC-Komplex **12**.<sup>20-22</sup>



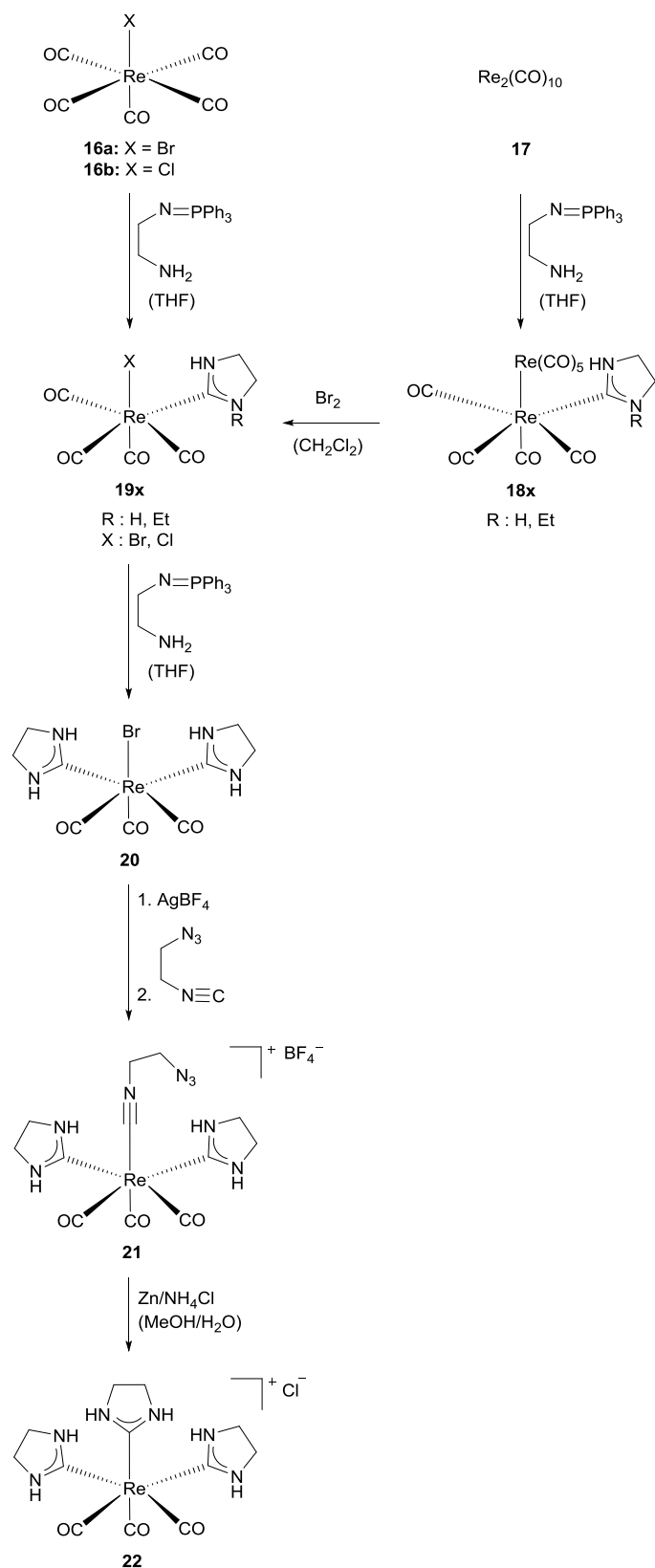
**Schema 4:** Herstellung eines makrozyklischen polydentaten Rhenium(I)-NHC-Komplex (**12**) *via* eines neutralen Intermediats **13**.<sup>20-22</sup>

Im Gegensatz dazu ist bei der Synthese der Rhenium-Makrozyklen **14** und **15** nichts über die Bildung möglicher Intermediate bekannt. Mit derselben Methode der Templatsynthese gelang es der Gruppe von F. E. Hahn auch ethylenverbrückte Diphosphine und NHC-Liganden facial an ein Rhenium(I)-Zentrum zu koordinieren (Schema 5).<sup>23</sup>



**Schema 5:** Synthese von Re(I)-[11]ane-P<sub>2</sub>C<sup>NHC</sup>-Makrozyklen nach F. E. Hahn *et al.*<sup>23</sup>

Eine alternative und vergleichsweise einfache Methode zu Herstellung von Carben-Komplexen mit verschiedenen Metallen ist seit Jahren bekannt.<sup>24</sup> Die Verwendung von funktionalisierten Isocyaniden, welche – neben dieser funktionellen Gruppe – zusätzlich einen nukleophilen (Bau)teil enthalten, führt über eine intramolekulare 1,2-Addition im Allgemeinen zu Imidazolidin-2-ylidenen.<sup>20,25</sup>



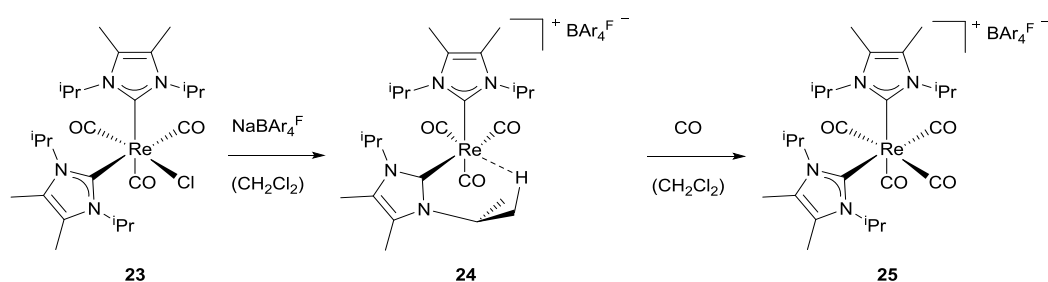
**Schema 6:** Synthese von Rhenium(I)monocarbonyl-Komplexen *via* Zyklisierungsreaktionen.<sup>19-20,22,25-26</sup>

Liu *et al.* zeigen, dass ausgehend von verschiedenen Rheniumvorstufen (**16/17**), die Synthese von NH-beziehungsweise N-ethyl-funktionalisierten Rheniummonocarbonyl-Komplexen (**18x/19x**)

über eine Zyklisierungsreaktion mit Ethylaminophosphinin möglich ist.<sup>15,19</sup> Der Austausch eines weiteren Carbonylliganden am Rhenium(I)-Zentrum durch Reaktion von **19** mit einem weiteren Äquivalent Aminophosphinin ergibt dann Komplex **20**. In diesem stehen zwei starke  $\sigma$ -Donor NHC-Liganden *cis* zueinander und die drei verbleibenden  $\pi$ -Akzeptor Carbonylliganden nehmen eine faciale Anordnung ein.<sup>15</sup> Dieser Komplex (**20**) diente zugleich der Arbeitsgruppe von F. E. Hahn als Vorlage zur Synthese eines kationischen tris-NHC-Re(I)-Komplexes *via* templatkontrollierter Zyklisierung eines  $\beta$ -azido-funktionalisierten Isocyanids. Durch Abspaltung des Bromidliganden mit Hilfe von  $\text{AgBF}_4$  wird eine freie Koordinationsstelle am Rheniumzentrum geschaffen, an welche dann ein 2-Azidoethylisocyanid koordiniert (Komplex **21**). Durch anschließende Reduktion und intramolekulare Zyklisierung wird dann der kationische Komplex **22** gebildet.<sup>26</sup>

### 1.2.1.2 Ungesättigte Mono-NHC-Rhenium(I)-Komplexe

Neutrale Rhenium(I)-NHC-Komplexe, wie beispielsweise die Komplexe **23** und **26**, können problemlos durch Reaktion eines Halogenpentacarbonyl-Präkursors mit entsprechenden NHC-Liganden dargestellt werden. Diese dienen Whittlesey *et al.* als Präkursoren für die Synthese von kationischen, agostisch- und Lösungsmittel stabilisierten 16-Elektronen-Komplexen (**24,28**) *via* Halogenidabstraktion mittels  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$ .

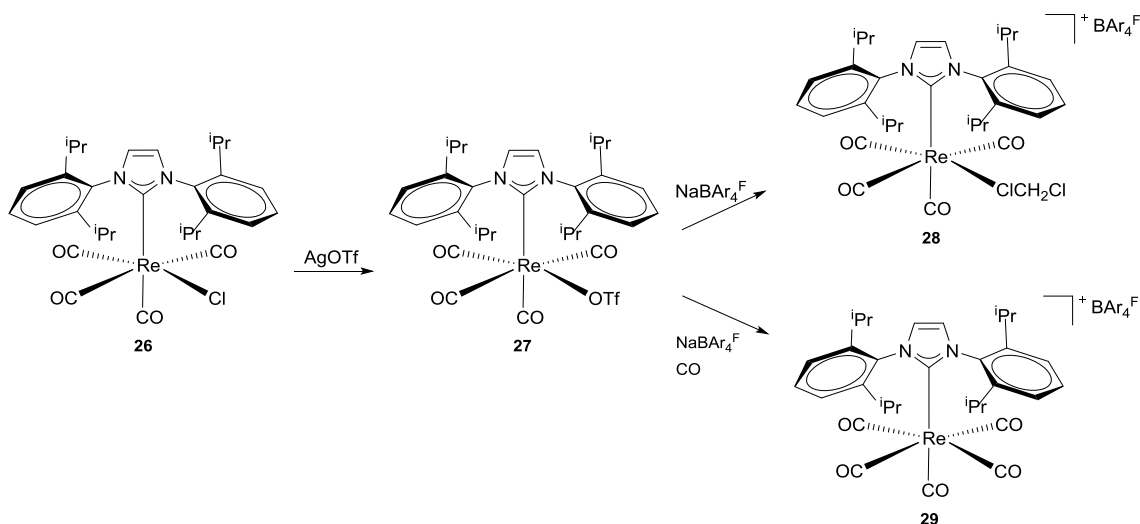


**Schema 7:** Darstellung von Rhenium(I)-Komplexen mit ungesättigte NHC-Liganden.<sup>27</sup>

Jedoch schlugen die Versuche das agostische Produkt **24** zu isolieren fehl. Stattdessen kam es zur Bildung undefinierter Rheniumcarbonylspezies sowie der zusätzlichen Bildung des Tetracarbonyl-Komplexes  $[\text{Re}(\text{IPr}_2\text{Me}_2)_2(\text{CO})_4]\text{BAR}_4^{\text{F}}$  (**25**). Dieser 18 Elektronenkomplex kann selektiv durch die Einleitung von CO-Gas in eine Reaktionsmischung aus **23** und  $\text{NBAR}_4^{\text{F}}$  in guten Ausbeuten (71 %) nach 1 h in der *cis*-Konfiguration (*cis*-**25**) erhalten werden. Im Gegensatz dazu kommt es bei der Zugabe von Acetonitril anstelle von CO-Gas zur Bildung von  $[\text{Re}(\text{IPr}_2\text{Me}_2)_2(\text{MeCN})]\text{BAR}_4^{\text{F}}$ . Dies deutet darauf hin, dass sogar schwach koordinierende

Liganden – in diesem Fall Acetonitril – in der Lage sind, die agostischen Wechselwirkungen in Komplex **24** zu ersetzen.

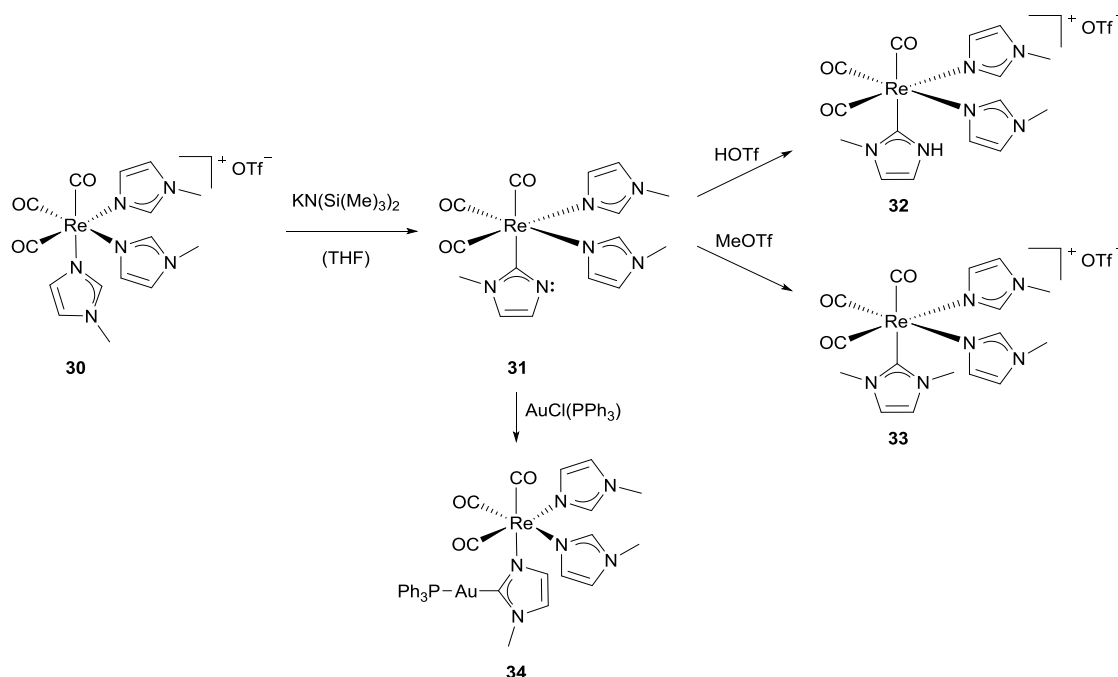
Im Gegensatz zu der eher gering elektrophilen Bis-NHC-Spezies **22**, welche ihre Stabilität einer agostischen Bindung eines der gebundenen NHCs verdankt, wird Komplex **28** durch die Bindung eines schwächer koordinierenden Lösungsmittelmoleküls stabilisiert.



**Schema 8:** Syntheserouten für (kationische) ungesättigte Rhenium(I)monocarbon-Komplexe nach Whittlesey *et al.*<sup>27</sup>

Ausgehend von dem neutralen Rheniumtriflat-Präkursor **27** kann Komplex **24** durch Zugabe des Natriumsalzes des nicht koordinierenden Anions  $\text{BAR}_4\text{F}^-$  in Dichlormethan erhalten werden. Während es an dieser Stelle nach der Abstraktion des Halogenidliganden und anschließender monodentaten Bindung des Lösungsmittelmoleküls kommt, führt auch hier (analog zu Komplex **25**) die Anwesenheit von CO zum carbonylierten Komplex (**29**).<sup>27</sup>

Ein anderer Weg, um Metall-NHC-Komplexe zu erhalten, ist die Umlagerung eines Imidazol- zu einem NHC-Liganden.<sup>28</sup>

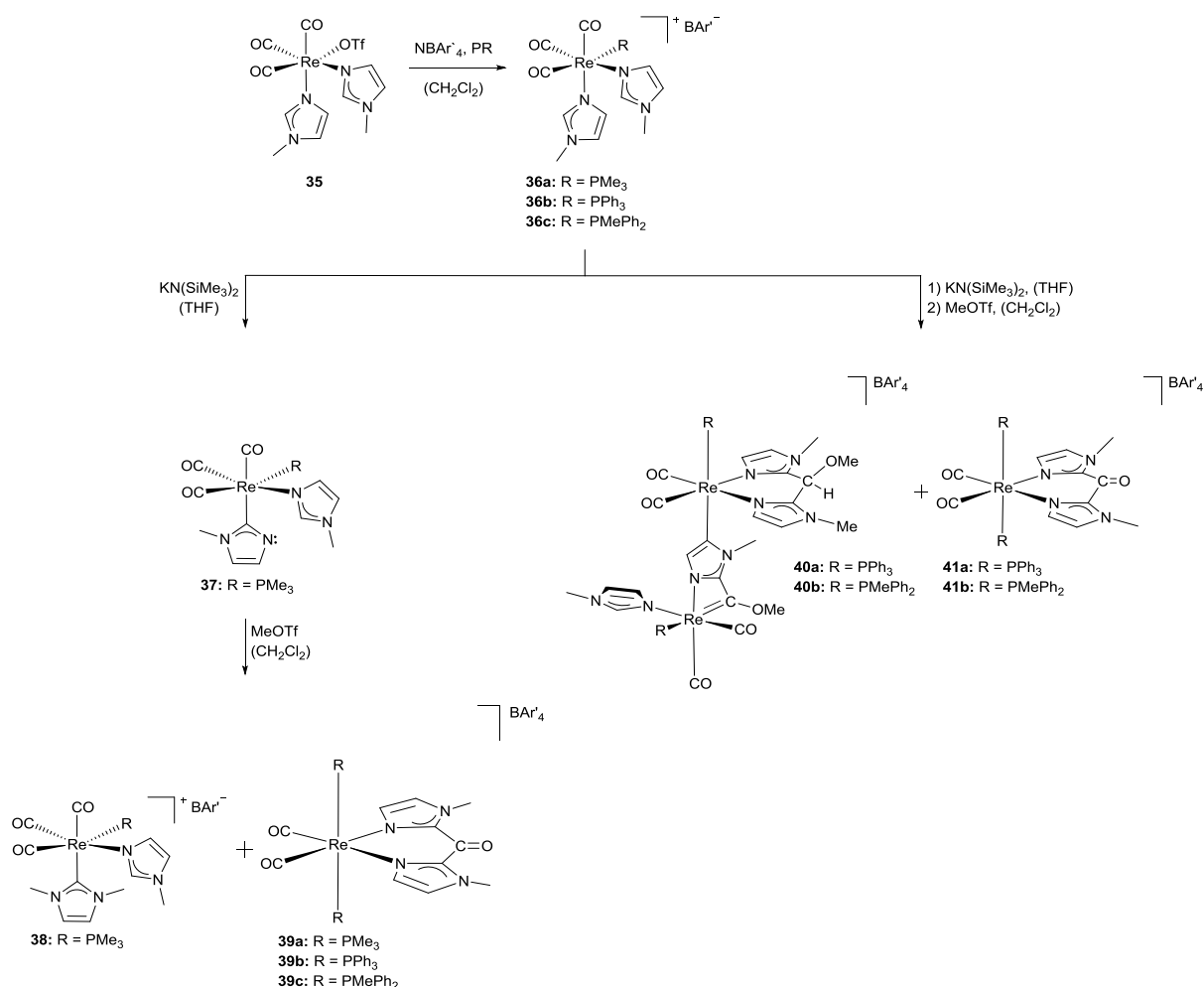


**Schema 9:** Rhenium(I)carbonyl-Komplexe mit N-Alkylimidazolyliganden.<sup>28a-c</sup>

Pérez, Riera, López *et al.* konnten kationische Rhenium(I)carbonyl-Komplexe, welche sowohl NHC als auch Imidazolyliganden tragen, durch eine „Pseudo-Tautomerisierung“ synthetisieren.<sup>28a,28b,29</sup>

Hierbei wurde im ersten Schritt ein sehr stabiler *fac*-Tricarbonyltris(N-methylimidazol)rhenium(I)-Komplex (**30**), bei welchem alle N-Heterozyklen über das nicht substituierte Stickstoffatom koordiniert sind, mit Hilfe einer starken Base an nur einem Imidazolyliganden deprotoniert. Im nächsten Schritt kommt es dann zu einer Umlagerung eines Imidazolyliganden, wobei der Kohlenstoff in C2-Position mit dem koordinierenden Stickstoff die Position tauscht. Die so entstehende neutrale, allerdings nicht isolierbare sowie hochreaktive Spezies **31** kann im Folgenden problemlos durch Elektrophile protoniert beziehungsweise methyliert werden. Während bei Zugabe von Trifluoromethansulfonsäure Komplex **32** entsteht, kann Komplex **33** durch Reaktion mit Methyltrifluoromethansulfonsäure erhalten werden. Weiterhin kann **31** auch zum NHC-Transfer bei einer Reaktion mit AuCl(PPh<sub>3</sub>) verwendet werden (siehe Schema 9: Komplex **34**).



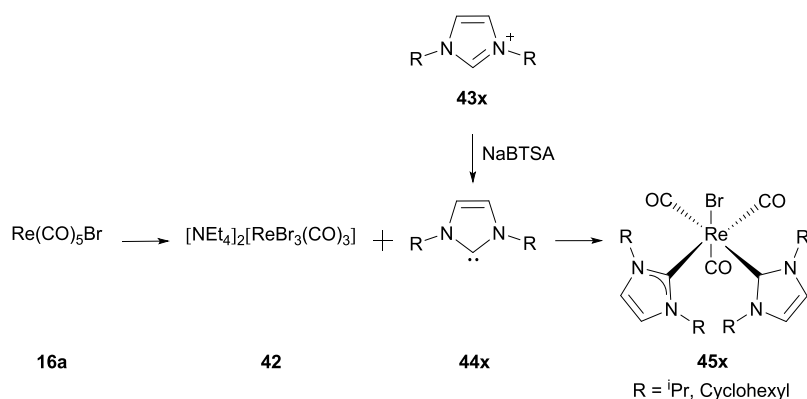


**Schema 10:** Darstellung von verschiedenen Rhenium(I)-NHC-Komplexen unter Einfluss von Nebenliganden am Metallzentrum.<sup>28a,30</sup>

Neben der Natur des Imidazolliganden üben auch die zusätzlich am Metallzentrum koordinierten Liganden einen Einfluss auf die Produktbildung aus.<sup>30</sup> Der Austausch des Triflatliganden in Komplex **35** unter zur Hilfenahme von  $\text{NaBAR}'_4$  ergibt **36a**, welcher durch nachfolgenden Umlagerung eines Imidazolliganden und Deprotonierung den Imidazol-2-yl-Komplex **37** ergibt.<sup>28a,30</sup> Auch hier kann (analog Schema 9) durch eine Methylierung des nicht koordinierten Stickstoffatoms ein kationischer Rhenium-NHC-Komplex (**38**) erhalten werden. Der Einfluss des Substituenten am Phosphanliganden wird deutlich, wenn Komplexe **36b** und **36c**, welche analog zu Komplex **36a** synthetisiert werden können, unter denselben Reaktionsbedingungen wie **36a** umgesetzt werden. Im Fall von  $\text{PMe}_3$  (in Komplex **36a**) wird der kationische Rhenium-NHC-Komplex **38** erhalten, wohingegen Arylphosphanliganden zu zweikernigen  $\text{Re(I)-Re(I)}$ -Komplexen (**40**) mit abnormal gebundenen NHC-Liganden *via* zweifacher Aktivierung des N-Methylimidazols führen.

Bei der Entstehung eines fünfgliedrigen Rings – welcher ein Rheniumatom enthält – und der Methylierung des Sauerstoffatoms des *cis*-Kohlenstoffmonooxidliganden kommt es zur Bildung eines Methoxycarbenliganden. Die Verbrückung und Ausbildung eines abnormalen NHCs ist eine Folge der Deprotonierung des Rückgrats des N-Methylimidazols gefolgt von einer Koordination an ein zweites Rheniumatom. Dies führt zu einer formalen intramolekularen Ligandkupplung, aus welcher eine N,N-bidentate Ligandkoordination an das Rheniumatom 2 resultiert. Dabei kommt es zur Bildung von *cis/trans*-Rheniumkomplexen mit N,N-bidentat chelatisierenden Liganden (**41**) als Nebenprodukten.

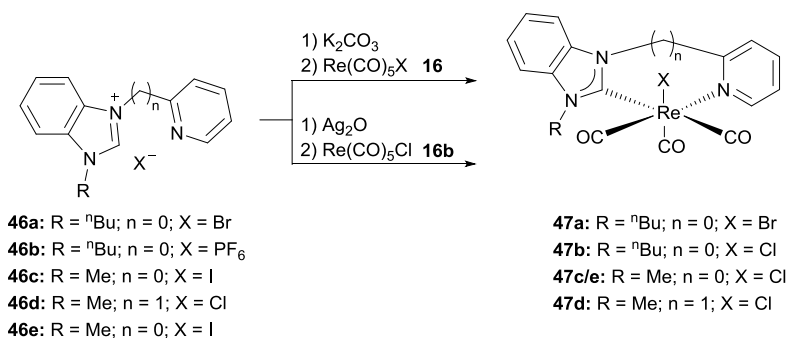
Rhenium(I)biscarben-Komplexe mit zwei nichtverbrückten NHC-Liganden wurden von Herrmann und Kühn *et al.* 2009 durch eine *in situ* Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes mit einer externen Base zugänglich gemacht.<sup>31</sup>



**Schema 11:** Synthese von *fac*-Tricarbonylrhenium(I)biscarben-Komplexen (**45x**) mit zwei nichtverbrückten NHC-Liganden.<sup>31</sup>

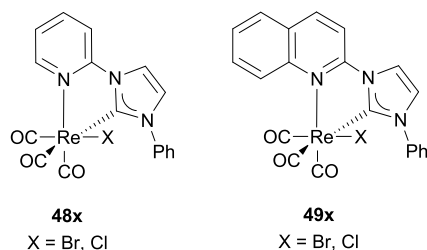
Die Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes (**43x**) erfolgte mittels einer sterisch anspruchsvollen Base NaBTSA *in situ*. Das so entstandene Carben (**44x**) wurde dann mit der Rheniumvorstufe (**42**) bei Raumtemperatur umgesetzt. Auf diesem Weg konnten die luft- und wasserstabilen Komplexe **45x** erhalten werden.<sup>31</sup>

Stagni, Massi und Brown *et al.* konnten lumineszente Rhenium(I)tricarbonyl-Komplexe mit N-pyridyl-substituierten Liganden (**47a,b**) durch Deprotonierung der entsprechenden Imidazoliumsalze (**46a,b**) mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Reaktion mit einem Rheniumpentacarbonyl-Präkursor (**16**) synthetisieren.<sup>13h</sup>



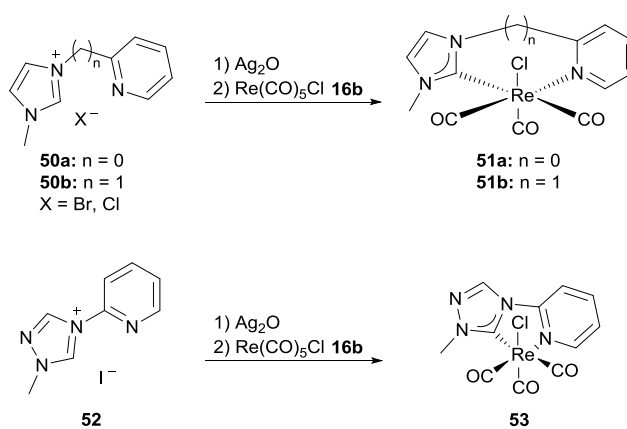
**Schema 12:** Rhenium(I)-Komplexe mit pyridyl-substituierten Benzimidazoliganden.<sup>13h,32</sup>

Aufbauend darauf konnte dieselbe Arbeitsgruppe nicht nur weitere neue intrinsisch lumineszente Rhenium-NHC-Komplexe mittels derselben Route, jedoch unter Verwendung von Triethylamin als externer Base darstellen, sondern auch die photophysikalischen- und photochemischen Eigenschaften der Komplexe (**48x**&**49x**) genauer untersuchen.<sup>33</sup>



**Abbildung 2:** Lumineszente Rhenium(I)-NHC-Komplexe von Brown, Stagni und Massi *et al.*<sup>33</sup>

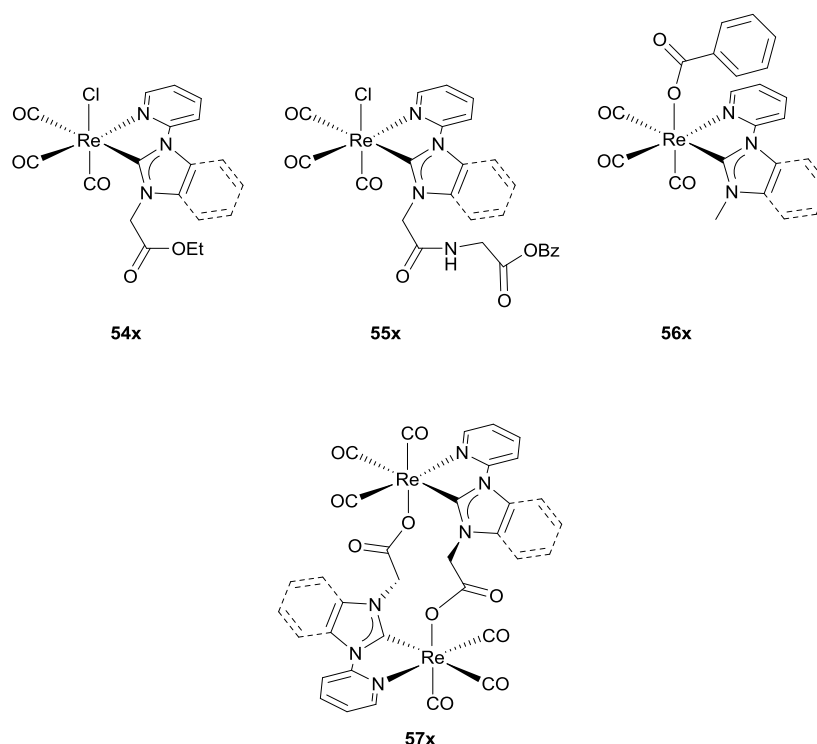
Chen und Zheng *et al.* hingegen wählten die Route der Transmetallierung, um verschiedene pyridyl-substituierte (Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-) Liganden (**46c/d,50,52**) an ein Rheniumzentrum zu koordinieren (siehe Schema 12&13).<sup>32a</sup>



**Schema 13:** Synthese lumineszenter Rhenium(I)tricyarbonyl-NHC-Komplexe (**51,53**) *via* Transmetallierung nach Chen und Zheng *et al.*<sup>32a</sup>

Sowohl die Komplexe **47**, in welchen der NHC-Ligand als  $\pi$ -Akzeptor fungiert, als auch die Komplexe **51** und **53** weisen Emissionsmaxima im grün-blauen Bereich auf. Dies macht sie zu interessanten Alternativen zu substituierten Bipyridin- beziehungsweise Phenanthrolinliganden (siehe Schema 1 Komplexe **2-4**) bei der Synthese von lumineszenten Rhenium(I)-Komplexen zur Anwendung im technischen und medizinischen Bereich.<sup>13h,32a</sup> Ferner sehen Brown, Stagni und Massi *et al.* Komplexe **48x** und **49x** als potenzielle Bausteine für die Synthese von neuen phosphoreszenten Dicarbonylspezies sowie in der Photokatalyse und als photoCORMs (photoaktivierte CO-freisetzende Moleküle) für die Behandlung verschiedener Entzündungserkrankungen.<sup>33-34</sup>

Die von der Arbeitsgruppe von Chen und Zheng<sup>32a</sup> verwendete Syntheseroute des Carben-transfers mittels Silbercarben-Komplexen auf einen Rheniumpentacarbonyl-Präkursor ermöglichte auch Barnard *et al.* die Darstellung verschiedener ein- beziehungsweise zweikerniger Rhenium(I)-NHC-Komplexe.<sup>32b</sup> Im Hinblick auf eine Anwendung von Rhenium-NHC-Komplexen in der diagnostischen Bildgebung durch direkte Biokonjugation testeten sie verschiedene (un)geschützte Carboxy-funktionalisierte Azoliumsalze.

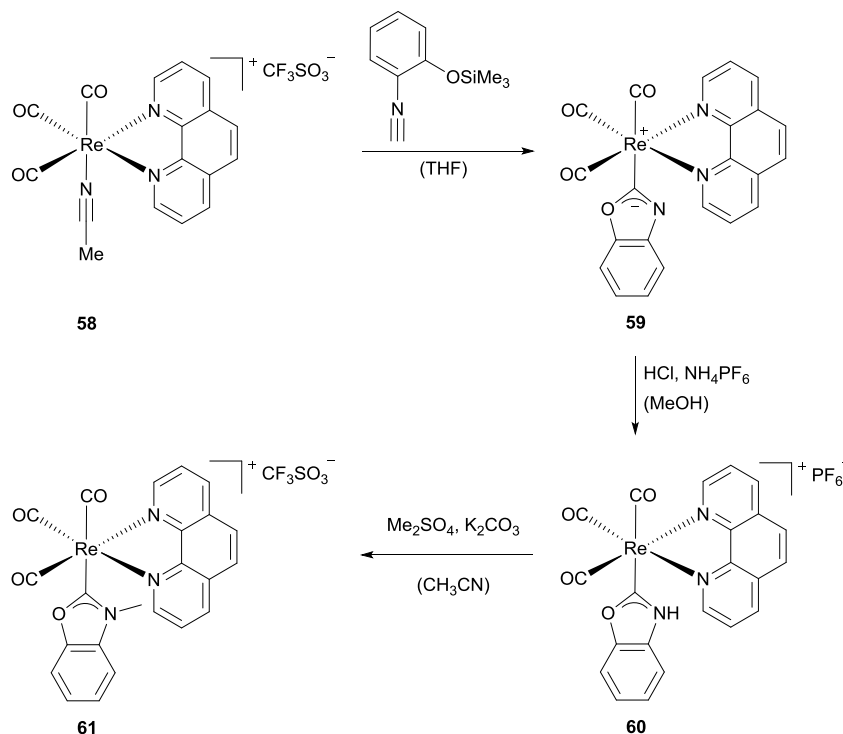


**Abbildung 3:** Pyridyl-substituierte NHC-Rhenium(I)-Komplexe nach Barnard *et al.*<sup>32b</sup>

Die Verwendung von Azoliumsalzen mit Ester-funktionalisierten Substituenten am Stickstoffatom führt ebenso wie die Verwendung einer Benzylschutzgruppe zur Bildung von einkernigen Komplexen (**54x,55x,56x**). Liegt die Carboxygruppe hingegen in „freier Form“ vor, kommt es

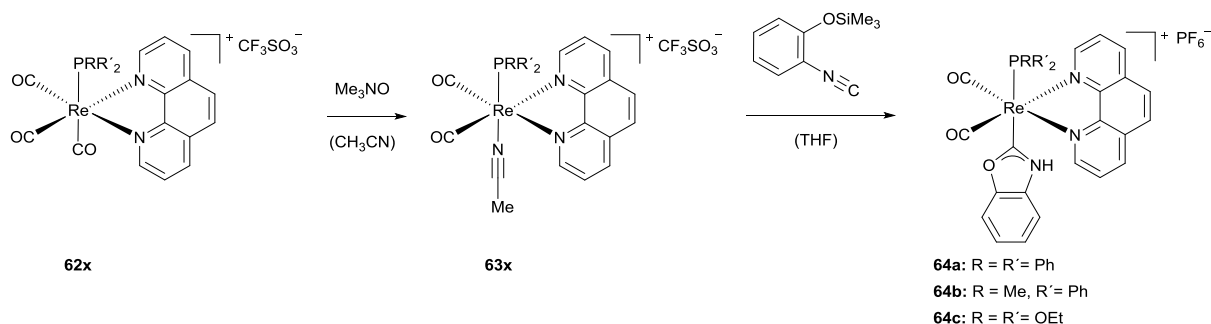
zur Bildung von zweikernigen Komplexen (**57x**). Hierbei wird der Chloroligand von der Carboxygruppe verdrängt beziehungsweise ersetzt und bildet eine Brücke zu dem zweiten Rheniumatom aus. Überdies testeten Sie die Einsatzfähigkeit von Rhenium-NHC-Komplexen in Bezug auf radiopharmazeutische Anwendung. Allerdings stellten sich die hier getesteten Komplexe (**47e,51a,54x,55x**) als nicht geeignet heraus, da aufgrund der Labilität des Chloroliganden dessen Austausch sowohl durch einen Benzoatliganden (Komplex **56x**) wie auch durch ein Lösungsmittelmolekül (hier Acetonitril) erfolgt.

Verschiedene Benzoxazol-2-yliden-substituierte Rhenium(I)phenanthrolin-Komplexe können ausgehend von Rheniumcarbonylkomplexen, welche eine Acetonitrilmolekül als Ligand tragen (**58&63x**), erhalten werden.<sup>13g</sup> Wie bereits früher berichtet, können N, O-Heterogencarbene Komplexe durch intramolekularen Ringschluss – im Falle eines nicht durch eine starke (d → p)- $\pi$  Rückbindung (verursacht durch das Metallzentrums) deaktivierten Isocyanats hergestellt werden.<sup>24,35</sup> Im Gegensatz zu ähnlichen, von F. E. Hahn *et al.* veröffentlichten Rheniumkomplexen,<sup>35a</sup> unterstützen hier die an der Rheniumvorstufe koordinierten CO-Liganden durch ihre starke  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft die Bildung der lumineszenten Komplexe **59,60** sowie **64a-c**.



**Schema 14:** Synthese von lumineszenten  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -phenanthrolin-Komplexen.<sup>13g</sup>

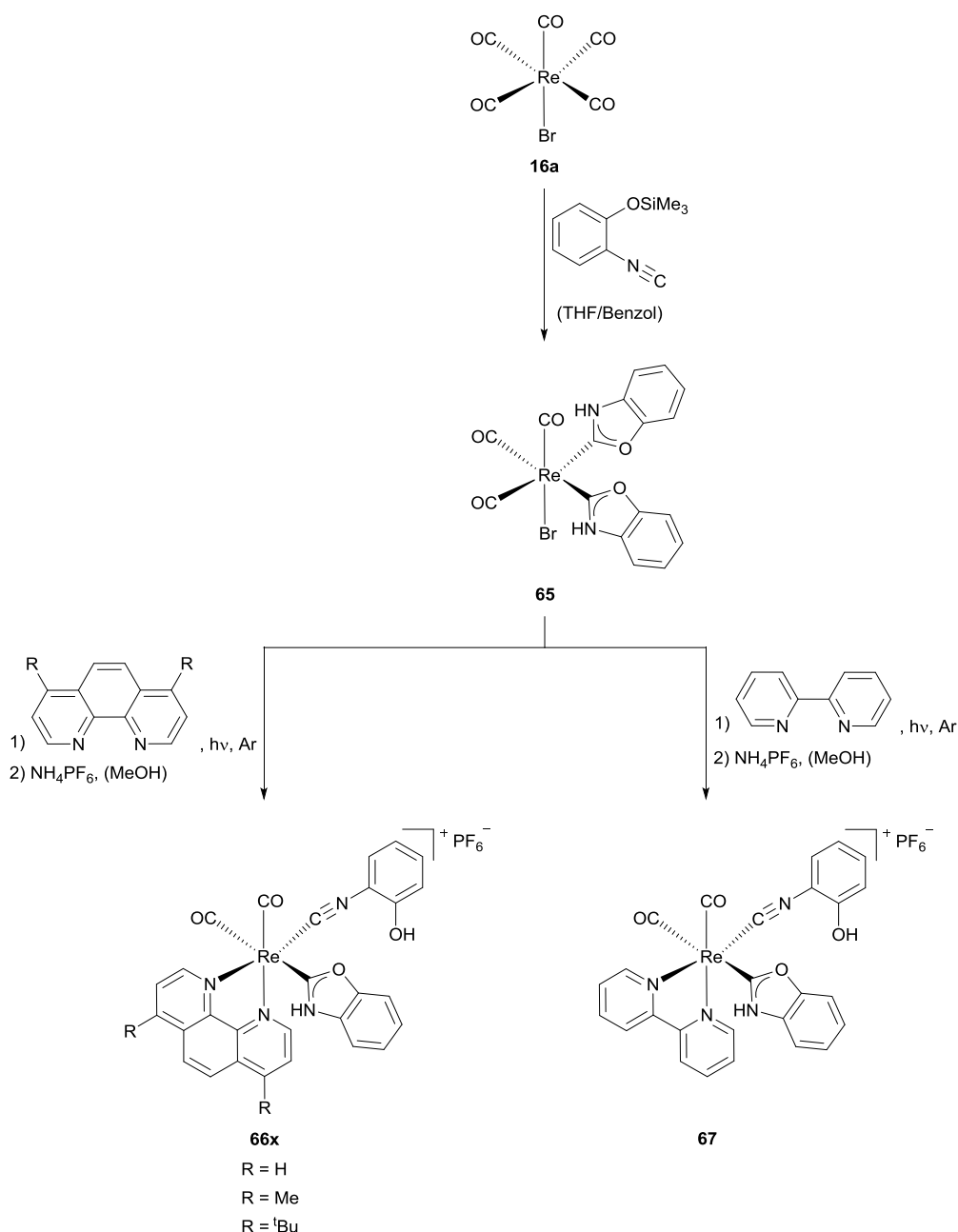
Ausgehend von einem neutralen Komplex (**59**), welcher einen N-deprotonierten Carbenliganden trägt, kann durch Ansäuern gefolgt von einer Metathesereaktion Komplex **60** erhalten werden. Dieser kann als die protonierte Form von **59** angesehen werden und weist – ebenso wie das methylierte Pendant **61** – eine oktaedrische Geometrie mit einer facialen Anordnung der drei Carbonylliganden auf.



**Schema 15:** Darstellung von Benzoxazol-2-yliden-substituierten Rhenium(I)phenanthrolin-Komplexen nach Ko *et al.*<sup>13g</sup>

Komplexe **64**, in welchen die Carbonylliganden in *cis*-Konformation zueinander stehen, können unter ähnlichen Reaktionsbedingungen – ausgehend von Phenanthrolinrhenium-Präkursoren mit verschiedenen substituierten Phosphinliganden (**62x**) – erhalten werden.<sup>13g</sup>

Des Weiteren gelang derselben Arbeitsgruppe im Jahre 2014 die Darstellung von lumineszenten N,S-, N,N,- und N,O-NHC-Rhenium(I)-Komplexen durch Substitution beziehungsweise Koordination eines photoaktiven Liganden.<sup>13c</sup>

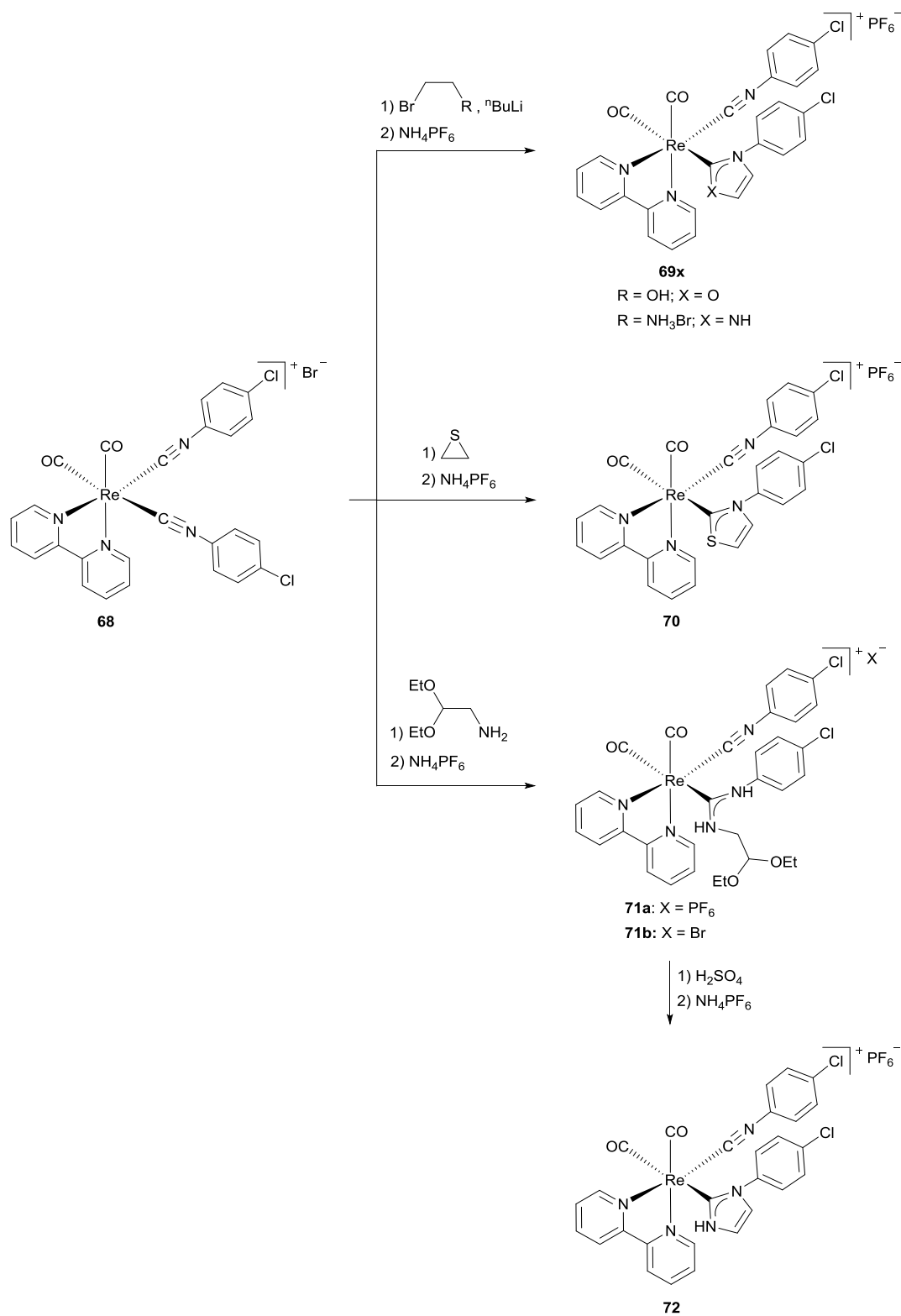


**Schema 16:** Oxazol-Rhenium(I)-Komplexe mit Phenol-substituierten Isocyanaten.<sup>13c,13g</sup>

Ausgehend von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (**16a**) können verschiedene kationische Monocarbenkomplexe (**66x**&**67**) über eine neutrale (N, O)-Rheniumvorstufe (**65**) erhalten werden. Im Gegensatz zu Komplexen **66x**, von welchen keine Kristallstrukturen bekannt sind, zeigt die Röntgenstrukturanalyse von **67** das Vorhandensein zweier unterschiedlicher *cis*-Carbonylliganden. Ein CO-Ligand ist *trans* zu dem Carbenliganden und die andere Carbonylgruppe ebenso wie der Isocyanatligand *trans* zu dem Bipyridinliganden angeordnet.

Die Öffnung eines der NHC-Liganden in **65** und dadurch die Bildung der Isocyanatgruppe wird durch die Substitution des CO- durch den Bipyridinliganden begünstigt, welcher *trans* zu dem

Carbenliganden steht. Dies ist zurückführbar auf eine Schwächung der  $\rho\pi$  (Carben)- $\rho\pi$  (O)-Wechselwirkung resultierend aus der erhöhten  $\pi$  (Rhenium  $\rightarrow$  Carben)-Rückbindung.



**Schema 17:** Synthese von kationischen N,S-, N,N-, und N,O-NHC-Rhenium(I)bipyridin-Komplexen.<sup>13c</sup>



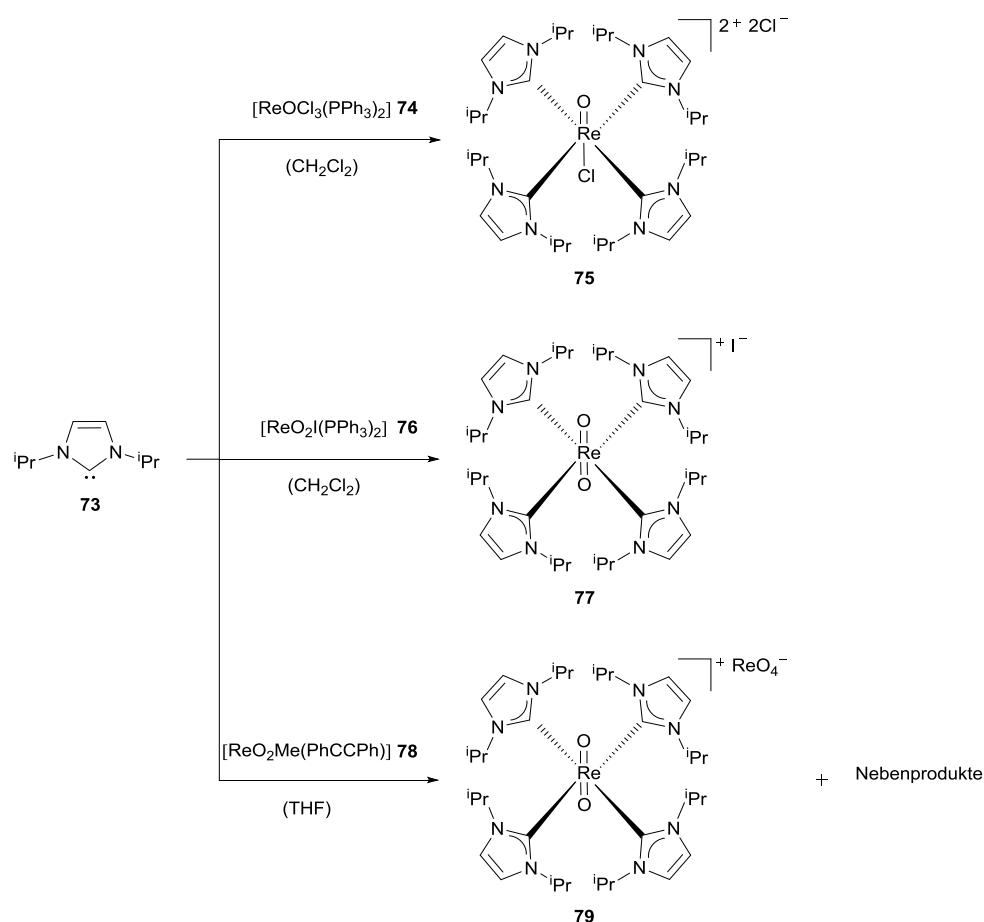
Im Unterschied zu Komplexen **66x** und **67**, welche durch eine Interkonvertierung des N,O-heterozyklischen Carbenes zu einem Isocyanid entstehen, erfolgt die Bildung von **69x** und **70** durch die Umwandlung eines der beiden koordinierten Isocyanid- zu einem Carbenliganden. Die Bildung nur eines Carbenliganden – selbst bei einem großen Überschuss an eingesetzten Nucleophilen – ist auf die unterschiedliche Reaktivität der koordinierten Isocyanatliganden in dem Präkursorkomplex **68** zurückzuführen. Während der Isocyanatligand in *trans*-Position zum CO-Liganden anfälliger für einen nukleophilen Angriff ist, weist das Isocyanid-C-Atom in *trans*-Position zum Bipyridinliganden – wie auch in Komplexen **66x** und **67** – aufgrund der  $\pi$ -Rückbindung vom Metallzentrum eine höhere Elektronendichte auf und ist somit weniger reaktiv und dadurch stabiler. Der verzerrt-oktaedrische Zielkomplex **72** kann ausgehend von **68** über **71b** durch Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden.

Während die ersten Untersuchungen hinsichtlich Lumineszenz von N-heterozyklischen Rhenium(I)-Komplexen bereits im Jahre 1998 von Che *et al.*<sup>14</sup> (siehe 1.2.1.1) durchgeführt wurden, untersuchte die Arbeitsgruppe von Ko als Erste die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften von Rhenium-bipyridin/phenanthrolin-Komplexen mit N,N-, N,S- und N,O-NHC-Liganden.<sup>13c,13g</sup> Das Wissen über den Einfluss der relativ starken  $\pi$ -Akzeptor Fähigkeit von fast jeder Modifikation des beziehungsweise am Liganden (Komplexe **59-61**, **64,66,67,69x-72**) kann für die Entwicklung weiterer lumineszenter NHC-Komplexe für verschiedenste Anwendungen (zum Beispiel photokatalytische CO<sub>2</sub>-Reduktion) durch Verbesserung der Emissionseigenschaften genutzt werden (siehe auch Brown, Stagni, Massi *et al.*<sup>13h</sup> sowie Chen und Zheng *et al.*<sup>32a</sup> in Schema 12/13 und Abbildung 2).<sup>13c,13g</sup>

### ***1.2.1.3 Ungesättigte Mono-NHC-Rhenium(V)-Komplexe***

Im Gegensatz zu Rhenium in der Oxidationsstufe +I, welche überwiegend als Carbonylkomplexe zu finden sind, dominieren im Falle von Re(V) v.a. Oxo-, Nitrido- und Imido-Rhenium-NHC-Komplexe das Feld. Aufgrund der  $\pi$ -Donorstärke dieser Liganden und somit die Fähigkeit Übergangsmetallkomplexe in hohen Oxidationsstufen zu stabilisieren, konnten bis dato verschiedenste Rhenium(V)-Komplexe mit ungesättigten Carbenliganden dargestellt werden.<sup>36</sup>

Den Arbeitsgruppen von B. Royo, C. Romão<sup>36a</sup> und Abram<sup>36b</sup> gelang die Darstellung von verschiedenen Re(V)-oxo-Komplexen mit vier ungesättigten Monocarbenen als Substituenten durch Reaktion von stark Lewis-basischen NHCs mit verschiedenen Rheniumvorstufen.

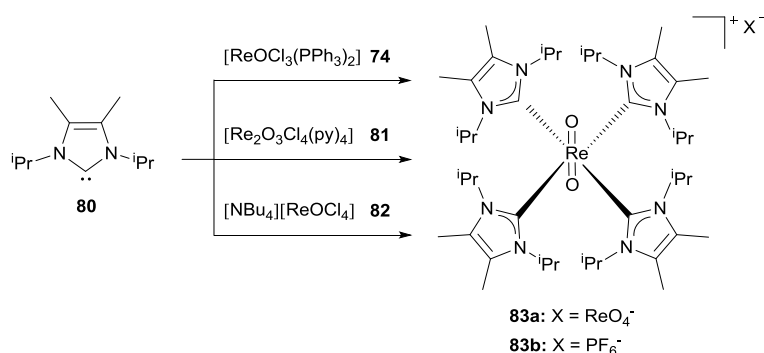


**Schema 18:** Synthese der ersten kationischen Re(V)-NHC-oxo-Komplexe.<sup>36a</sup>

Der di-kationische Monooxokomplex **75**, in welchem die Triphenylphosphan- und zwei der Chloroliganden durch vier Monocarbenliganden ersetzt werden, ist das Reaktionsprodukt aus  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  mit einem Überschuss des freien Carbens **73**.<sup>36a</sup> Der grüne Komplex **75** wird von B. Royo und C. Romão als ein zumindest als Feststoff kurzzeitig luftstabiler Komplex beschrieben, wohingegen derselbe in Lösung feuchtigkeitsempfindlich ist, sodass auch schon geringe Spuren von Wasser zur Bildung der Dioxospezies führen (siehe später).<sup>36a,36b</sup>

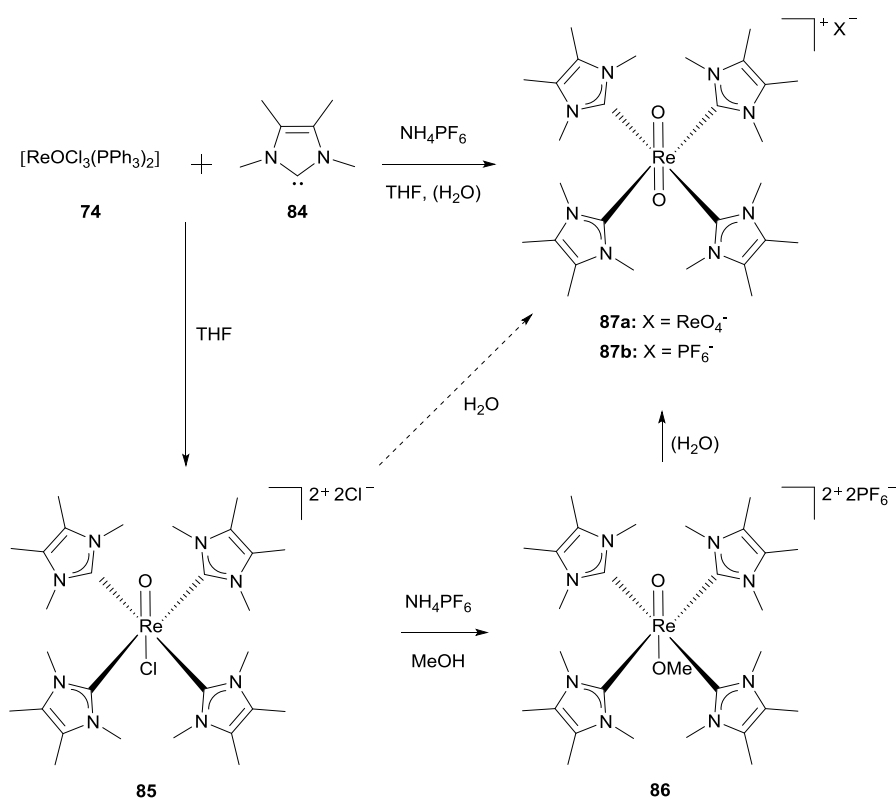
Mit demselben Liganden (**73**) können ausgehend von verschiedenen Metallvorstufen (**76/78**) sowie Reaktionsbedingungen die mono-kationischen Tetrakis(carben)-dioxo-rhenium-Komplexe **77** und **79** erhalten werden. Die Verwendung von  $[\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$  ergibt den braunen Feststoff **77**, wohingegen der Einsatz von  $[\text{ReO}_2\text{Me}(\text{PhCCPh})]$  zu gelben annähernd  $D_4$ -symmetrischen Kristallen (**79**) mit einem THF-Lösungsmittelmolekül sowie Perrhenat als Anion führt. Neben der Bildung des Dioxokomplexes **79**, welche durch das Vorhandensein von Wasser in der Reaktionslösung begründet wird, treten zusätzlich nicht identifizierbare sowie nicht isolierbare Nebenprodukte auf.<sup>36c</sup>

Kationische Dioxo-rhenium(V)-Komplexe mit vier in 4,5-Position Methyl-substituierten Carbenen wurden von Abram *et al.* ausgehend von verschiedenen Rheniumvorstufen (**74/81/82**) publiziert.<sup>36b,36c</sup>



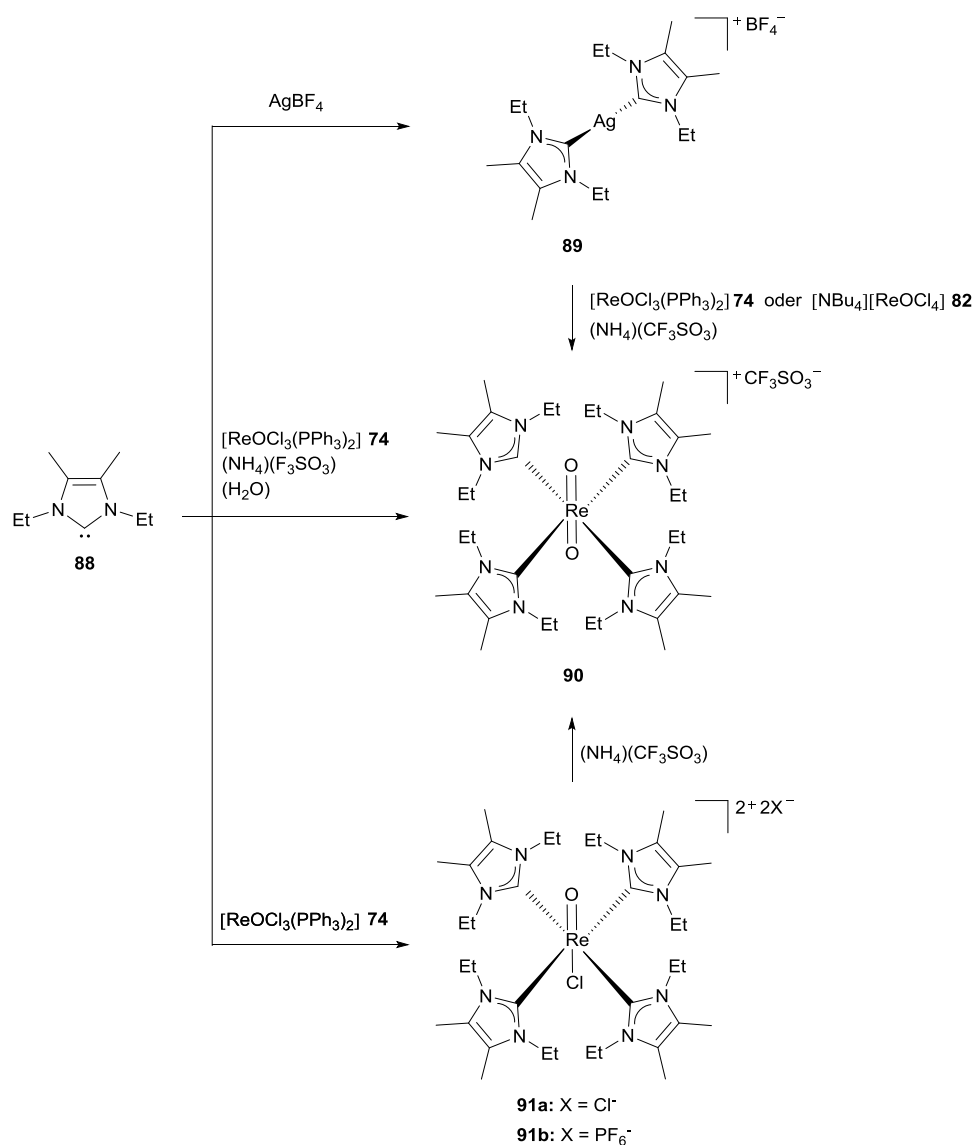
**Schema 19:** Tetrakis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden)rhenium(V)-dioxo-Komplexe.<sup>36b</sup>

Abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen konnten das Hexafluorophosphat- (**83b**) beziehungsweise Perrhenat- (**83a**) Salz des Komplexes isoliert werden. Die Reaktion von [ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit einem Überschuss des freien Carbens **80** an Luft – in Kombination mit Spuren von Wasser im verwendeten Lösungsmittel – führt zu **83a** sowie HL<sup>i</sup>Pr als Nebenprodukt. Dementgegen kann bei Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat der stabile Komplex **83b** erhalten werden.<sup>36b</sup>



**Schema 20:** Tetrakis(1,3-dimethyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden)rhenium(V)-oxo-Komplexe.<sup>36d</sup>

Setzt man die freien Carbene **84/88** an Stelle von **80** ein, können unter denselben Reaktionsbedingungen, welche zur Darstellung von **83** verwendet wurden, die Monooxo-Spezies **85/91** als grüne Feststoffe erhalten werden. Durch Lösen dieser (**85/91**) in Methanol und Zugabe von Hexafluorophosphatsalzen kommt es im Falle von  $L^{Me}$  (**84**) zu einem Austausch des Chloro- durch einen Methoxyliganden (**86**). Im Unterscheid dazu führt  $L^{Et}$  (**88**) zur Ausbildung von Kristallen der Zusammensetzung  $[ReOCl(L^{Et})_4][PF_6] \cdot 2KPF_6$  (**91b**).<sup>36c</sup>



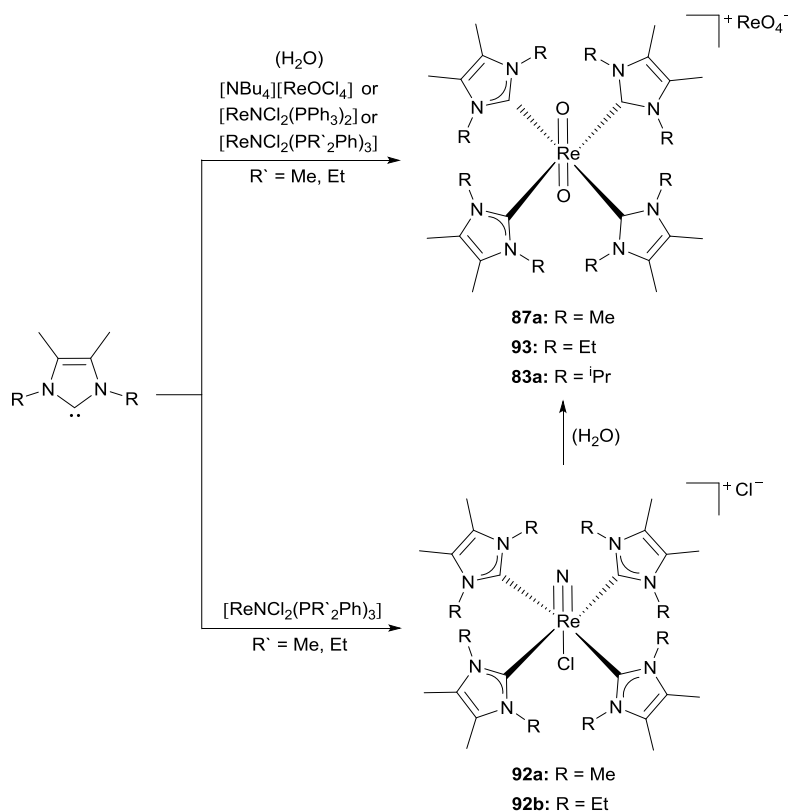
**Schema 21:** Synthese von Re(V)-NHC-Komplexen ausgehend von **88**.<sup>36c,36e</sup>

Im Hinblick auf den potentiellen Einsatz als Radiopharmaka wurde für **88** darüber hinaus der Weg des NHC-Transfers mittels Transmetallierungsagenzien besprochen. Hierbei reagiert Silbertetrafluoroborat mit einem Überschuss des freien Carbens (**80/88**) zu den entsprechenden Silber(I)carben-Komplexen, welche dann aufgrund ihrer labilen Silber-NHC-Bindung als Carbenübertragungsreagenzien fungieren können. Bei Zugabe von entsprechenden Metall-

Präkursoren – wie beispielsweise **74** beziehungsweise **82** – kann so das orange-rote Produkt **90** bei einem Überschuss an Silbercarben **89** sowie Zugabe von  $(\text{NH}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_3)$  erhalten werden.<sup>36e</sup>

Als bevorzugter Koordinationspolyeder tritt sowohl für die Dioxo- (**83/87/90**) ebenso wie für die Komplexe **85/86/89** der Oktaeder auf, wobei die Äquatorialebene von parallel zueinander stehenden NHC-Liganden besetzt wird.<sup>36b,36c,36e</sup> Obwohl der sterische Anspruch der Liganden die „Schaufelrad-ähnliche“ Anordnung der Substituenten am Metall nicht beeinflusst, bestimmt er sowohl die Struktur als auch die Stabilität der Komplexe – abhängig von der Natur des Alkylsubstituenten am Stickstoffatom des NHC-Liganden. Isopropylsubstituierte Imidazolylidenliganden implizieren – im Vergleich zu den Methyl-substituierten Analoga – aufgrund ihrer stärkeren Basizität eine höhere Nucleophilie am Carben-Kohlenstoffatom. Diese hat eine erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum zur Folge, welche von einem Dioxokern (**83/87/89**) besser stabilisiert werden kann.<sup>36c,37</sup>

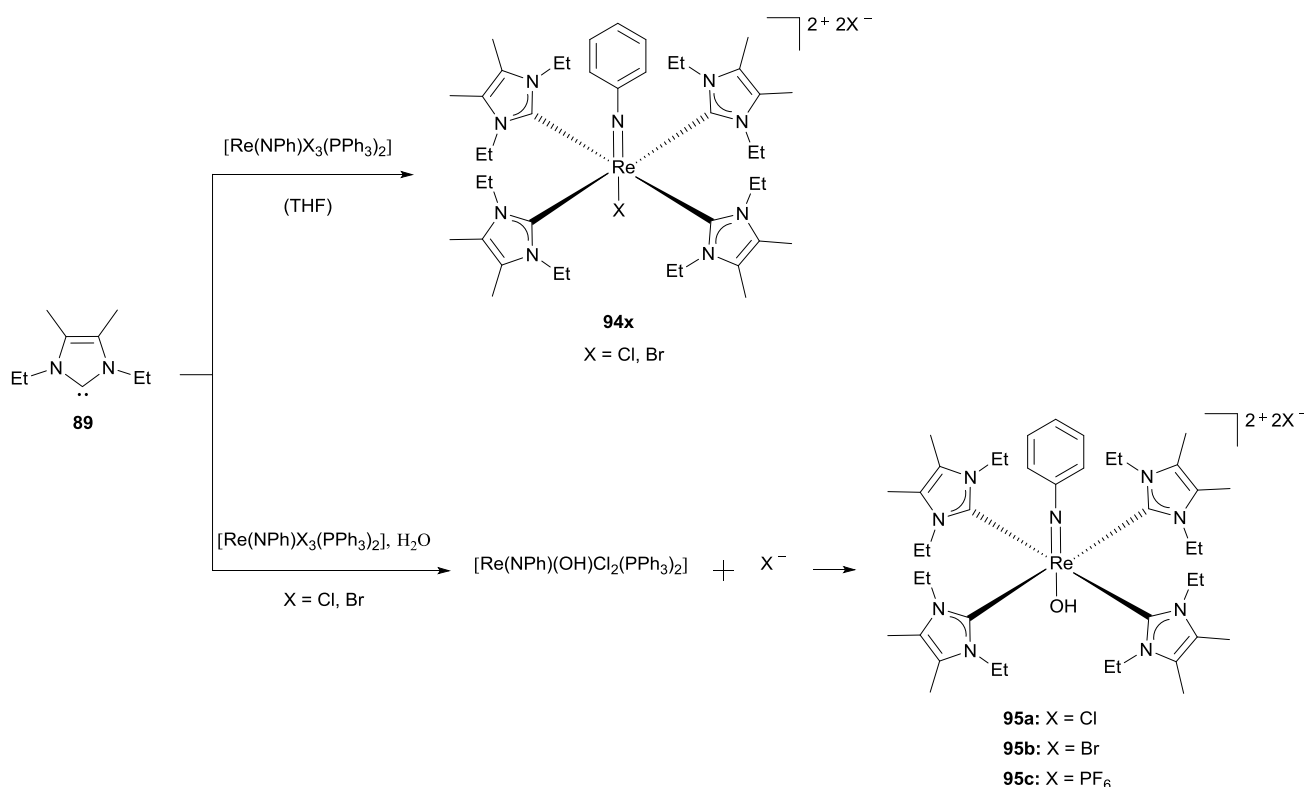
Des Weiteren wurden Nitridorhenium(V)- sowie Phenylimidorhenium(V)-Komplexe mit Methyl- (**84**) sowie Ethyl- (**88**) substituierten Liganden von derselben Arbeitsgruppe publiziert.<sup>36d,36f</sup>



**Schema 22:** Herstellung von kationischen Re(V)nitrido- beziehungsweise -oxo-Komplexen abhängig von den Reaktionsbedingungen.<sup>36f</sup>

Unter Verwendung von  $[\text{ReNCl}_2(\text{PR}'_2\text{Ph})_3]$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$ ) und einem Überschuss des entsprechenden freien Carbens (**84/88**) konnten die stabilen Feststoffe **92a,b** in trockenem Lösungsmittel erhalten werden. Der analoge Isopropyl-Komplex konnte allerdings bis dato nicht synthetisiert werden. Aufgrund des unterschiedlichen sterischen Anspruchs der NHC-Liganden – bedingt durch die Alkylseitenketten an den Stickstoffatomen – kommt es bei  $[\text{ReNCl}(\mathbf{84})_4]$  bevorzugt zur Hydrolyse durch Feuchtigkeit, wohingegen  $[\text{ReO}_2(\mathbf{88})_4][\text{ReO}_4]$  (**93**) in heißen Methanol erhalten werden kann.<sup>36f</sup>

Verglichen mit den „hydrolyseanfälligen“ Nitridocarbenkomplexen (**92a,b**), führt die Verwendung des formal di-anionischen Liganden „ $\text{PhN}^{2-}$ “, welcher isoelektronisch zu dem Oxoliganden ist und somit Rhenium in höheren Oxidationsstufen stabilisieren kann, zu dem „hydrolysestabilen“ Phenylimidorhenium(V)carben-Komplex **94x**.<sup>36d</sup>



**Schema 23:** Phenylimidorhenium(V)carben-Komplexe nach Abram *et al.*<sup>36d</sup>

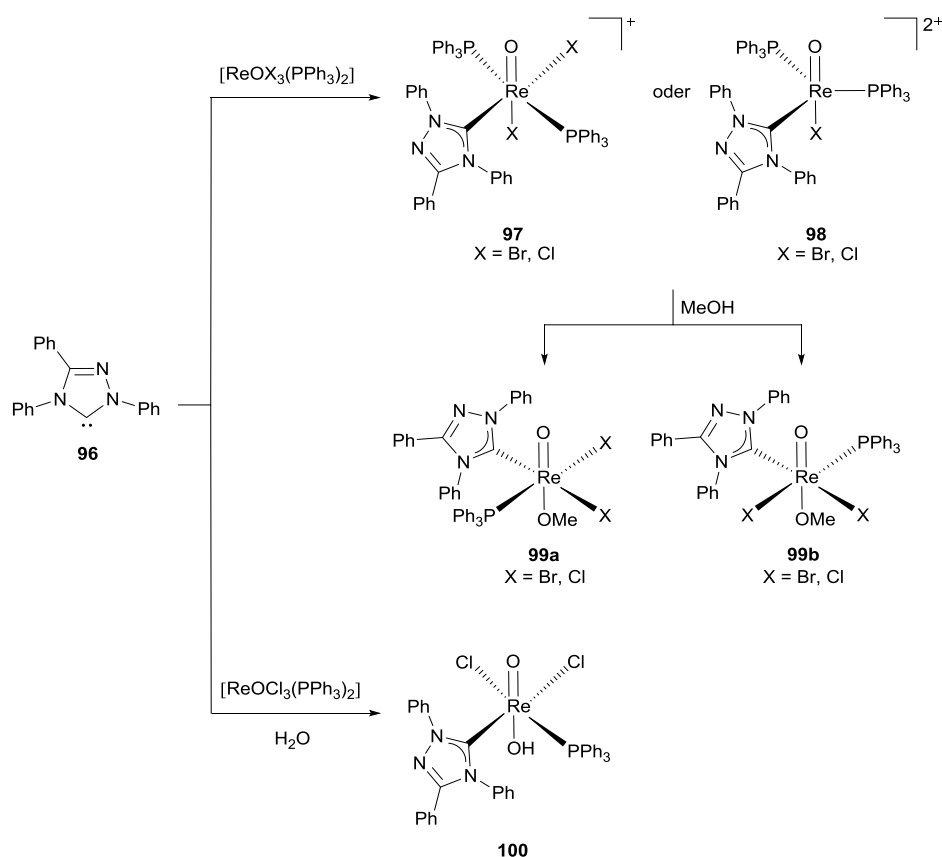
Entsprechend dem analogen Nitridokomplex **92b**, kann der Phenylimidoligand die Elektronendichte des  $\sigma$ -Donor-Carbenliganden am Metallzentrum durch Ausbildung eines konjugierten  $\pi$ -Systems kompensieren.

Auch hier führt die Verwendung von trockenem Lösungsmittel zu  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{X}(\mathbf{89})_4]^{2+}$  (**94x**; X: Br, Cl), wohingegen Spuren von Wasser in der Reaktionslösung zur Bildung der Hydroxylderivate (**95**) führen. Das während der Reaktion entstehende unerwünschte

Carbensalz kann durch Umkristallisation in Methanol abgetrennt werden. Dadurch werden violette Kristalle von **95c** erhalten. Die Koordination eines Hydroxyl- an Stelle eines Methoxy-liganden ist durch die sterische Abschirmung des NHC-Liganden, welcher nur geringen freien Platz in *trans*-Position zum Imidoliganden übrig lässt, erklärbar und schon früher bei dem Rheniumoxo-Komplex **86** beobachtet worden.<sup>36c,36d</sup> Die Tatsache, dass bis heute nur Phenylimidorhenium-Komplexe mit dem Carben **89** synthetisiert werden konnten, wohingegen die Verwendung von **80/84** zu Dioxo-Komplexen führt, kann durch die entsprechende Abschirmung des Ethyl-substituierten Carbens aufgrund des passenden sterischen Anspruchs erklärt werden.<sup>36d</sup>

Darüber hinaus gelang derselben Arbeitsgruppe die Darstellung von Rhenium(V)oxo- sowie -nitrido-Komplexen unter Verwendung von Ender's Carben (**96**).<sup>36g-j</sup>

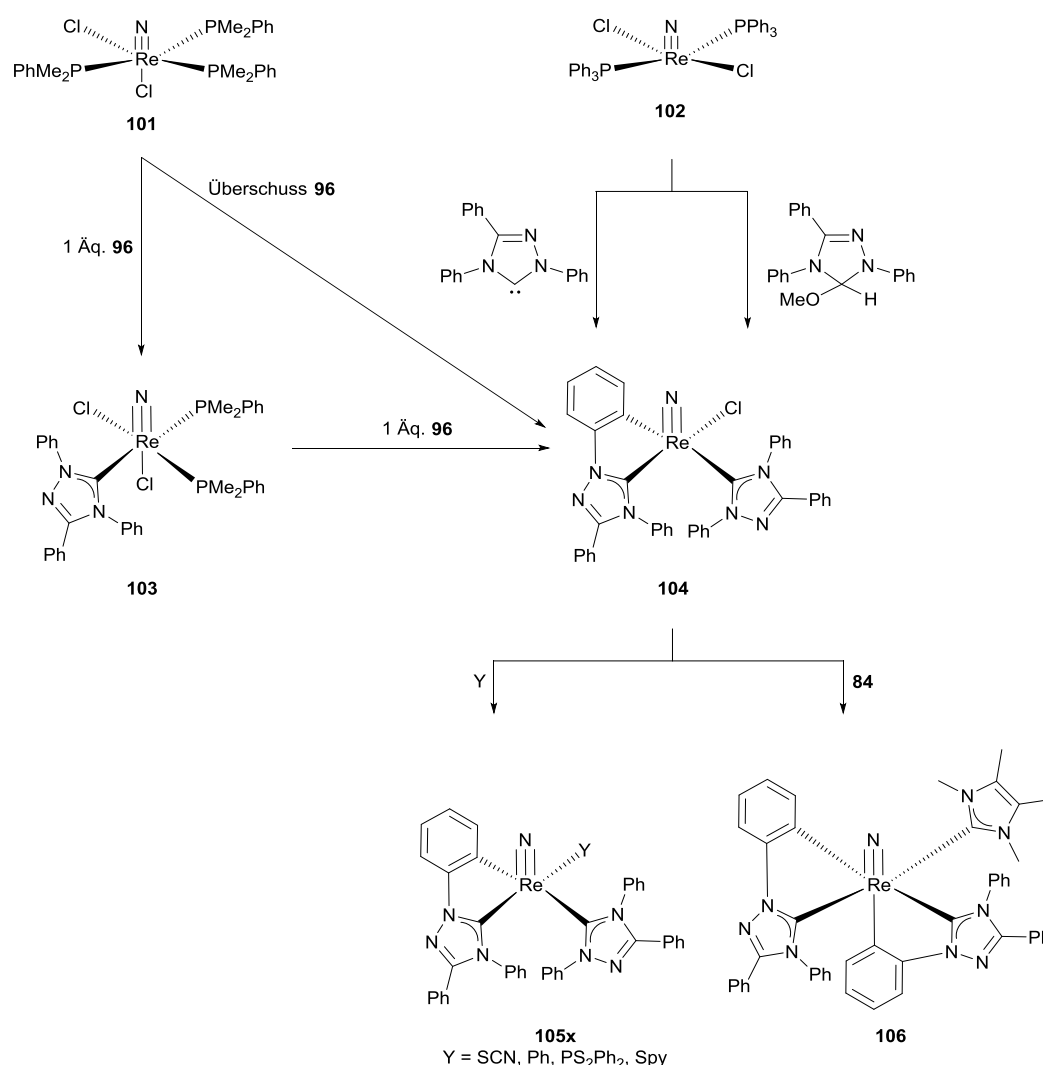
Die Methoxy-substituierten Komplexe (**99a,b**) können durch Reaktion von  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (X: Br, Cl) mit Carben **96** unter Ausschluss von Feuchtigkeit über die nicht isolierbaren Intermediate **97&98** und nachfolgender Zugabe von Methanol an Luft synthetisiert werden. Wird jedoch auf den Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit verzichtet, kommt es hier zur Bildung des Hydroxylkomplexes (**100**) (siehe Schema 24).<sup>36h</sup>



**Schema 24:** Synthese verschiedener Oxorhenium(V)-Komplexe mit 1,3,4,-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden-Liganden.<sup>36h</sup>

Bemerkenswert ist hierbei, dass es bei der Umsetzung von  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ( $X : \text{Br}, \text{Cl}$ ) – selbst bei Einsatz eines Überschusses an **96** – zur Bildung von nur einfach NHC-substituierten Komplexen kommt. Dieses Verhalten ist laut Abram *et al.* auf die geringere Nukleophilie und somit einer marginal besseren  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft von **96**, verglichen mit **80/84/88** zurückzuführen.<sup>36h</sup>

Demgegenüber können unter Verwendung desselben Liganden ausgehend von verschiedenen Rheniumnitridovorstufen (**101&102**) Komplexe mit mehr als einem Carbensubstituenten erhalten werden.<sup>36g,36i,36j</sup>



**Schema 25:** Syntheschema zur Herstellung von Nitridorhenium(V)-Komplexen mit 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden-Liganden nach Abram *et al.*<sup>36f,36g,36i,36j</sup>

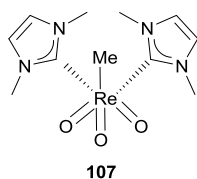
Die Reaktion der Rheniumvorstufe **101** mit einem Äquivalent des freien Carbens **96** ergibt den Rheniumnitrido-Komplex **103**, welcher einen Triazol- und zwei substituierte Phosphanliganden trägt. Ausgehend von demselben Rhenium-Präkursor (**101**) mit einem Überschuss an **96**



beziehungsweise die Zugabe eines weiteren Äquivalents **96** zu Komplex **103** führt via C-H-Aktivierung einer Phenylgruppe am Triazolyliganden zur Bildung des fünffach koordinierten Komplexes **104**. Durch nachfolgende Halogenidabstraktion können die Komplexe **105** mit verschiedenen Substituenten erhalten werden, wohingegen durch Reaktion mit dem stark nukleophilen Carben **84** der ersten Re(V)-NHC-Komplex (**106**), welcher sowohl einen 1,2,4-Triazolyliden- als auch einen Imidazolyliden-Liganden trägt, synthetisiert werden konnte.<sup>36f,36g,36i,36j</sup>

#### 1.2.1.4 Mono-NHC-Rhenium(VI/VII)-Komplexe

Hochvalente Rhenium-NHC-Komplexe wurden u.a. 1994 von Herrmann *et al.* synthetisiert.<sup>38</sup> Der durch die Umsetzung von Methyltrioxorhenium mit einem freien Carben erhaltene sechsfach koordinierte Komplex **107** ist ein Carben-Derivat des Methyltrioxorheniums, in welchem Rhenium in der Oxidationsstufe +VII vorliegt. Allerdings sind keine Kristallstrukturen des sowohl thermisch als auch gegenüber Luft und Feuchtigkeit empfindlichen Komplexes bekannt.<sup>38b</sup>



**Abbildung 4:** Rhenium(VII)-NHC-Komplex von Herrmann *et al.*<sup>38b</sup>

Des Weiteren berichtete dieselbe Arbeitsgruppe von der Existenz eines Re(VI)-NHC-Komplexes, welcher durch Reaktion von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit einem 1,3-Dimethylimidazol-2-ylidenliganden erhalten werden konnte. Der unlösliche violette Komplex ist zwar nicht strukturell charakterisiert, allerdings konnte durch Cyclovoltammetrie das Vorhandensein einer Rhenium(VI)-Spezies belegt werden.<sup>38b</sup>

## 1.2.2 Bis-NHC-Rhenium-Komplexe

### 1.2.2.1 Bis-NHC-Rhenium(I)-Komplexe

Rhenium(I)-NHC-Komplexe wurden von Herrmann *et al.* 1992 durch *in situ* Deprotonierung eines Bisimidazoliumsalzes mit einer internen Base zugänglich gemacht.<sup>39</sup>

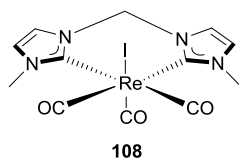
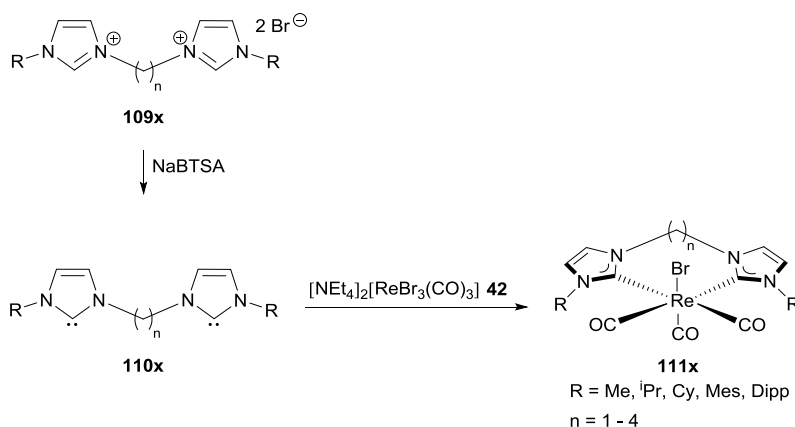


Abbildung 5: Erster Rhenium(I)-Biscarben-Komplex.<sup>39</sup>

Der durch die Deprotonierung des entsprechenden Bisimidazoliumsalzes mittels der basischen Methoxyliganden der Metallvorstufe  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_3]$  synthetisierte Tricarbonyliodo(1,1'-dimethyl-3,3'-methylendiimidazolin-2,2'-diyliden)rhenium(I)-Komplex (**108**) ist ein neutraler oktaedrischer Komplex, von welchem sowohl eine *endo*- als auch eine *exo*-Form existiert, welche durch Umklappen des Chelatrings ineinander überführbar sind.<sup>39</sup>

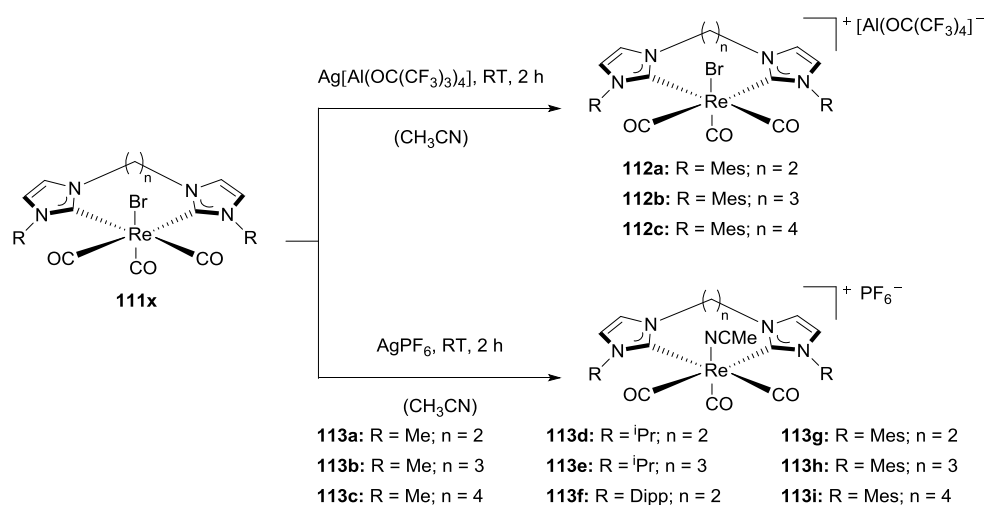
Aufbauend darauf gelang auch die Synthese verschiedener neutraler sowie kationischer Rhenium(I)carbonylkomplexe mit ungesättigten, chelatisierenden NHCs.<sup>31,40</sup>



Schema 26: Synthese von Re(I)-NHC-Komplexen durch *in situ* Deprotonierung eines Bisimidazoliumsalzes mittels einer externen Base.<sup>31,40a,40b</sup>

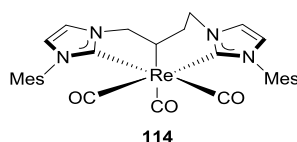
Wie bereits für Komplexe **45x** können auch diese neutralen *fac*-Bromotricarbonyl(NHC)Re(I)-Komplexe (**111x**) durch Umsetzung von  $[\text{NEt}_4][\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$  mit den freien Carbenen **110x**, welche ausgehend von den N-substituierten Imidazolen (**109x**) durch Deprotonierung mit NaBTSA dargestellt werden können, in guten Ausbeuten erhalten werden.<sup>31,40a,40b,41</sup> Die stabilen Komplexe (**111x**) können dann als Präkursoren für die Darstellung von

Rhenium(I)bis-NHC-Komplexen mit schwach koordinierenden Anionen (**112&113**) verwendet werden.<sup>40c</sup>



**Schema 27:** Kationische Re(I)(CO)<sub>3</sub>bis(NHC)-Komplexe mit schwach koordinierenden Anionen nach Herrmann *et al.*<sup>40c</sup>

Interessanterweise beeinflussen weder die Variation der Brückenlänge oder der Substituenten an den Stickstoffatomen noch die Variation der schwach koordinierenden Anionen (WCA) die beobachteten IR-Banden noch die Ausbeuten der Synthese. Der sterische Anspruch des Acetonitrilliganden beeinflusst die Position des sperrigen Mesitylenliganden unabhängig von der Brückenlänge zwischen den Imidazolen in Komplexen **113h** und **113i**. Die zunehmende Brückenlänge hingegen ist für den größeren Torsionswinkel zwischen den beiden Imidazolringen verantwortlich, wobei im Falle eines großen WCAs (**112a**) nur ein geringfügiger Unterscheid der Bindungslängen – verglichen mit den neutralen Analoga auftritt. Der verzerrt oktaedrische Koordinationspolyeder konnte für **113a,b,h** sowie **113i** durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden. Versuche die Komplexe **113c-f** und **112b** zu kristallisieren schlugen fehl, wohingegen die Kristallisation von **112c** zum ersten Re(I)-NHC-CCC-Pinzerkomplex (**114**) führte.<sup>40c</sup>

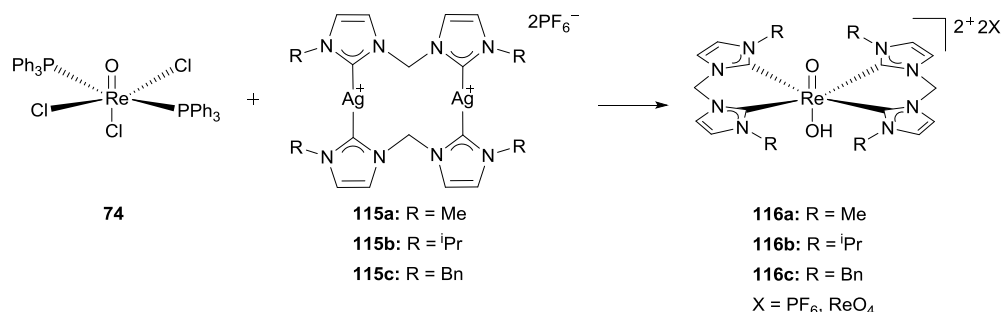


**Abbildung 6:** Erster Re(I)-NHC-CCC-Pinzerkomplex.<sup>40c</sup>

Des Weiteren wurde die Stabilität dieser Re(I)-NHC-Komplexe im Hinblick auf deren Anwendbarkeit als Katalysatoren beziehungsweise in der pharmazeutischen Industrie mittels temperaturabhängiger NMR-Experimente getestet. **113h** zeigte selbst bei erhöhter Temperatur eine Stabilität von mehreren Minuten und durch Austausch des labilen Acetonitrils- durch ein DMSO-Molekül wäre eine Anwendung als homogener Übergangsmetallkatalysator für zum Beispiel Hydroaminierungsreaktionen möglich. Auch wenn sich Anstrengungen diesbezüglich bisher als nicht erfolgreich herausstellten<sup>42</sup>, könnten durch Modifikationen der Komplexe effiziente Katalysatoren synthetisiert werden. Eine Möglichkeit hierfür wäre der Austausch eines stark bindenden NHCs in Kombination mit dem WCA-Liganden durch Pyridin-substituenten – ähnlich denen der von Stagni, Massi, Brown *et al.*<sup>13h</sup> und Z. Yang *et al.*<sup>43</sup> publizierten Re(I)carbonylkomplexe.

### 1.2.2.2 Bis-NHC-Rhenium(V)-Komplexe

Hor *et al.* veröffentlichten 2013 die ersten Re(I)-Komplexe, in welchem der *trans*-Oxo-hydroxo-Kern durch zwei chelatisierende N-heterozyklische Dicarbenliganden stabilisiert ist.<sup>36k</sup>



**Schema 28:** Herstellung von Re(V)oxo-hydroxo-biscarben-Komplexen nach Hor *et al.*<sup>36k</sup>

Die luft- und feuchtigkeitsstabilen Komplexe **116** können über zweikernige Silberbiscarben-Komplexe (**115**)<sup>44</sup> mit ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als Metallvorstufe erhalten werden. Alle drei kationischen, einkernigen Komplexe (**116**) weisen eine pseudo-oktaedrische Symmetrie mit zwei NHC-Liganden orthogonal zur *trans*-Oxo-hydroxo-Achse auf. Das asymmetrische Bauteil ([ReO(OH)(L<sup>R</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>) beinhaltet in allen Fällen zwei ungeordnete Anionen in den Verhältnissen von PF<sub>6</sub><sup>-</sup>:ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> = 0.7:0.3 (**116a**); 0.74:0.26 und 0.66:0.34 (**116b**); 0.65:0.35 (**116c**). Die Anwesenheit eines Oxo-hydroxo-Kerns wird aus folgenden Gründen von Hor *et al.* als höchstwahrscheinlich angesehen.<sup>36k</sup> Einerseits liegen die beobachteten Bindungslängen der Rhenium-oxo-Bindungen nicht in dem typischen Bereich literaturbekannter stabiler

[O=Re=O]<sup>2+</sup> Rhenium-dioxo-Kerne mit monodentaten NHC-Liganden,<sup>36a-c</sup> zum anderen wird das Vorhandensein einer Dihydroxy-Rheniumachse aufgrund der Inkongruenz bezüglich Ladungsneutralität und der geringeren Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Trikatons ausgeschlossen.<sup>36k</sup>

Bei dieser Anzahl an literaturbekannten Rheniumcarben-Komplexen wird ersichtlich, dass es sich hier um ein Gebiet der metallorganischen Chemie handelt, welches in Bezug auf Anwendbarkeit dieser Substanzklasse in Katalyse sowie Pharmazie noch weiterer Forschung bedarf. Neben der Entwicklung neuer, schnellerer und unter mildereren Bedingungen durchführbarer Synthesewege ist es für die Zukunft unabdingbar, stabilere Chelatoren für Rhenium zu entwickeln, welche aufgrund ihrer Struktur, Modifikationen durch Einbringung von funktionellen Gruppen an möglichst verschiedenen Positionen erlauben.

Teile dieses Kapitels wurden publiziert als:

- „*Cationic rhenium complexes ligated with N-heterocyclic carbenes - an overview*“  
Claudia Hille, F. E. Kühn, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 15-31.

### 1.3 Aufgabenstellung

Diese Arbeit macht sich zum Ziel, neue Ligandarchitekturen auf Basis von N-heterozyklischen Carbenen zu entwickeln und an das Metall zu koordinieren, welche Rhenium in den Oxidationsstufen (+I sowie +V) in wässrigen Milieu stabilisieren. Des Weiteren sollen literaturbekannte Rhenium-NHC-Komplexe auf ihre Stabilität an Luft – beziehungsweise in wässrigem Milieu getestet werden, um sie bezüglich ihrer Eigenschaften für die radiopharmazeutische Anwendbarkeit zu prüfen.

Re(I):

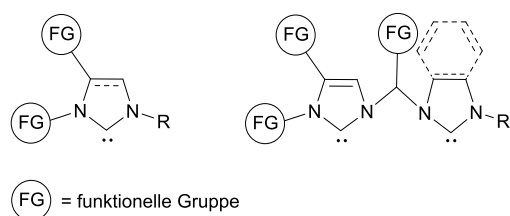
Die *fac*-[Re<sup>I</sup>(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>- Baugruppe, in welcher Rhenium in der Elektronenkonfiguration d<sup>6</sup> vorliegt und somit ein weiches elektronenreiches Metallzentrum darstellt, wird durch die drei im Normalfall festgebundenen starken  $\pi$ -Akzeptor-Carbonylliganden stabilisiert.<sup>45</sup> Die drei weiteren freien Koordinationsstellen können durch Halogenidliganden, koordinierende Lösungsmittelmoleküle beziehungsweise durch verschiedene Ligandsysteme besetzt werden. Damit bilden sie meist chemisch inerte oktaedrische 18-Elektronen-Komplexe mit einer geschlossenschaligen Struktur aus, welche dieses Schlüsselement u.a. gegenüber Reoxidation stabilisieren. Aufgrund dessen sind derartige Komplexe für potentielle Radiopharmaka von Interesse.<sup>5,7,45-46</sup>

Re(V):

Rhenium in der Oxidationsstufe +V ist vor allem in Kombination mit starken  $\pi$ -Donoren wie beispielsweise Oxo-, Nitrido- und Imido-Liganden zu finden, da diese die Fähigkeit besitzen, Übergangsmetallkomplexe in hohen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Auch hier spricht die sterische Abschirmung des Rheniumzentrums in Kombination mit der geschlossenschaligen Struktur der pseudo-oktaedrischen Koordinationspolyeder für kinetische Stabilität sowie geringe Reaktivität gegenüber Nukleophilen.<sup>16,36,47</sup>

Die Verwendung von N-heterozyklischen Carbenen, welche nur sehr schwache  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften aufweisen und durch ihren starken  $\sigma$ -Donor-Charakter eine stabile Bindung zum Metall ausbilden, erlaubt oft auch die Darstellung wasserstabiler Metallkomplexe.<sup>32b,47b,48</sup> Ferner ist bei der Entwicklung von Radiopharmaka neben der Spezifität für bestimmte Zelltypen auch die Fähigkeit der Moleküle, das radioaktive Metallzentrum quantitativ an den Wirkungsort zu bringen von Interesse. Dazu ist eine stabile Chelatisierung erforderlich, welche zur thermodynamischen Stabilität der Komplexe beiträgt.

Basierend darauf wurden zwei mögliche Struktur motive von Rhenium-Carben-Komplexen ausgewählt. Kationische Rhenium-Komplexe, welche Monocarbene als Liganden tragen beziehungsweise Rheniumbiscarben-Komplexe, welche in den Oxidationsstufen +I sowie +V zugänglich sind. Diese haben den Vorteil, dass zusätzlich zu einer Funktionalisierung an der Seitenkette sowie des Rückgrats des Carbens eine Funktionalisierung der Alkylbrücke zwischen den einzelnen NHCs möglich ist. Diese kann nicht nur durch Anbringen einer einzelnen funktionellen Gruppe an der Alkylkette, sondern auch durch Veränderung der Brücke durch Einbringung von Chiralität beziehungsweise Einbau von Arylringen variiert werden. Des Weiteren können die Eigenschaften der NHCs selbst durch Änderung der Natur des Imidazolrings wie beispielsweise durch die Verwendung von Benzimidazolen verändert werden (siehe Abbildung 7).



**Abbildung 7:** Möglichkeiten der Funktionalisierung von NHCs.

## 1.4 Literatur

1. <https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/GesellschaftStaat/Gesundheit/Todesursachen/Tabellen/EckdatenTU.html>, (accessed 16.09.2015).
2. a)M. A. Jakupec, M. Galanski, V. B. Arion, C. G. Hartinger and B. K. Keppler, *Dalton Trans.*, 2008, 183-194; b)G. Gasser, I. Ott and N. Metzler-Nolte, *J. Med. Chem.*, 2011, **54**, 3-25; c)S. K. S. Bharti, Sushil K. , *IJPBART*, 2009, **1**, 1406 - 1420; d)P. J. S. a. Z. Guo, *Pure Appl. Chem.*, 1998, **70**, 863-871; e)T. Mindt, H. Struthers, E. Garcia-Garayoa, D. Desbouis and R. Schibli, *CHIMIA*, 2007, **61**, 725-731; f)G. R. Morais, A. Paulo and I. Santos, *Organometallics*, 2012, **31**, 5693-5714; g)R. K. Hom and J. A. Katzenellenbogen, *Nucl. Med. Biol.*, 1997, **24**, 485-498; h)S. Jürgens, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 2014, **751**, 83-89; i)J. R. Dilworth and S. J. Parrott, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, **27**, 43-55; j)W. A. Volkert and T. J. Hoffman, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2269-2292.
3. a)F. F. Knapp, *Cancer. Biother. Radiopharm.*, 1998, **13**, 337-349; b)R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, P. August Schubiger, W. A. Herrmann, G. Artus, U. Abram and T. A. Kaden, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **493**, 119-127; c)D. M. Goldenberg, *J. Nucl. Med.*, 2002, **43**, 693-713.
4. a)T. Wagner, B. M. Zeglis, S. Groveman, C. Hille, A. Pöthig, L. C. Francesconi, W. A. Herrmann, F. E. Kühn and T. Reiner, *J. Label. Compd. Radiopharm.*, 2014, **57**, 441-447; b)W.-Y. Lin, C.-P. Lin, S.-J. Yeh, B.-T. Hsieh, Z.-T. Tsai, G. Ting, T.-C. Yen, S.-J. Wang, F. Knapp, Jr. and M. Stabin, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1997, **24**, 590-595; c)A. R. Ketring, *Int. Nucl. Med. Biol. Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part B*, 1987, **14**, 223-232; d)E. Torres-García, G. Ferro-Flores, C. Arteaga de Murphy, L. Correa-González and P. A. Pichardo-Romero, *Archives of Medical Research*, 2008, **39**, 100-109; e)L. A. C. Torres, Marco A.; Batista, Juan F.; Casaco, Angelb; Lopez, Gerardoc; García, Ivanc; Perera, Alejandroa; Peña, Yamiléa; Hernández, Abela; Sanchez, Yolainea; Romero, Susanaa; Leyva, Rened; Prats, Anaísa; Fernandez, Ramsesc, *Nucl. Med. Commun.*, 2008, **29**, 66 - 75; f)K. L. Shin, Jung Chana; Choi, Hyo Jina; Jeong, Jae Minb; Son, Miwonc; Lee, Yun Jonga; Lee, Eun Bonga; Hong, Sung Hwand; Song, Yeong Wooka, *Nucl. Med. Commun.*, 2007, **28**, 239 - 244; g)P. Bernal, J.-L. Raoul, G. Vidmar, E. Sereegotov, F. X. Sundram, A. Kumar, J. M. Jeong, P. Pusuwan, C. Divgi, P. Zanzonico, J. Stare, J. Buscombe, C. T. T. Minh, M. M. Saw, S. Chen, R. Ogbac and A. K. Padhy, *Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys.*, 2007, **69**, 1448-1455; h)R. H. Knut Liepe, Joachim Kropp, Thomas Grüning, Roswitha Runge, Rainer Koch, Furn F. Knapp Jr., Wolf-Gunter Franke, *Cancer. Biother. Radiopharm.*, 2000, **15**, 261 - 266.
5. R. Schibli, Habilitationsarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
6. a)V. A. Nicolas Lepareur, Nicolas Moiret, Etienne Garin, *Int. J. Mol. Imaging*, 2012, **2012**, 1-9; b)M. G. Gerard W.M. Visser, Jacobus D.M. Herscheid, Gordon B. Snow, and Guus van Dongen *J. Nucl. Med.*, 1993, **34**.
7. M. Bartholoma, J. Valliant, K. P. Maresca, J. Babich and J. Zubieta, *Chem. Commun.*, 2009, 493-512.
8. R. K. Hom, D. Y. Chi and J. A. Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 2624-2631.
9. a)H. R. Maxon, E. A. Deutsch, S. R. Thomas, K. Libson, S. J. Lukes, C. C. Williams and S. Ali, *Radiology*, 1988, **166**, 501-507; b)J. R. Singh, K.; Lazarus, C. R. ; Clarke, S. E.M. ; Callahan, A. P. ; Knapp JR, F. F. ; Blower, P. J. , *Nucl. Med. Commun.*, 1993, **14**, 197 - 203; c)B. G. Ande Bao, Robert Klipper, George Negrete, and William T. Phillips, *J. Nucl. Med.*, 2003, **44**, 1992 - 1999; d)J. M. Jeong, Y. J. Kim, Y. S. Lee, J. I. Ko, M. Son, D. S. Lee, J.-K. Chung, J. H. Park and M. C. Lee, *Nucl. Med. Biol.*, 2001, **28**, 197-204; e)S. Seifert, T. Heinrich, C. Jentschel, C. Smuda, R. Bergmann and H.-J. Pietzsch, *Bioconjugate Chem.*, 2006, **17**, 1601-1606; f)S. Guhlke, A. Schaffland, P. O. Zamora, J. Sartor, D. Diekmann, H. Bender, F. F. Knapp and H. J. Biersack, *Nucl. Med. Biol.*, 1998, **25**, 621-631; g)K. Ogawa, T. Mukai, Y. Arano, M. Ono, H. Hanaoka, S. Ishino, K. Hashimoto, H. Nishimura and H. Saji, *Bioconjugate Chem.*, 2005, **16**, 751-757; h)K.-T. Chen, T.-W. Lee and J.-M. Lo, *Nucl. Med. Biol.*, 2009, **36**, 355-361; i)K. Ogawa, H. Kawashima, S. Kinuya, K. Shiba, M. Onoguchi, H. Kimura, K. Hashimoto, A. Odani and H. Saji, *Ann. Nucl. Med.*, 2009, **23**, 843-848; j)D. Satpati, A. Korde, K. Kothari, H. D. Sarma, M.



- Venkatesh and S. Banerjee, *Cancer. Biother. Radiopharm.*, 2008, **23**, 741-748; k)J. H. Yu, Urs O. ; Xia, Jiaoyun ; Li, Shiqiang ; Dong, Mo ; Yin, Duanzhi ; Wang, Yongxian *Nucl. Med. Commun.*, 2005, **26**, 453 - 458; l)P. P. Venkatesan, S. Shortkroff, M. R. Zalutsky and C. B. Sledge, *Int. Nucl. Med. Biol. Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part B*, 1990, **17**, 357-362; m)S.-J. Wang, W.-Y. Lin, B.-T. Hsieh, L.-H. Shen, Z.-T. Tsai, G. Tinge and F. Knapp, Jr., *Eur. J. Nucl. Med.*, 1995, **22**, 505-507; n)J. M. Jeong, Y. J. Lee, Y. J. Kim, Y. S. Chang, D. S. Lee, J.-K. Chung, Y. W. Song and M. C. Lee, *Appl. Radiat. Isot.*, 2000, **52**, 851-855; o)N. Viola-Villegas, A. E. Rabideau, J. Cesnavicious, J. Zubieta and R. P. Doyle, *ChemMedChem*, 2008, **3**, 1387-1394; p)T.-Y. Luo, I. C. Tang, Y.-L. Wu, K.-L. Hsu, S.-W. Liu, H.-C. Kung, P.-S. Lai and W.-J. Lin, *Nucl. Med. Biol.*, 2009, **36**, 81-88.
10. H.-J. G. Biersack, Frank; Risse, Jörn H.; Caselmann, Wolfgang H.; Strunk, Holger; Gallkowski, Uwe, *Dt Ärztebl* 2001, **98**, A 2810–2815.
  11. P. V. Paul L. Beaumier, Jean-Luc Vanderheyden, William D. Burgua, Lawrence L. Kunz, Alan R. Fritzberg, Paul G. Abrams, and Alton C. Morgan, Jr. , *Cancer Res.*, 1991, **51**, 676-681.
  12. a)K. Wähler, A. Ludewig, P. Szabo, K. Harms and E. Meggers, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, **2014**, 807-811; b)A. Leonidova, V. Pierroz, R. Rubbiani, Y. Lan, A. G. Schmitz, A. Kaech, R. K. O. Sigel, S. Ferrari and G. Gasser, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 4044-4056; c)A. Leonidova, V. Pierroz, R. Rubbiani, J. Heier, S. Ferrari and G. Gasser, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 4287-4294; d)A. Kastl, S. Dieckmann, K. Wähler, T. Völker, L. Kastl, A. L. Merkel, A. Vultur, B. Shannan, K. Harms, M. Ocker, W. J. Parak, M. Herlyn and E. Meggers, *ChemMedChem*, 2013, **8**, 924-927; e)T. Joshi and G. Gasser, *Synlett*, 2015, **26**, 275-284.
  13. a)R. Visbal and M. C. Gimeno, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 3551-3574; b)J. G. Vaughan, B. L. Reid, P. J. Wright, S. Ramchandani, B. W. Skelton, P. Raiteri, S. Muzzioli, D. H. Brown, S. Stagni and M. Massi, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 3629-3641; c)C.-O. Ng, S.-M. Yiu and C.-C. Ko, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 3022-3031; d)V. Fernandez-Moreira, F. L. Thorp-Greenwood and M. P. Coogan, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 186-202; e)P. D. Rachel C. Evans, Christopher J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2093-2126; f)L. Sacksteder, M. Lee, J. N. Demas and B. A. DeGraff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 8230-8238; g)C.-C. Ko, C.-O. Ng and S.-M. Yiu, *Organometallics*, 2012, **31**, 7074-7084; h)L. A. Casson, S. Muzzioli, P. Raiteri, B. W. Skelton, S. Stagni, M. Massi and D. H. Brown, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 11960-11967.
  14. W.-M. Xue, M. C.-W. Chan, Z.-M. Su, K.-K. Cheung, S.-T. Liu and C.-M. Che, *Organometallics*, 1998, **17**, 1622-1630.
  15. C.-Y. Liu, D.-Y. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng and S.-T. Liu, *Organometallics*, 1996, **15**, 1055-1061.
  16. S. J. Hock, L.-A. Schaper, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 5073-5089.
  17. T.-C. Su, Y.-H. Liu, S.-M. Peng and S.-T. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 2362-2367.
  18. Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, C. M. Frech and H. Berke, *Organometallics*, 2009, **28**, 5493-5504.
  19. C.-H. Chen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, J.-T. Chen and S.-T. Liu, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 2747-2754.
  20. O. Kaufhold, A. Stasch, P. G. Edwards and F. E. Hahn, *Chem. Commun.*, 2007, 1822-1824.
  21. O. Kaufhold, A. Stasch, T. Pape, A. Hepp, P. G. Edwards, P. D. Newman and F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008(2009), **131**, 306-317.
  22. P. G. Edwards, Hahn, F. Ekkehardt, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 10278-10288.
  23. V. Blase, Pape, Tania, Hahn, F. Ekkehardt, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 3337-3342.
  24. F. E. Hahn and M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3122-3172.
  25. F. E. Hahn, V. Langenhahn and T. Pape, *Chem. Commun.*, 2005, 5390-5392.
  26. A. Flores-Figueroa, O. Kaufhold, K.-O. Feldmann and F. E. Hahn, *Dalton Trans.*, 2009, 9334-9342.
  27. T. A. Martin, C. E. Ellul, M. F. Mahon, M. E. Warren, D. Allan and M. K. Whittlesey, *Organometallics*, 2011, **30**, 2200-2211.
  28. a)M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz and R. López, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 6409-6412; b)M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera and A. Menéndez-Velázquez, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 2008, **130**, 13530-13531; c)M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz and R. López, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 8495-8507; d)J. Ruiz and B. F. Perandones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9298-9299; e)V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. G. DiPasquale and A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13200-13201; f)J. Ruiz, A. Berros, B. F. Perandones and M. Vivanco, *Dalton Trans.*, 2009, 6999-7007; g)K. Araki, S. Kuwata and T. Ikariya, *Organometallics*, 2008, **27**, 2176-2178.
29. M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz and R. López, *Angew. Chem.*, 2010, **122**, 6553-6556.
30. M. A. Huertos, J. Pérez and L. Riera, *Chem.-Eur. J.*, 2012, **18**, 9530-9533.
31. O. Hiltner, E. Herdtweck, M. Drees, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 1825-1831.
32. a)X.-W. Li, H.-Y. Li, G.-F. Wang, F. Chen, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Y.-X. Zheng and Z.-L. Xue, *Organometallics*, 2012, **31**, 3829-3835; b)C. Y. Chan, P. A. Pellegrini, I. Greguric and P. J. Barnard, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 10862-10873.
33. J. G. Vaughan, B. L. Reid, S. Ramchandani, P. J. Wright, S. Muzzioli, B. W. Skelton, P. Raiteri, D. H. Brown, S. Stagni and M. Massi, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 14100-14114.
34. a)A. E. Pierri, A. Pallaoro, G. Wu and P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 18197-18200; b)R. Motterlini and L. E. Otterbein, *Nat Rev Drug Discov*, 2010, **9**, 728-743.
35. a)F. E. Hahn and L. Imhof, *Organometallics*, 1997, **16**, 763-769; b)M. Tamm and F. Ekkehardt Hahn, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **182**, 175-209.
36. a)B. Royo, E. Herdtweck and Carlos C. Romão, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 3305-3309; b)H. Braband, T. I. Zahn and U. Abram, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6160-6162; c)T. I. Kückmann and U. Abram, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7068-7074; d)H. Braband, D. Przyrembel and U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2006, **632**, 779-785; e)E. Oehlke, T. Kückmann and U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2007, **633**, 830-834; f)H. Braband, E. Oehlke and U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2006, **632**, 1051-1056; g)H. Braband and U. Abram, *Chem. Commun.*, 2003, 2436-2437; h)H. Braband, O. Blatt and U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2006, **632**, 2251-2255; i)E. Oehlke, S. Kong, P. Arciszewski, S. Wiebalck and U. Abram, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 9118-9121; j)H. Braband, S. Neubacher, S. Grosskopf and U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, **631**, 1645-1650; k)R. Lum, H. Zhang, W. Zhang, S.-Q. Bai, J. Zhao and T. S. A. Hor, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 871-873.
37. a)Y. Kuninobu and K. Takai, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 1938-1953; b)A. M. Magill, K. J. Cavell and B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8717-8724.
38. a)K. R. Jain and W. A. H. a. F. E. Kühn, *Curr. Org. Chem.*, 2008, **12**, 1468-1478; b)W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn and P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **480**, c7-c9.
39. W. A. Herrmann, D. Mihalios, K. Öfele, P. Kiprof and F. Belmedjahed, *Chem. Ber.*, 1992, **125**, 1795-1799.
40. a)D. Canella, S. J. Hock, O. Hiltner, E. Herdtweck, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 2110-2121; b)O. Hiltner, F. J. Boch, L. Brewitz, P. Härter, M. Drees, E. Herdtweck, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 5284-5293; c)S. J. Hock, L.-A. Schaper, A. Pothig, M. Drees, E. Herdtweck, O. Hiltner, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 2259-2271.
41. A. A. Gridnev and I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.*, 1994, **24**, 1547-1555.
42. S. J. Hock, Dissertation, Technische Universität München, 2013.
43. H. Zhu, Z. Yang, N. Li, X.-J. Wang, F. Wang, H. Su, Q. Xie, Y. Zhang, Y.-X. Ma and B.-H. Lin, *J. Organomet. Chem.*, 2012, **716**, 95-102.
44. C. A. Quezada, J. C. Garrison, M. J. Panzner, C. A. Tessier and W. J. Youngs, *Organometallics*, 2004, **23**, 4846-4848.
45. a)R. Alberto, R. Schibli, R. Waibel, U. Abram and A. P. Schubiger, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190-192**, 901-919; b)R. Alberto, A. Egli, U. Abram, K. Hegetschweiler, V. Gramlich and P. A. Schubiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 2815-2820; c)F. Zobi, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 10845-10855.

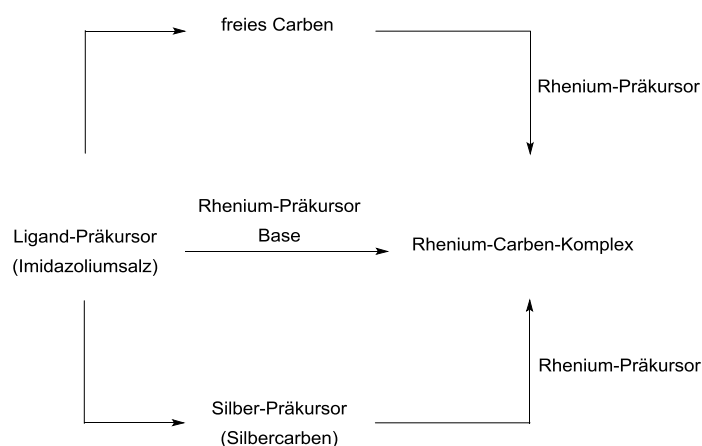
46. F. Le Bideau, A. Pérez-Luna, J. Marrot, M.-N. Rager, E. Stéphan, S. Top and G. Jaouen, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 3939-3944.
47. a)H. Braband, T. I. Kückmann and U. Abram, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 5421-5429; b)S. Díez-González, N. Marion and S. P. Nolan, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3612-3676.
48. a)F. Glorius, in *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, 2007, vol. 21, ch. 1, pp. 1-20; b)L.-A. Schaper, S. J. Hock, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 270-289; c)S. Díez-González and S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 874-883.



## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Prinzipielle Darstellungsrouten von Rhenium-NHC-Komplexen

Zur Darstellung der gewünschten Rheniumcarben-Komplexe werden drei verschiedene Wege beschrrieben. Ausgehend von einem Ligand-Präkursor (Imidazoliumsalz) wird i) der direkte Umsatz mit einem Rhenium-Präkursor (und Basenzugabe) untersucht; ii) durch Reduktion des Liganden wird das entsprechende, freie Carben erzeugt, welches dann mit einem Rhenium-Präkursor umgesetzt wird und iii) durch Umsatz des Ligand-Präkursoren mit Silber(I) zu einem Silber-Präkursor, welcher dann *via* Transmetallierung den gewünschten Rheniumcarben-Komplex ergibt (Abbildung 8).



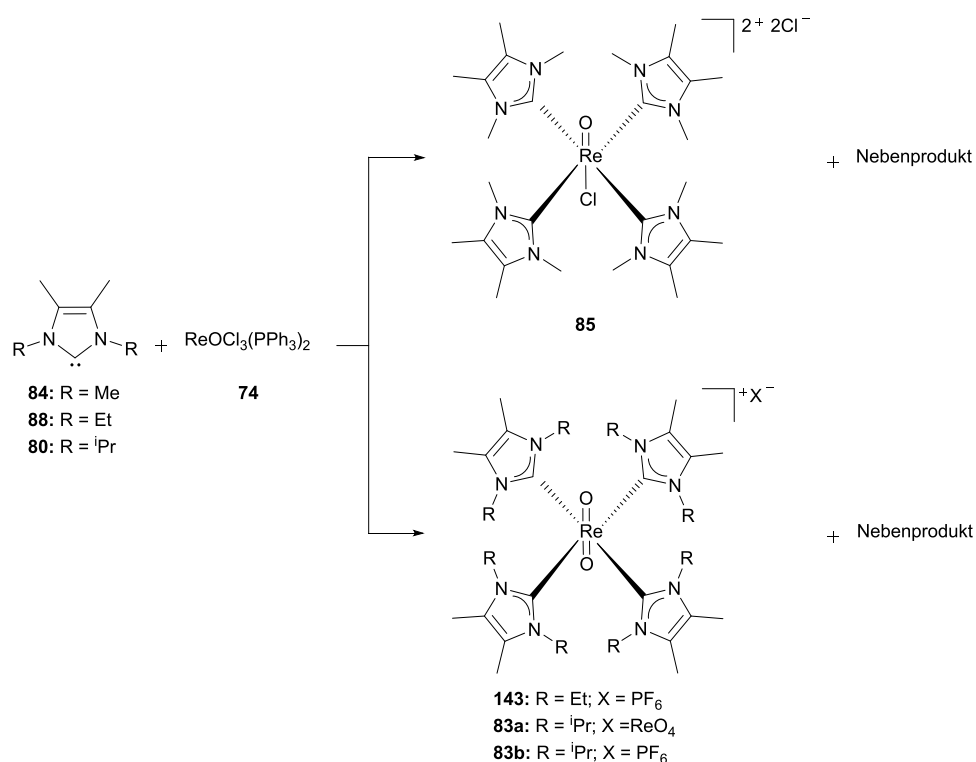
**Abbildung 8:** Prinzipielle Wege zur Darstellung von Rhenium-NHC-Komplexen.

## 2.2 Rheniummonocarben-Komplexe

### 2.2.1 Via freie Carbene

#### 2.2.1.1 Via freie Carbene nach Abram

Für die Synthese neuer Rhenium-NHC-Komplexe als mögliche Radiopharmazeutika wurden zunächst literaturbekannte Monocarbenkomplexe – welche von Abram *et al.*<sup>1</sup> als luft- und feuchtigkeitsstabil beschrieben sind – hergestellt, um sie auf ihre Stabilität in wässrigen Medien zu testen.



**Schema 29:** Synthese literaturbekannter Rheniummonocarben-Komplexe nach Abram *et al.*<sup>1</sup>

Die freien isolierbaren Carbene **80/84/88** werden nach einer modifizierten Vorschrift von Kuhn und Kratz *et al.* synthetisiert.<sup>2</sup> Dabei werden die entsprechenden Thione mit 20 Äq. Kalium umgesetzt und die erzeugten freien Carbene können nach Filtration und Trocknung am Hochvakuum für einige Stunden bei -26°C gelagert werden, ohne dass eine Dimerisierung auftritt. Diese werden dann mit der Metallvorstufe **74** zur Reaktion gebracht, um oktaedrisch koordinierte Rhenium-NHC-Komplexe, in welchen die vier Carbenliganden äquatorial um die Oxo-Rhenium-Chloro- beziehungsweise die Dioxo-Rhenium-Achse angeordnet sind, zu erhalten.<sup>1</sup> Allerdings musste die von Abrams *et al.* veröffentlichte Syntheseroute modifiziert werden, da unter den beschriebenen Bedingungen keine Darstellung möglich war.

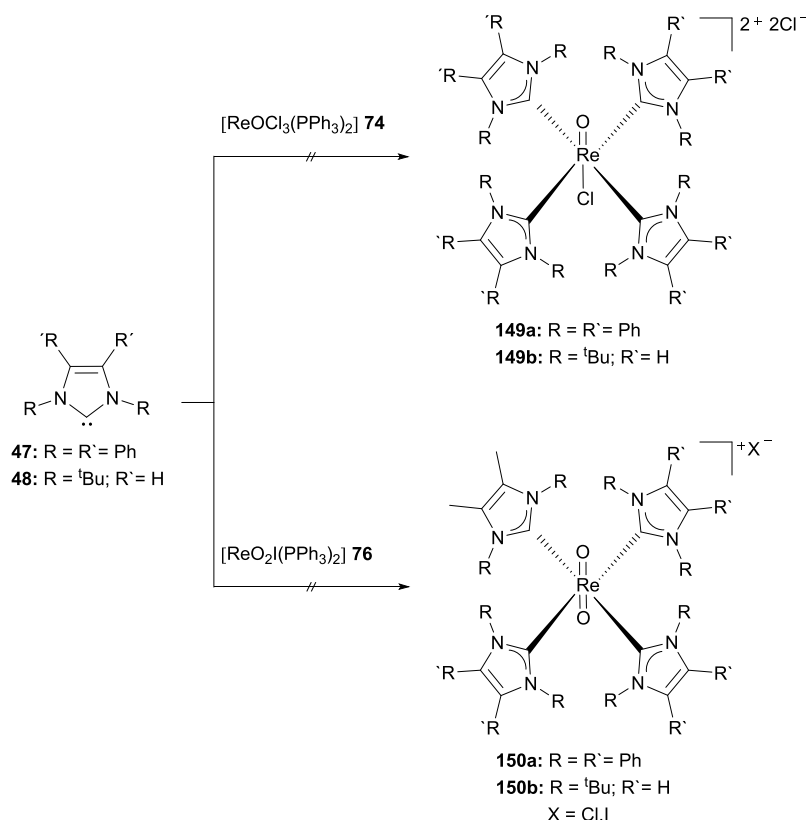
Zur Synthese von **85** werden 6 Äq. des freien Carbens **84** mit  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  für 12 h in THF zur Reaktion gebracht und der entstandene Niederschlag mehrmals mit THF, Hexan sowie Diethylether gewaschen. Jedoch konnte der entstandene Komplex – unabhängig von der Aufarbeitungsmethode – nicht rein hergestellt werden, da eine Abtrennung des sich während der Reaktion bildenden Imidazoliumsalzes nicht vollständig möglich war. Dies gilt auch für die Dioxo-Komplexe (**143&83a,b**), welche trotz Abwandlung der Synthesevorschrift sowie Aufarbeitung nicht rein darstellbar waren. Dies sowie die benötigte Reaktionszeit (12 h) ist ein Ausschlusskriterium für den Einsatz als mögliche Radiopharmazeutika, da diese aufgrund der Tatsache, dass radioaktives Rhenium nur eine begrenzte Halbwertszeit hat, schnell und einfach herstellbar sein müssen.

Aufbauend auf diesen Erfahrungen wurde die Synthese neuer Rheniummonocarben-Komplexe mit ähnlichen Ligandsystemen versucht.

### 2.2.1.2 Analog Abram mittels freier Carbene

Hierfür wurden **147** und **148** verwendet, welche laut Kuhn und Arduengo *et al.* ebenfalls als stabile, isolierbare, freie Carbene gelten.<sup>2-3</sup>

Die freien Carbene (**147**&**148**) werden nach literaturbekannten Methoden hergestellt und mittels gängiger analytischer Methoden auf Reinheit überprüft.<sup>2,3b</sup>



**Schema 30:** Versuch der Komplexierung von freien Carbenen (**47**&**48**) und Rhenium(V)-Präkursoren (**74**&**76**) analog Abram *et al.*

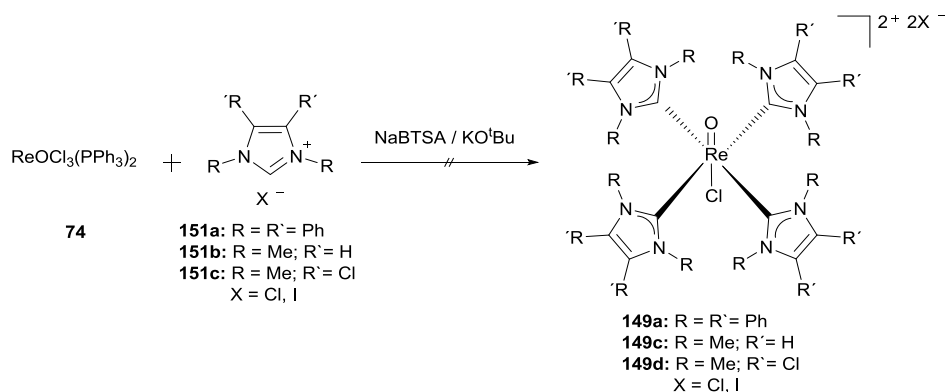
Zur Synthese eines Rhenium-oxo-tetra-monocarbene-Komplexes werden analog wie in 2.2.1.1 6 Äq. des freien Carbens **147** mit 1 Äq. ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> für 12 h in THF zur Reaktion gebracht und nach Filtration der Rückstand mit Pentan gewaschen. Die Reaktion zeigte nicht den gewünschten Erfolg, da im <sup>1</sup>H-NMR nur die eingesetzte Rheniumvorstufe **74** und im Filtrat die Resonanzen des Imidazoliumsalzes (NCHN: 10,1 ppm) sichtbar waren. Ähnliche Resultate ergab auch die Umsetzung des Carbens **148** mit der Rheniumvorstufe **74** nach 15 h Reaktionszeit in Toluol bei 40°C. Nach Filtration und Aufarbeitung konnten in der Waschfraktion nur die Resonanzen des Imidazoliumsalzes mit dem charakteristischen Signal des aciden Protons der C2-Position bei 9,1 ppm sowie die eingesetzte Rheniumvorstufe (**74**) als Feststoff wiedergefunden werden.



Ebenso stellte sich der Wechsel der eingesetzten Rheniumvorstufe als nicht zielführend heraus. Bei dem Umsatz von 6 Äq. des Carbens **148** mit  $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$  konnte nach 12 h Reaktionszeit in Toluol/Dichlormethan und anschließender Filtration sowie dem Waschen mit Pentan nur das Imidazoliumsalz als Feststoff isoliert werden. Die Waschlösung enthielt sowohl die eingesetzte Rheniumvorstufe (**76**) als auch das Imidazoliumsalz, welches anhand des charakteristischen Signals bei 9,9 ppm identifiziert wurde. Zusammenfassend ist zu sagen, dass keine neuen Rhenium-NHC-Komplexe unter den gewählten Reaktionsbedingungen darstellbar waren. Dies könnte zum einen an der Wahl der Reaktionsbedingungen, welche möglicherweise angepasst werden müssen, oder zum anderen an der Wahl der Liganden selbst liegen. Das 1,3-Di-*tert*-butylcarben (**148**), welches in ein- beziehungsweise zweifacher Form an andere Metalle wie beispielsweise Eisen<sup>4</sup>, Gold<sup>5</sup>, Ruthenium<sup>6</sup>, Platin<sup>7</sup> und Palladium<sup>8</sup> koordiniert wurde, könnte möglicherweise für eine Vierfachkoordination an das Rhenium sterisch zu anspruchsvoll und somit ein Grund für die gescheiterten Reaktionen sein. Deshalb wird die Synthese von Rhenium-NHC-Komplexen mit diesem Liganden nicht weiter verfolgt.

Um sicher zu stellen, dass sich das freie Carben nicht während der kurzen Lagerung – obwohl es als stabil gilt – in irgendeiner Form verändert, das heißt dimerisiert beziehungsweise aus bisher nicht erklärbaren Gründen protoniert wird, wird im Folgenden der Weg einer *in situ* Deprotonierung des Carbens in der Reaktionslösung mit sich direkt anschließenden Umsatz mit einer Metallvorstufe begangen.

## 2.2.2 Via *in situ* Deprotonierung



**Schema 31:** Versuch der Synthese kationischer Rhenium(V)-oxo-chloro-Komplexe, welche vier Monocarbene enthalten, via *in situ* Deprotonierung.

Der erste Schritt – die Herstellung des freien Carbens – erfolgte hierbei wie in 2.2.1.2. Es werden 8 Äq. des 1,3,4,5-Tetraphenylimidazoliumsalzes (**151a**) mit 16 Äq. KO<sup>t</sup>Bu für 2 h zur Reaktion gebracht. Durch anschließende Filtration der Reaktionslösung in ein anderes Gefäß, welches bereits 1 Äq. der Rheniumvorstufe **74** in THF gelöst beinhaltet, kann die Abtrennung des gebildeten und in THF schlecht löslichen Salzes (KCl) sichergestellt werden. Nach 12 h Reaktionszeit waren allerdings auch hier im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur die Resonanzen der eingesetzten Rheniumvorstufe (**74**), der protonierten Form der Base sowie des protonierten Carbens bei ca. 10 ppm sichtbar. Damit der Einfluss der verwendeten Base als mögliches Problem ausgeschlossen werden kann, wird die Reaktion mit einer stärkeren (pK<sub>s</sub> 33) und sterisch anspruchsvolleren Base wiederholt. Als Base der Wahl wird Natriumbis(trimethylsilyl)amid (NaBTSA) verwendet. Diese bietet den Vorteil, dass die einzig mögliche Koordinationsstelle durch zwei sterisch anspruchsvolle Reste abgeschirmt wird, sodass eine unerwünschte Koordination der Base an die eingesetzte Rheniumvorstufe im Voraus ausgeschlossen werden kann. Es werden dieselben Verhältnisse der Edukte wie bei der Reaktion mit KO<sup>t</sup>Bu als Base verwendet. Zur besseren Reaktionsführung wird anstatt des Feststoffes eine 2M Lösung der Base in THF verwendet und die Deprotonierung des 1,3,4,5-Tetraphenylimidazoliumchlorids (**151a**) bei -78°C – aufgrund der Exothermie der Reaktion – durchgeführt. Das so erzeugte freie Carben wird daraufhin mittels Filtration in ein Gefäß transferiert, welches **74** in THF enthält. Jedoch führte auch diese Syntheseroute nicht zum gewünschten Rhenium-NHC-Komplex (**149a**), da ausschließlich die eingesetzte Rheniumvorstufe **74** wiedergefunden sowie die Bildung eines Imidazoliumsalzes beobachtet werden konnte.

Somit konnte auch auf diesem Weg kein Chlorotetrakis(1,3,4,5-tetraphenyl-imidazol-2-yliden)oxorhenium(V)-Komplex (**149a**) hergestellt werden. Dies könnte neben den gewählten Reaktionsbedingungen ferner auch den sterischen sowie elektronischen Eigenschaften des verwendeten Liganden geschuldet sein.

Für die Abschätzung des möglichen Einflusses sterischer Effekte des Liganden auf die Komplexbildung, wird die Reaktion zum Vergleich mit Imidazoliumsalzen mit wenig sterisch anspruchsvollen Resten wiederholt.

Es werden 1,3-Dimethylsubstituierte Imidazoliumsalze mit Chlor- beziehungsweise Wasserstoffatom substituiertem NHC-Rückgrat verwendet und die Deprotonierung erfolgt ebenfalls mittels KO<sup>t</sup>Bu sowie NaBTSA als Basen.

Die Deprotonierung von 8 Äq. 1,3-Dimethylimidazoliumiodid (**151b**) wird mit je 8 beziehungsweise 16 Äq. Base bewerkstelligt und anschließend wird das auf diesem Wege erzeugte Carben mit je 1 Äq. ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> für 18 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach Filtration können – unabhängig von eingesetzter Base beziehungsweise verwendeten Verhältnissen der Edukte – im Filtrat die Resonanzen der eingesetzten Edukte (**74**&**151b**) eindeutig identifiziert werden. Auch im Rückstand sind keine neuen Signale zu finden, sondern lediglich die Resonanzen der eingesetzten Base. Demnach sind auch diese Reaktionen zur Synthese eines Rhenium-NHC-Komplexes mit vier 1,3-Dimethylimidazoliumliganden (**149c**) gescheitert.

Infolgedessen wird für die Reaktion von 1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumchlorid (**149d**) der Ligand nicht wie bisher im Überschuss sondern im gleichen Verhältnis beziehungsweise im Unterschuss (bezogen auf die eingesetzte Rheniumvorstufe **74**) eingesetzt.

1 Äq. **149d** wird mit 1 beziehungsweise 2 Äq. 2M NaBTSA-Lösung in THF deprotoniert und anschließend mit **74** (1-8 Äq.) für sieben Tage bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach Filtration konnten unabhängig von dem verwendeten stöchiometrischen Verhältnis im <sup>1</sup>H-NMR nur die Resonanzen der eingesetzten Rheniumvorstufe (**74**) sowie Signale von protischen Intermediaten, welche auf eine vollständige Zersetzung des Liganden hindeuten, beobachtet werden. Dies könnte einerseits an der langen Reaktionszeit liegen; andererseits könnte die verwendete Base zu stark beziehungsweise nicht vollständig abfiltriert worden sein und somit die Reaktion stören. Deshalb werden die Reaktionen im Folgenden bei konstantem stöchiometrischen Verhältnis allerdings mit KO<sup>t</sup>Bu als Base, kürzer Reaktionszeit und einer Filtration über Celite® wiederholt.

Entsprechend wird 1 Äq. **151c** mit KO<sup>t</sup>Bu (1-2 Äq.) für 12 h bei Raumtemperatur beziehungsweise 40°C gerührt und über Celite® filtriert, um einerseits eine Deprotonierung des Imidazoliumsalzes und andererseits die vollständige Abtrennung störender Nebenprodukte zu gewährleisten. Anschließend wird die Umsetzung mit ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> für 2-12 h bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach Filtration konnten jedoch in beiden Fraktionen nur die Resonanzen der eingesetzten Edukte (**74&151c**), jedoch ohne das charakteristische Signal des aciden Wasserstoffatoms der C2-Position im <sup>1</sup>H-NMR gefunden werden. Demzufolge waren auch diese Reaktionen nicht erfolgreich.

Das nicht im NMR-Spektrum aufgefundene Wasserstoffatom der C2-Position von **151c**, könnte auf eine Dimersierung des entsprechenden freien Carbens zurückzuführen sein. Da allerdings bei diesen Syntheserouten nicht überprüft wurde, ob das freie Carben sich auch tatsächlich gebildet hat, kann hier keine sichere Aussage getroffen werden, ob schon die Bildung des freien Carbens oder erst die anschließende Komplexbildung nicht funktioniert hat.

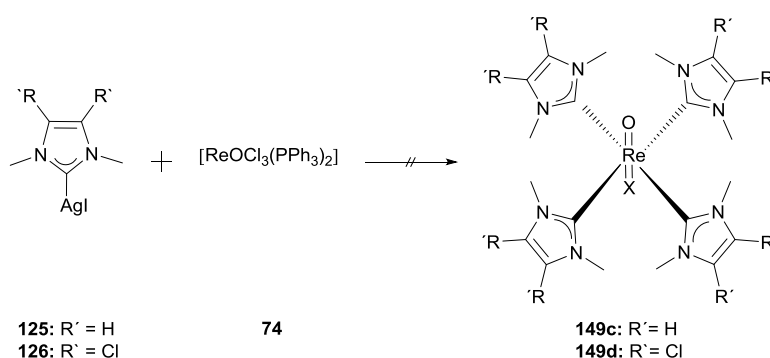
Andererseits konnte mit unterschiedlichsten Ligandtypen weder mittels verschiedener Basen und Deprotonierungswegen sowie durch den direkten Umsatz des freien Carbens mit einer Rheniumvorstufe entsprechende Rhenium-NHC-Komplexe (**149&150**) erhalten werden, weshalb im Folgenden der in der Literatur häufig begangene Weg der Transmetallierung eingeschlagen wird.

## 2.2.3 Via Transmetallierung

### 2.2.3.1 Im Rückgrat funktionalisierte Liganden

Eine Umsetzung der Imidazoliumsalze (**151b/151c**) nach literaturbekannten Methoden liefert die korrespondierenden Silbercarben-Komplexe (**125/126**).<sup>9</sup>

Diese werden anschließend mit  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  unter verschiedenen Reaktionsbedingungen umgesetzt.



**Schema 32:** Versuch der Transmetallierung mit **125/126** und **74**.

Unabhängig von den gewählten Verhältnissen der Silbercarbene (**125/126**) zu  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  waren im  $^1\text{H-NMR}$  stets die Resonanzen der eingesetzten Rheniumvorstufe (**74**) sowie Signale sich während der Reaktion bildender protonierter Ligandspezies (bei ca 9 ppm) sichtbar. Ferner konnte auch keine Verbesserung der Ergebnisse durch Variation des Lösungsmittels sowie der Reaktionszeit und -temperatur beobachtet werden. Folglich gelten auch diese Reaktionen als gescheitert.

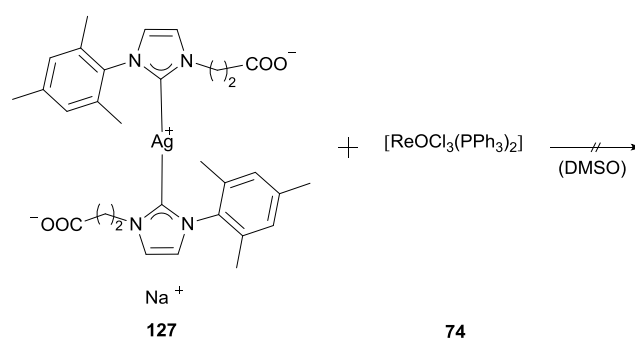
Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Synthese neuer Rheniummonocarben-Komplexe mit den hier ausgewählten Liganden weder über den Weg der Deprotonierung mittels einer Base als auch die Transmetallierung unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht erfolgsversprechend verlaufen sind. Unabhängig von den sterischen beziehungsweise elektronischen Eigenschaften der an den Liganden angebrachten Resten kam es zur Bildung von unerwünschten protischen Intermediaten anstelle einer Koordination der Liganden an das Rheniumzentrum. Im Falle von **151a** könnte der sterische Anspruch des Liganden beziehungsweise genauso wie bei **151c**, die im Rückgrat des Imidazoliumliganden angebrachten elektronenziehenden Gruppen die Komplexbildung negativ beeinflussen. Auch könnte die Basizität der eingesetzten Liganden, welche geringer als bei den von Abram *et al.* verwendeten Liganden ist, Einfluss auf die Reaktionsführung haben.<sup>10</sup>

Im Hinblick auf die Anwendung als mögliche Radiopharmazeutika werden im Folgenden Liganden verwendet, welche aufgrund ihrer funktionellen Gruppen wie beispielsweise Carboxy- und Sulfonatgruppen die Wasserlöslichkeit der dargestellten Rhenium-NHC-Komplexe verbessern sollen.

### 2.2.3.2 Carboxylierte Liganden

Neben der Verbesserung der Wasserlöslichkeit bietet die Baugruppe der Carboxyle zudem die Möglichkeit zur biomolekularen Konjugation, beispielsweise über Peptidbindungen, welche in der Medikamentenentwicklung immer wichtiger wird.<sup>11</sup>

Für die Synthese eines Rhenium-NHC-Komplexes mit Carboxy-funktionalisierten Liganden wurde das entsprechende Silbercarben (**127**) nach einer Vorschrift von Saughnessy *et al.* hergestellt und mittels gängiger analytischer Methoden auf Reinheit überprüft.<sup>12</sup>



**Schema 33:** Versuch der Transmetallierung mit **127** und **74** in DMSO.

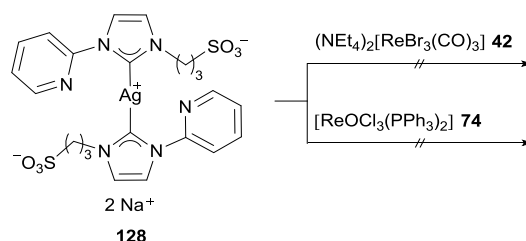
Transmetallierungsversuche wurden mit  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  in einem Verhältnis 1:1 (**127:74**) bei Raumtemperatur für 2 h beziehungsweise 12 h durchgeführt. Unabhängig von der Reaktionsdauer konnten jedoch nur die eingesetzte Rheniumvorstufe **74** sowie protonierte Intermediate NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Folglich sind auch diese Reaktionen als gescheitert zu betrachten.

### 2.2.3.3 Sulfonierte Liganden

Wasserlöslichkeit von NHCs selbst beziehungsweise ihren Übergangsmetallkomplexen durch Einbringung von Sulfonatgruppen an NHCs zu generieren beziehungsweise zu verbessern ist weit verbreitet. Hierbei steigern Sulfonatgruppen nicht nur die hydrophilen Eigenschaften der Komplexe aufgrund ihrer hohen Acidität, sondern sind angesichts ihrer zumindest überwiegend nicht-koordinierenden Eigenschaften sehr beliebt.<sup>13</sup>

Zur Synthese von Rhenium-NHC-Komplexen mit sulfonierten Liganden wurden symmetrisch sowie unsymmetrisch substituierte Ligandsysteme mit unterschiedlichen sterischen als auch elektronischen Eigenschaften gewählt. Die korrespondierenden Silbercarbene, anhand welcher der Carbentransfer bewerkstelligt werden soll, wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt und mittels gängiger analytischer Methoden auf Reinheit überprüft.<sup>14</sup>

Zunächst wurde die Transmetallierung eines unsymmetrisch substituierten Silbercarbena (**128**), welches sowohl einen nicht koordinierenden (Sulfonat) als auch einen möglicherweise koordinierenden Seitenarm (Pyridyl) aufweist, mit verschiedenen Rhenium(I/V)-Vorstufen (**42/74**) getestet.



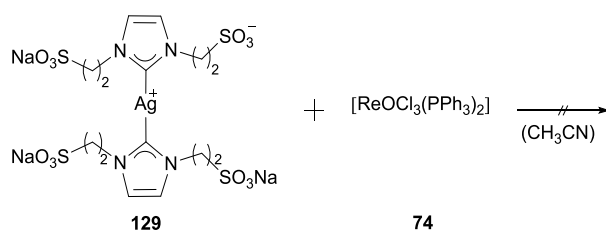
**Schema 34:** Versuch der Transmetallierung mit einem unsymmetrisch substituierten Silbercarben (**128**).

Zur Synthese eines Rhenium(I)-NHC-Komplexes – vergleichbar mit dem von Chen und Zheng *et al.*<sup>15</sup> – bei welchem das Stickstoffatom an das Rhenium koordiniert, wurden je 1 Äq. des Silber-Präkursors (**128**) sowie der Rheniumvorstufe **42** für 12 h bei 45°C zu Reaktion gebracht. Nach Filtration der Reaktionslösung konnten im <sup>1</sup>H-NMR jedoch nur die Resonanzen der eingesetzten Edukte (**42&128**) sowie protonierter Intermediate (9,96 ppm) aufgefunden werden. Dies lässt den Schluss zu, dass zum Teil keine Reaktion erfolgte, da beide Edukte noch in für NMR-spektroskopisch detektierbaren Mengen vorhanden sind. Das Auffinden protonierter Spezies deutet hingegen auf eine Zersetzung des Liganden hin.

Um den Einfluss der verwendeten Metallvorstufe abschätzen zu können, wird deshalb ein anderer Rhenium-Präkursor (**74**) verwendet. Es wird 1 Äq. **128** mit 2 Äq. ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> für 12 h bei 40°C umgesetzt. Um sicherzustellen, dass alle, möglicherweise störenden und somit

den sich gebildeten Rhenium-NHC-Komplex zerstörenden, Nebenprodukte abgetrennt werden, wird über Celite® filtriert. Doch auch unter diesen Bedingungen stellte sich die Synthese als nicht erfolgreich heraus, da auch hier die Bildung von protischen Intermediaten (bei ca. 10 ppm) an Stelle der erwünschten Signale eines sich neu gebildeten Rhenium-NHC-Komplexes beobachtet wurde.

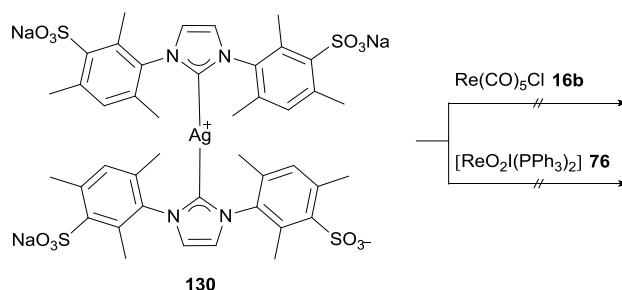
Die Umsetzungen eines symmetrisch substituierten Silbercarbans (**129**) mit  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  zeigten ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg.



**Schema 35:** Versuch der der Transmetallierung mit **129** und **74** in Acetonitril.

Hierfür wurden zunächst 4 Äq. des Silbercarbans (**129**) mit 1 Äq. Rhenium-Präkursor **74** für 2 h sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 82°C zur Reaktion gebracht. Jedoch konnte in allen Fällen nach Filtration über Celite® nur die Bildung eines Imidazoliumsalzes beobachtet werden. Darüber hinaus brachte auch die Veränderung des Verhältnisses der eingesetzten Edukte ebenso wie eine Verlängerung der Reaktionsdauer keine Verbesserung des Ergebnisses. Bei der Umsetzung im Verhältnis von 1:1 (**129:74**) konnte nach 12 h ebenfalls die Bildung protonierter Spezies (bei ca. 9 ppm) an Stelle einer Komplexbildung beobachtet werden.

Ferner wurde der Versuch unternommen, durch Umsetzungen von Silbercarban **130** mit verschiedenen Rheniumvorstufen (**16b/76**), die entsprechenden Rhenium(I)- beziehungsweise Rhenium(V)-Carben-Komplexe darzustellen.



**Schema 36:** Versuch der Transmetallierung mit **130** und Rhenium(I/V)-Präkursoren (**16b/76**).



Die Reaktion von 1 Äq. **130** mit 1 Äq.  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (**16b**) in trockenem Methanol führt allerdings, selbst bei Zugabe von zusätzlichem  $\text{AgPF}_6$ , nach 24 h Reaktionszeit nicht zum erwünschten Rhenium(I)-NHC-Komplex. Nach Filtration über Celite® konnten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lediglich die Resonanzen gebildeter, protonierter Intermediate (bei ca. 9 ppm) aufgefunden werden.

In Anbetracht der Tatsache, dass S.T. Liu und Whittlessey *et al.* Rhenium(I)-Komplexe mit einem ähnlich sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden (siehe Schema 2&7) darstellen konnten, sollte dies zukünftig genauer untersucht werden.<sup>16</sup> Einerseits könnten die herangezogenen Reaktionsbedingungen beziehungsweise Verhältnisse der eingesetzten Edukte angepasst werden müssen, andererseits könnte in diesem Fall die Syntheseroute *via* Transmetallierung nicht der zielführende Weg sein. Im Gegensatz zu S.T. Liu<sup>16a</sup> und Whittlessey<sup>16b</sup> *et al.*, welche das Imidazoliumsalz mittels Baseneinsatz zuerst deprotonieren und dann das so generierte freie Carben mit  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  umsetzten, wurde hier der Weg des Carbentransfers verwendet, welcher für Sulfonatgruppen enthaltende NHCs üblich ist. Möglicherweise könnten auch die Position der Sulfonatgruppe im Liganden, der zusätzliche sterische Anspruch sowie die veränderten elektronischen Eigenschaften für den Erfolg der Synthese ausschlaggebend sein.

Ferner wurde Silbercarben **130** mit  $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$  umgesetzt, um einen entsprechenden Rhenium-dioxo-NHC-Komplex zu generieren. An dieser Stelle wurde der Silbervorläufer (**130**) im Überschuss für 12 h mit der Rheniumvorstufe **76** zur Reaktion gebracht und anschließend über Celite® filtriert. Jedoch sind auch hier nur die Resonanzen der eingesetzten Rheniumvorstufe (**76**) sowie protonierter Spezies (bei ca. 9 ppm) auffindbar. Folglich ist auch dieser Versuch gescheitert.

Zusammenfassend stellten sich alle Bemühungen neue Rhenium-NHC-Komplexe mit sulfonierten Monocarbenen zu generieren als erfolglos heraus. Zu diesem Zeitpunkt kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob dies den verwendeten Reaktionsbedingungen geschuldet ist oder an den verwendeten Liganden selbst liegt. Weiterführende Experimente und Untersuchungen diesbezüglich sollten Gegenstand zukünftiger Forschung im Bereich von potentiell wasserlöslichen NHC-Komplexen sein.

Abschließend ist zu sagen, dass trotz der Verwendung unterschiedlichster Ligandsysteme keine Darstellung von Rheniummonocarben-Komplexen bewerkstelligt werden konnte. Infolgedessen wurde von weiteren Bemühungen in diese Richtung abgesehen und auf die Klasse der Biscarbene übergegangen.

## 2.3 Rheniumbiscarben-Komplexe

Die Verwendung von Biscarbenen als Liganden zur Darstellung von Rhenium-NHC-Komplexen bietet neben der Erhöhung der thermodynamischen Stabilität der Komplexe durch Chelatisierung zudem die Möglichkeit einer zusätzlichen Funktionalisierung an der Brücke, welche die beiden NHCs verbindet. Dies ist neben der Erhöhung der Stabilität durch Verwendung von multidentaten Ligandsystemen v.a. im Hinblick auf den Einsatz als Radiopharmaka zur Anbringung von Linkern von Interesse.

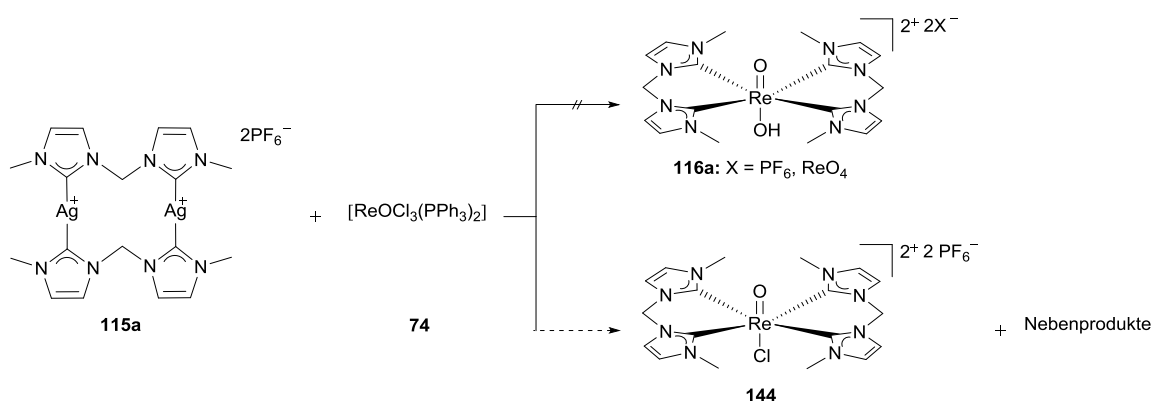
Ausgehend von literaturbekannten Rhenium-Bis-NHC-Komplexen (siehe 1.2.2) werden einerseits verschiedene funktionelle Gruppen (Hydroxyl-, Ether-, Carboxy-, Sulfonyl-, Thionyl-, Furanyl-) verwendet und andererseits unterschiedliche Brücken (alkyl-, aryl-, chirale) zwischen den beiden NHC-Liganden sowie Benzimidazoliumliganden in Betracht gezogen.

### 2.3.1 Rhenium(V)oxo-Komplexe mit alkylsubstituierten Biscarbenliganden

Für die Synthese neuer Rhenium-NHC-Komplexe als mögliche Radiopharmazeutika wurde zunächst versucht literaturbekannte Biscarbencarben-Komplexe – welche von Hor *et al.*<sup>17</sup> als luft- und feuchtigkeitsstabil beschrieben wurden – zu synthetisieren, um sie auf ihre Stabilität in wässrigem Medium zu testen.

Das für die Transmetallierungen eingesetzte Silbercarben **115a** wurde nach literaturbekannter Syntheseroute hergestellt und mittels gängiger analytischer Methoden auf Reinheit überprüft.<sup>17</sup> Dieses wurde dann unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  umgesetzt. Jedoch konnte unabhängig von den eingesetzten Verhältnissen der Edukte (**115a,74**), Reaktionszeiten, sowie zusätzlicher Basenzugabe (Natriumacetat, Silber(I)oxid) und verschiedener Aufarbeitungsmethoden kein reiner Rheniumoxo-NHC-Komplex erhalten werden. Die NMR-Spektren zeigten, dass immer eine Bildung von Imidazoliumsalzen (bei ca. 9,4 ppm) erfolgte, neben den Resonanzen des sich gebildeten Rhenium-NHC-Komplexes. Anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Experimenten in verschiedenen Lösungsmitteln (Acetonitril, DMSO) zeigte sich, dass die Entstehung protonierter Spezies bereits nach wenigen Minuten – sogar vor der Bildung des Rhenium-NHC-Komplexes – erfolgt und somit nicht durch eine Verkürzung der Reaktionszeit verhindert werden kann. Weiterhin konnte die Bildung unerwünschter Nebenprodukte auch durch Variation des Verhältnisses der eingesetzten Edukte (**115a,74**) sowie zusätzliche Basenzugabe nicht verhindert werden. Deshalb wurde versucht, den Zielkomplex mittels verschiedener Methoden aufzureinigen.

Eine Trennung des Zielkomplexes von den protonierten Spezies ebenso wie nicht reagierter Silbervorläufer konnte allerdings nicht bewerkstelligt werden. Abweichend von der Literatur<sup>17</sup> deutet zudem eine FAB-MS-Messung auf die Bildung eines Rhenium-oxo-chloro-NHC-Komplexes (**144**) an Stelle des Rhenium-oxo-hydroxo-Komplexes (**116a**) hin. Dies kann durch die Verwendung absolut trockener Lösungsmittel, welche frei von Spuren von Wasser sind, erklärt werden (siehe 1.2.1.3). Unter den nach Hor *et al.*<sup>17</sup> verwendeten Bedingungen konnte das zweifach positiv geladene Kation  $[M]^{2+}$  bei  $m/z$  590,13 dem in Schema 37 gezeigten Komplex **144** zugeordnet werden.



**Schema 37:** Versuch der Synthese von Rhenium(V)-oxo-Komplexen mit Bis-(1,1'-methylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden)-Liganden nach Hor *et al.*<sup>17</sup>

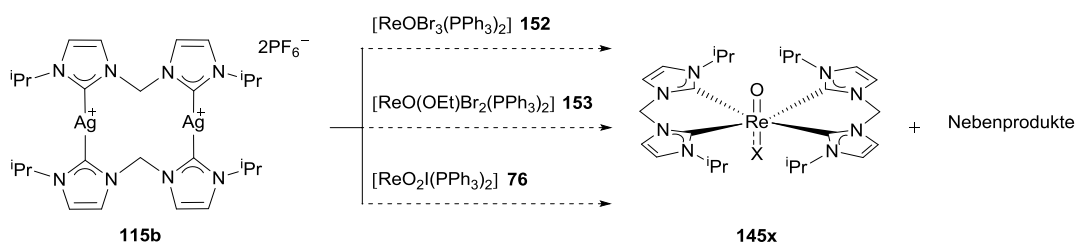
Aufgrund der Tatsache, dass keine Möglichkeit zur Aufreinigung des Komplexes gefunden werden konnte, wurde von weiteren Bemühungen abgesehen und der Fokus auf Transmetallierungen mit einem ähnlichen Ligandtypen unter Verwendung verschiedener Rhenium-Präkursoren gelegt.

Das eingesetzte Silbercarben **115a**, welches von Hor *et al.* als Transmetallierungsagens zur Darstellung eines Rhenium(V)-oxo-hydroxo-Carben-Komplexes (**116b**) diente, wurde nach literaturbekannter Syntheseroute hergestellt und mittels gängiger analytischer Methoden auf Reinheit überprüft.<sup>17</sup>

Die Umsetzungen mit den Rhenium-Präkursoren (**152/153**) erfolgten in einem Verhältnis von 2:1 (**115b:152** beziehungsweise **153**) bei Raumtemperatur in trockenem Acetonitril. Jedoch kam es in beiden Fällen, neben der gewünschten Rheniumkomplexbildung (**145x**) zur Protonierung des Liganden (ca. 9,4 ppm). Die Abtrennung dieser, bei der Reaktion entstehender protonierter Spezies sowie nicht reagierter eingesetzter Silbervorläufer (**115b**) konnte, selbst durch Filtration über Celite® und anschließenden Waschrufen mittels Toluol, Diethylether sowie Ethylacetat, nicht erreicht werden.

Aus diesem Grund wurde im Folgenden das Verhältnis von Silber-Präkursor (**115b**) in Bezug auf die eingesetzte Rheniumvorstufe reduziert. Dies soll einerseits die Menge der entstehenden Nebenprodukte, wie beispielsweise die Bildung protonierter Spezies verhindern beziehungsweise verringern und andererseits wäre die Abtrennung des überschüssigen, nicht für die Reaktion benötigten, Silbercarbens nicht nötig, was die Aufreinigung erheblich erleichtern würde.

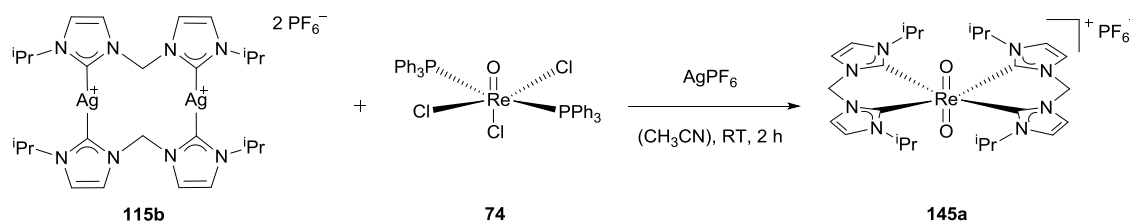
Unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen wurden **76** mit dem Silber-Präkursor **115b** in einem Verhältnis von 1:1 (**115b:76**) umgesetzt. Jedoch zeigte dies, selbst bei Zugabe von 1 Äq. NaI zur Stabilisierung des gewünschten Produktes, keine Verbesserung des Ergebnisses. Neben den Resonanzen des neu gebildeten Rheniumcarben-Komplexes (**145x**) kam es in demselben Maße wie zuvor zur Bildung von Nebenprodukten, welche nicht entfernt werden konnten.



**Schema 38:** Versuch der Synthese von Rhenium(V)-oxo-Komplexen mit Bis-(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden)-Liganden.

Ferner wurde  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit dem Silbercarben **115b** sowohl im Unter- als auch Überschuss zur Reaktion gebracht. Jedoch konnte auch hier selbst bei Zugabe einer externen Base wie beispielsweise Natriumacetat sowie zusätzlichem Silber(I)oxid das Produkt zwar hergestellt, aber die Bildung von Nebenprodukten nicht verhindert und der entstandene Rheniumcarben-Komplex nicht rein isoliert werden.

Erst die Kombination aus Zugabe von zusätzlichem  $\text{AgPF}_6$  und Aufreinigung *via* Hochleistungsflüssigkeitschromatographie brachte den gewünschten Erfolg. Für die Synthese von **145a** wurde **74** mit **115b** sowie  $\text{AgPF}_6$  (1:1:1) für 2 h bei Raumtemperatur in Acetonitril zur Reaktion gebracht. Nach Filtration über Celite®, um überschüssiges  $\text{AgPF}_6$  beziehungsweise  $\text{AgCl}$  abzutrennen, wurde das Filtrat getrocknet. Die Aufreinigung des Produktkomplexes (**145a**) erfolgte durch Lösen in Acetonitril und Aufreinigung mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, wodurch störende Nebenprodukte wie nicht umgesetztes Silbercarben (**115b**) sowie gebildete protonierte Spezies abgetrennt werden konnten.

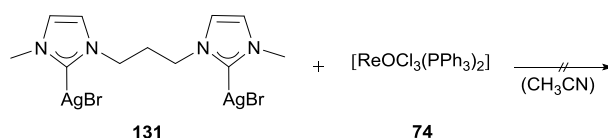


**Schema 39:** Synthese von Dioxo-bis-(1,1'-metylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden))rhenium(V)-hexafluorophosphat (**145a**).

Der luft- und feuchtigkeitsstabile Komplex (**145a**) konnte mittels NMR-Spektroskopie sowie FAB-MS zweifelsfrei charakterisiert werden, wobei das Molekülion  $[M+H]^+$  in sehr hoher Intensität bei der erwarteten Massenzahl (684,3) beobachtet wurde. Abweichend von der Literatur<sup>17</sup>, welche unter ähnlichen Bedingungen<sup>17</sup> Mono-oxo-hydroxo-NHC-Komplexe (**116**) unter Inertgastechiken synthetisierten, kann dieser *Trans*-Dioxo-rhenium(V)carben-Komplex (**145a**) aufgrund seiner Stabilität unter Normalbedingungen hergestellt werden und bildet die Basis der Synthese des ersten radioaktiv markierten Bis-NHC-<sup>188</sup>Rhenium-Komplexes.<sup>18</sup>

Aufbauend auf diesen Erfahrungen wurde die Synthese neuer Rheniumbiscarben-Komplexe mit ähnlichen Ligandsystemen versucht.

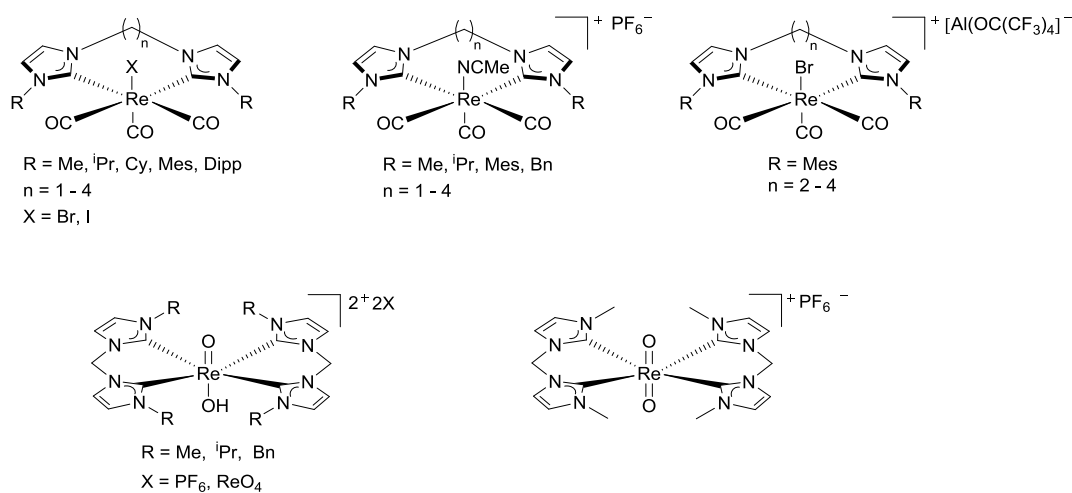
Ausgehend von dem literaturbekannten Silbercarben **131** wurden Transmetallierungsversuche mit  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt, um einen korrespondierenden Rhenium-oxo-NHC-Komplex zu generieren.<sup>19</sup>



**Schema 40:** Versuch der Synthese eines Rhenium(V)-Komplexes mit 1,1'-Propylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden)-Liganden mittels Transmetallierung in Acetonitril.

Es wurden zunächst beide Edukte in einem Verhältnis von 1:1 (**131:74**) für 2 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Allerdings konnten nach Filtration im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben den Resonanzen der eingesetzten Rheniumvorstufe (**74**) nur Signale protonierter Intermediate (9,13 ppm) beobachtet werden. Eine Verbesserung des Ergebnisses konnte auch durch eine Erhöhung des Verhältnisses von Silbercarben **131** zu  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  auf 1:2 (**131:74**) sowie verlängerte Reaktionszeiten auf 12 h nicht erzielt werden.

Die Tatsache, dass nur die Resonanzen der eingesetzten Rheniumvorstufe (**74**) sowie protonierter Spaltprodukte, nicht aber die des verwendeten Silbercarbens (**131**), auffindbar sind, kann zwei mögliche Ursachen haben. Entweder ist die Stabilität des nach der Dissoziation vom Silber intermediär in der Reaktionslösung vorliegenden freien Carbens problematisch, sodass der Transfer dessen auf die Rheniumvorstufe nicht erfolgen konnte, oder aber der Carbentransfer auf die Rheniumvorstufe führt zu einem instabilen Zwischenprodukt. Eine nicht vorhandene Stabilität eines der zu Beginn eingesetzten Reaktionspartner (**131**&**74**) in der Reaktionslösung bei dem hier verwendeten Lösungsmittel sowie Reaktionszeit und -temperaturen kann als Ursache ausgeschlossen werden, da Gil-Rubio und Vicente *et al.* die Darstellung von Gold-NHC-Komplexen mit diesem Silbercarben (**131**) unter eben diesen Reaktionsbedingungen gelang.<sup>19</sup> Weiterhin kann von einer prinzipiellen Koordination dieses Biscarbens an ein Rheniumzentrum ausgegangen werden, da sowohl neutrale als auch kationische Rhenium(I)-carbonylkomplexe mit diesem Liganden literaturbekannt sind.<sup>20</sup> Infolgedessen ist der eingesetzte Rhenium-oxo-Präkursor (**74**) in Kombination mit diesem Liganden vermutlich Grund des Scheiterns dieser Reaktion.



**Abbildung 9:** Relevante literaturbekannte Rheniumbiscarben-Komplexe.<sup>17-18,20-21</sup>

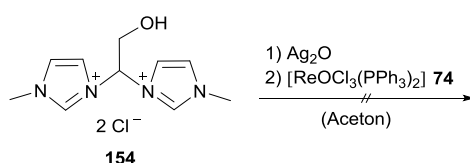
Während bei stabilen 18-Valenzelektronen Rheniumcarbonylbiscarben-Komplexen nur ein Bis-NHC-Ligand koordiniert ist, tragen sowohl 16 als auch 18 Valenzelektronen Rheniumoxobiscarben-Komplexe zwei Biscarbenliganden (siehe Abbildung 9).<sup>17-18,20-21</sup> Die hier verwendete längere und dadurch flexiblere Propylenbrücke ermöglicht dem Biscarben einen größeren Drehwinkel um die Rhenium-Carben-C2-Bindungsachse und sollte sich prinzipiell positiv auf die Komplexbildung auswirken.<sup>22</sup> Jedoch könnten durch den zusätzlichen Platzbedarf sterische Probleme auftreten, welche zu den negativen Resultaten führten.

Basierend auf den gewonnenen Forschungsergebnissen mit rein aliphatisch verbrückten sowie substituierten NHCs wird im Folgenden versucht sowohl die hydrophilen Eigenschaften als auch die thermodynamische und kinetische Stabilität von Rheniumbiscarben-Komplexen durch Koordination unterschiedlich funktionalisierter Ligandmotive zu verbessern.

### 2.3.2 Hydroxyl-, Ether-, Carboxy-funktionalisierte Biscarbenliganden

Die Verwendung von Ligandensystemen, welche Hydroxylgruppen enthalten, verbessern durch diesen polaren Substituenten nicht nur die Wasserlöslichkeit der entsprechenden Komplexe, sondern bieten auch Möglichkeiten zur Immobilisierung. Mittels dieser funktionellen Gruppe können Metallkomplexe beispielsweise durch Ether- beziehungsweise Esterbindungen über einen Linker an ein biologisch aktives Molekül gebunden werden.<sup>23</sup> Neben der weit verbreiteten Funktionalisierung an den Stickstoffatomen beziehungsweise im Rückgrat der NHCs wurden an dieser Stelle in der Alkylbrücke funktionalisierte Liganden verwendet, mit dem Gedanken, die sterischen sowie elektronischen Eigenschaften der Bis-NHC-Komplexe geringfügiger zu beeinflussen.<sup>24</sup>

Zunächst wurde versucht mittels Umsatz des Imidazoliumsalzes **154** mit Ag<sub>2</sub>O und einer Rheniumvorstufe (**74**) ohne Isolierung des intermediär gebildeten Silbercarbens den entsprechenden Rhenium-NHC-Komplex zu generieren. Das eingesetzte 1,1'-Methyl-3,3'-(1-Hydroxyethan-2,2-diyl)-diimidazoliumdichlorid wurde nach einer von Kühn *et al.* veröffentlichten Syntheseroute hergestellt und mittels gängiger analytischer Methoden auf Reinheit überprüft.<sup>24b</sup>



**Schema 41:** Versuch der Koordination eines 1,1'-Methyl-3,3'-(1-Hydroxyethan-2,2-diyl)-diimidazolium-Liganden an **74** in Aceton.

Im ersten Schritt wurde 1 Äq. des Bisimidazoliumsalzes **154** mit 1,5 Äq. Ag<sub>2</sub>O in trockenem Aceton für 4 h bei 60°C zur Reaktion gebracht und zur Abtrennung von AgCl über Celite® filtriert. Anschließend wurde für den Carbenttransfer von Silber auf Rhenium 1 Äq. ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hinzugefügt. Allerdings konnte sowohl bei einer Reaktionszeit von 1 h (Raum-

temperatur) sowie nach 3 Tagen bei Erwärmung auf 60°C keine Komplexbildung beobachtet werden.

Das Auffinden der eingesetzten Rheniumvorstufe (**74**) sowie protonierter Spaltprodukte lässt zwei Folgerungen zu. Einerseits könnte schon die Bildung des Silbercarbens nicht erfolgreich verlaufen sein und andererseits könnte dieses entstanden, jedoch der darauffolgende Carben-transfer nicht funktioniert beziehungsweise der entstandene Rheniumkomplex nicht stabil genug sein. Da mit diesem Liganden (**154**) zwar ein Palladium<sup>24b</sup> – allerdings bis dato kein Silbercarben-Komplex literaturbekannt ist, wurde im Folgenden ein Ligand verwendet, von welchem die Syntheseroute des Silbercarben-Komplexes publiziert ist. Dadurch kann zumindest die Bildung Silbercarbens als Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

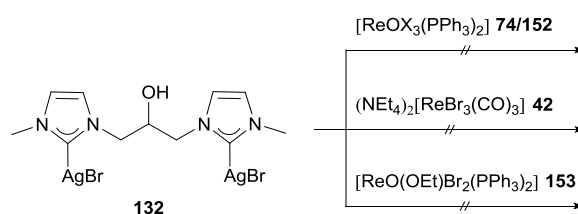
Für die Synthese eines Rhenium-Bis-NHC-Komplexes mit einer funktionalisierten Propylenbrücke wurde das entsprechende Silbercarben (**132**) nach einer von Kühn *et al.* veröffentlichten Vorschrift hergestellt und mittels gängiger analytischer Methoden auf Reinheit überprüft.<sup>25</sup>

Die Transmetallierungsversuche erfolgten mit verschiedenen Rheniumvorstufen (**42/74/152/153**) sowie Variation des Verhältnisses der eingesetzten Edukte. Jedoch führte dies unabhängig von den verwendeten Reaktionsbedingungen wie beispielsweise unterschiedlichen Reaktionszeiten und -temperaturen nicht zu dem gewünschten Erfolg.

Die Umsetzung von 4 Äq. sowie 2 Äq. **132** mit je 1 Äq.  $\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2$  (X:Cl,Br) erfolgte in trockenem DMSO bei Raumtemperatur. Allerdings waren sowohl nach 24 h als auch einer verkürzten Reaktionszeit von 16 h die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren nahezu identisch. An Stelle des gewünschten Produktes konnten in allen Ansätzen die Resonanzen der eingesetzten Rheniumvorstufe (**74/152**), die Signale des protonierten Imidazoliumsalzes (9,20 ppm) sowie Spaltprodukte aufgefunden werden. Eine weitere Reduzierung des Verhältnisses der Edukte (**132:42**; 1:1) sowie Reaktionszeit auf 12 h brachten ebenso wie der Einsatz der Rheniumvorstufe **153** im Überschuss (bezogen auf **134**) keine substanzielle Verbesserung des Ergebnisses. Nach einer Reaktionszeit von 12 h bei 110°C konnten im <sup>1</sup>H-NMR keine Resonanzen des entsprechenden Imidazoliumsalzes, jedoch die Signale des verwendeten Präkursors **153** sowie gebildeter, protonierter Intermediate aufgefunden werden. Das Auffinden protonierter Spezies in allen Ansätzen deutet auf eine Zersetzung des Liganden hin. Dies könnte neben den eingesetzten Rhenium-Präkursoren vor allem aber den verwendeten Reaktionsbedingungen geschuldet sein.



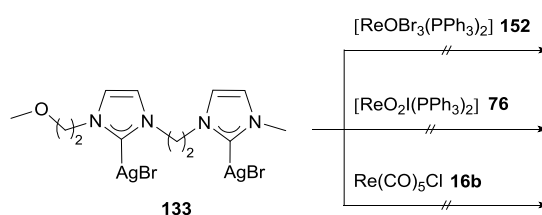
Das Ligandmotiv an sich, von welchem neben Silber<sup>25</sup>- auch Palladium<sup>25</sup>- und Rhodiumkomplexe<sup>26</sup> literaturbekannt sind, sollte weiterhin als potentieller Kandidat für neue wasserlösliche Rhenium-NHC-Komplexe in Betracht gezogen werden. Neben dem Wechsel des verwendeten Rhenium-Präkursors zu beispielsweise  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  könnte ein zusätzlicher Baseneinsatz eine Verbesserung der Ergebnisse mit sich bringen. Analog den Syntheserouten literaturbekannter Metall-NHC-Komplexe mit diesem Liganden, bei welchem interne Basen verwendet wurden, müssen in diesem Falle allerdings, analog Kühn *et al.*<sup>26</sup>, externe Basen wie beispielsweise  $\text{NaH}$  zum Einsatz kommen.<sup>25-26</sup> Diese könnten bei der Transmetallierung unterstützend agieren beziehungsweise bei einer direkten Deprotonierung des Imidazoliumsalzes (ohne den Weg über einen Silber-Präkursor) und anschließenden Reaktion mit einer Rheniumvorstufe verwendet werden.



**Schema 42:** Versuch der Koordination eines 1,1'-Methyl-3,3'-(2-hydroxypropyl)diimidazolin-2,2'-yliden-Liganden an verschiedene Rhenium-Präkursoren (**42/74/152/153** mit X: Br, Cl) mittels Transmetallierung von einem Silber(I)-NHC (**132**).

Zur Darstellung neuer Rhenium-NHC-Komplexe mit Ether-funktionalisierten Biscarbenliganden wurde ein potentiell dreizähliger Ligand bestehend aus zwei, über eine kurze Alkylbrücke verbundenen NHCs, von denen eines einen schwach bindenden Donor in der Seitenkette enthält, gewählt. Dieser könnte dann durch zusätzliche Koordination an das Metallzentrum wie zum Beispiel im Falle von Ruthenium einen CCO-Biscarben-Komplex ergeben.<sup>27</sup>

Ausgehend von dem literaturbekannten Silbercarben<sup>27</sup> **133** werden Transmetallierungsversuche mit verschiedenen Rheniumvorstufen (**152/76/16b**) durchgeführt, um entsprechende Rhenium(V)- beziehungsweise Rhenium(I)-NHC-Komplexe darzustellen.



**Schema 43:** Versuch der Synthese eines Rhenium-NHC-Komplexes mit einem Ether-funktionalisierten Biscarbenliganden.

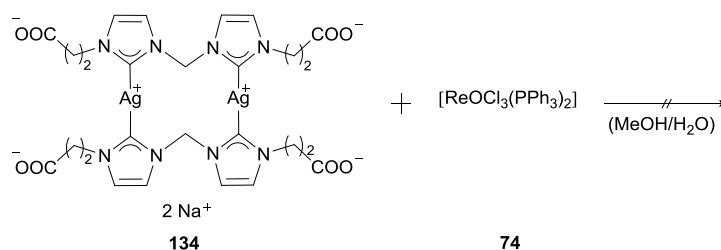
Die Umsetzung von 1 Äq.  $\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2$  mit 2 Äq. Silbercarben **133** ergab allerdings nach 16 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur und anschließender Filtration über Celite® nicht den gewünschten Rhenium-NHC-Komplex. Ebenfalls konnte keine Verbesserung des Ergebnisses durch Austausch des Rhenium-Präkursors erzielt werden. Bei der Reaktion von  $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$  mit **133** konnten nach 24 h und Filtration ebenfalls nur die eingesetzte Rheniumvorstufe (**76**) sowie die Resonanzen des Bisimidazoliumsalzes (9,20 ppm) eindeutig zugeordnet werden.

Überdies stellte sich auch die Reaktion mit einem Rhenium(I)-Präkursor (**16b**) als nicht erfolgreich heraus. Je 1 Äq.  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  und **133** wurden für 24 h unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Nach anschließender Filtration konnten aber im NMR-Spektrum an Stelle des erwarteten Rhenium-NHC-Komplexes nur die Signale protonierter Intermediate aufgefunden werden.

Folglich konnten unabhängig von den verwendeten Rheniumvorstufen (**152/76/16b**) und Reaktionsbedingungen keine Rhenium-NHC-Komplexe mit diesem Liganden erhalten werden. Die Ursache hierfür konnte bisher nicht gefunden werden. Neben einer erforderlichen Anpassung der Reaktionsbedingungen sowie Verwendung anderer Rheniumvorstufen könnte aber auch das eingesetzte Ligandmotiv selbst der Grund für das Misslingen sein. Möglicherweise könnte die Länge der Seitenkette, welche die Etherfunktionalität enthält – unabhängig davon, ob es zu einer zusätzlichen Koordination an das Metallzentrum kommt – die Komplexbildung sterisch beziehungsweise elektronisch negativ beeinflussen.

Wie in 2.2.3.2 beschrieben verbessern Carboxy-funktionalisierte Liganden nicht nur die Wasserlöslichkeit sondern bieten auch die Möglichkeit zur Kopplung der Metallkomplexe an Biomoleküle. Die Wahl des hier verwendeten symmetrisch substituierten Biscarbens bietet gegenüber dem in 2.2.3.2 eingesetzten Monocarben folgende Vorteile. Neben der Verbesserung der thermodynamischen Stabilität entstehender Metall-Biscarben-Komplexe durch Chelatisierung und Ausbildung eines energetisch günstigen Sechsrings werden sterisch weniger anspruchsvolle Substituenten an den Stickstoffseitenketten verwendet.

Für die Synthese eines Rhenium-Bis-NHC-Komplexes mit einem zweifach Carboxy-funktionalisierten Liganden wurde das entsprechende Silbercarben (**134**) nach einer Vorschrift von Santini *et al.* hergestellt und mittels gängiger analytischer Methoden auf Reinheit überprüft.<sup>28</sup>



**Schema 44:** Versuch der Koordination eines Carboxy-funktionalisierten Biscarbenliganden an **74**.

Die Umsetzung von 1 Äq. **74** mit 2 Äq. **134** erfolgte bei Raumtemperatur in einer Mischung aus entgastem Methanol und Wasser (1:1). Nach 12 h Reaktionszeit und Filtration über Celite® konnte allerdings neben den Resonanzen der eingesetzten Edukte (**134&74**) lediglich die Bildung des korrespondierenden Imidazoliumsalzes (9,19 ppm) beobachtet werden. Auch führte der Einsatz der Edukte im Verhältnis 1:1 (**74:134**) und Verkürzung der Reaktionszeit auf 2 h zu keiner Verbesserung des Ergebnisses. Das Auffinden beider Edukte (**134&74**) lässt darauf schließen, dass zum Teil keine Reaktion erfolgte. Andererseits konnten die Resonanzen des korrespondierenden Imidazoliumsalzes eindeutig zugeordnet werden. Dies spricht dafür, dass der Biscarbenligand zwar vom Silber dissoziiert, allerdings anstatt mit der Rheniumvorstufe zu reagieren, protoniert wird.

Demzufolge sind die Transmetallierungsversuche mit diesem Liganden als gescheitert zu betrachten. Dies könnte zum einen an den gewählten Reaktionsbedingungen, welche möglicherweise angepasst werden müssen, zum anderen an den eingesetzten Edukten liegen. Gegebenenfalls könnte die Verwendung anderer Rheniumvorstufen sich hier als zielführend herausstellen.

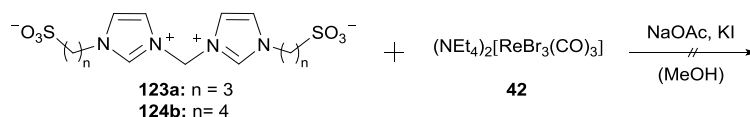
Zusammenfassend stellten sich alle Bemühungen neue potentiell wasserlösliche Rhenium-NHC-Komplexe durch Verwendung von Ligandsystemen, welche Hydroxyl-, Carboxy- sowie Ether-Funktionalitäten enthalten, darzustellen als erfolglos heraus. Gegenwärtig kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob dies den verwendeten Reaktionsbedingungen geschuldet ist oder an den ausgewählten Reaktionspartnern selbst liegt.

### 2.3.3 Sulfoziierte Biscarbenliganden

Zur Herstellung von Rhenium-NHC-Komplexen mit sulfoziierten Biscarbenliganden werden die in 2.1 beschriebenen Wege begangen.

#### 2.3.3.1 Direkter Umsatz des Imidazoliumsalzes mittels externe Base

Zur Darstellung von Rhenium-NHC-Komplexen mit sulfoziierten Biscarbenliganden wurde zunächst versucht unter Einsatz einer externen Base die sulfoziierten Imidazoliumsalze an das Rhenium zu koordinieren, wie es von Peris *et al.* unter anderem für wasserlösliche Iridium(III)-NHC Komplexe beschrieben wurde.<sup>29</sup> Als Base der Wahl wurde hierbei Natriumacetat verwendet, da sie eine relativ schwache Base ist (pKs 4,75) und somit nicht die Gefahr besteht die aciden Bruckenwasserstoffe zu deprotonieren, was den Zerfall des Biscarbenliganden zur Folge hätte.<sup>30</sup>

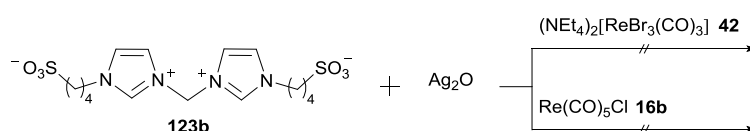


**Schema 45:** Versuch der Synthese von Rhenium-NHC-Komplexen mit sulfoziierten Biscarbenliganden durch direkten Umsatz der Imidazoliumsalze **123a,b** mittels NaOAc als Base in Methanol.

Die Umsetzung der Liganden **123a,b** mit  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  unter Zugabe von Natriumacetat liefert unter den von Peris *et al.* beschriebenen Bedingungen keinen positiven Reaktionsverlauf, da im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum die Resonanzen der Rheniumvorstufe (**42**) sowie des eingesetzten Imidazoliumsalzes (**123a,b**) bei ca. 9 ppm sichtbar sind. Dies deutet darauf hin, dass entweder keine Deprotonierung stattgefunden hat und somit auch keine Reaktion des Liganden mit der Rheniumvorstufe stattfinden konnte, oder die Bildung des freien Carbens erfolgte, dieses jedoch in der Reaktionslösung nicht lange genug stabil war, um mit der Rheniumvorstufe zu reagieren. Auch könnte die Löslichkeit der Edukte in Methanol zu gering sein. Deshalb wurde im Folgenden der häufig begangene Weg der Transmetallierung gewählt.

### 2.3.3.2 Transmetallierung ohne Isolierung des intermediär gebildeten Silbercarbena

Die Syntheseroute, welche sich mit diesen sulfonierten Liganden für andere Metalle (Ruthenium, Rhodium, Iridium, Osmium) als erfolgreich erwiesen hat, das heißt das entsprechende Silbercarben zu generieren und ohne Isolierung direkt mit der Metallvorstufe umzusetzen, führte allerdings hier nicht zum gewünschten Erfolg.<sup>28,31</sup>



**Schema 46:** Versuch der Koordination von **123b** an Rhenium(I)-Präkursoren (**42/16b**) *via* Transmetallierung ohne Isolierung des intermediär gebildeten Silbercarbena.

Bei der Umsetzung von **123b** mit Silberoxid und Natriumchlorid (1:1:1) und Zugabe von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  nach vorheriger Filtration des Reaktionsgemisches waren – unabhängig von Variation der Reaktionsparameter wie etwa zusätzlicher Basenzugabe und Variation der Reaktionszeit – im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur die Signale der Edukte (**123b,42**) sowie neue nicht zuordenbare Resonanzen zu sehen. Ebenso führten Variationen der Reaktionsbedingungen wie beispielsweise der Austausch der Metallvorstufe sowie das Weglassen des Filtrationsschrittes vor Zugabe des Rhenium-Präkursors zu keinem Erfolg.

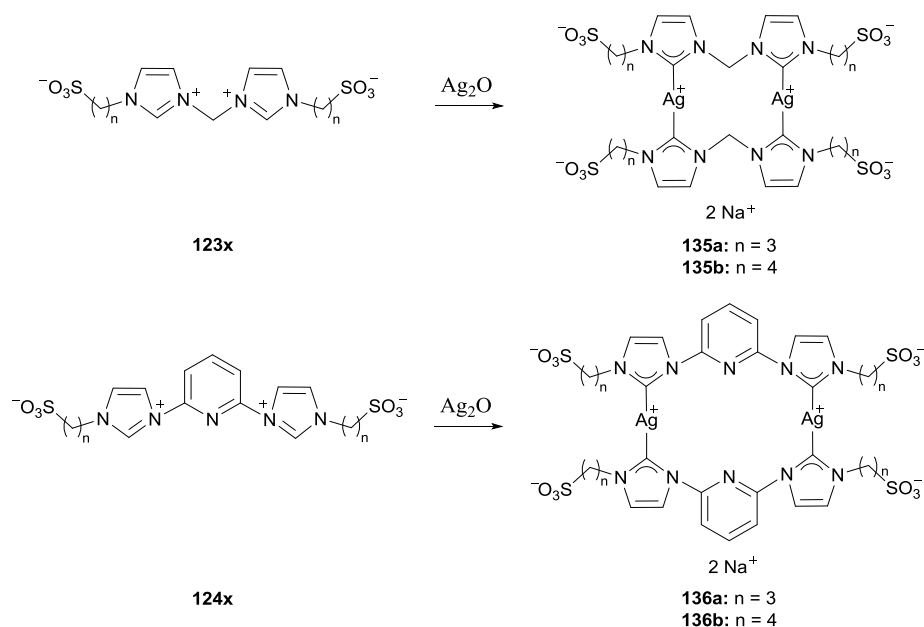
Des Weiteren wird zuerst ein Äquivalent des Imidazoliumsalzes **123b** mit einem Äquivalent  $\text{Ag}_2\text{O}$  sowie einem Äquivalent  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (**16b**) in trockenem Dichlormethan zur Reaktion gebracht und anschließend über Celite® filtriert, um überschüssige Nebenprodukte zu entfernen. Dies führt allerdings zu einer weiteren Verschlechterung der Ergebnisse, da im NMR-Spektrum nur Signale von Spaltprodukten sichtbar sind.

Um den negativen Einfluss von eventuell nicht durch die Filtration abgetrennten, störenden Nebenprodukten auszuschließen, werden im Folgenden die Silbercarben-Komplexe isoliert und gereinigt, bevor sie mit der Metallvorstufe zur Reaktion gebracht werden.

### 2.3.3.3 Transmetallierung via isolierter Silbercarbene

#### 2.3.3.3.1 Synthese der Silber(I)carbene

Für die Synthese von Rheniumkomplexen mit sulfonierten NHC Liganden wurden korrespondierende Silber(I)carben-Komplexe hergestellt.<sup>28,31</sup>

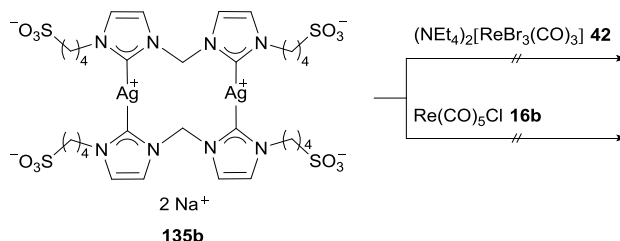


**Schema 47:** Synthese von Silber(I)-NHC-Komplexen mit sulfonierten Biscarbenliganden.<sup>28,31</sup>

Die Umsetzung der Liganden (**123x**&**124x**) mit Silber(I)oxid erfolgt in Wasser beziehungsweise einer Mischung aus Wasser und Methanol (50°C, 90 min). Nach Filtration über Celite® können die entsprechenden Silber(I)carben-Komplexe (**135**&**136**) mit Diethylether ausgefällt und abgetrennt werden. Die luft- und feuchtigkeitsstabilen Komplexe sind beige Feststoffe, welche bis dato durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse identifiziert wurden. Allerdings fehlen die Charakterisierungen via Massenspektrometrie und es konnten noch keine Kristalle von den nicht literaturbekannten Komplexen (**136**) erhalten werden. Diese Silber(I)carbene sind nicht nur luft- und feuchtigkeitsstabil, sondern auch aufgrund des Natrium-Gegenions weniger lichtempfindlich, was eine Handhabung als Transmetallierungsagenzien erleichtert.

### 2.3.3.3.2 Transmetallierung

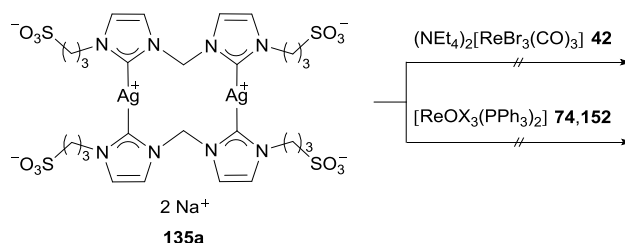
Die Silbercarbene werden für den Carbenttransfer mit verschiedenen Rheniumvorstufen unter Variation der Reaktionsparameter umgesetzt.



**Schema 48:** Versuch der Transmetallierung mit **135b** und verschiedenen Rhenium(I)-Präkursoren (**42,16b**).

Die Reaktion von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  mit dem Silbercarben **135b** ergibt unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht den gewünschten Rhenium-NHC-Komplex. Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen, Reaktionszeiten und unter Zugabe von Natriumacetat durchgeführt. Bei einem Verhältnis von Silbercarben **135b** zu Rheniumvorstufe **42** (1:1) kam es sowohl bei Raumtemperatur (12 h) als auch bei  $60^\circ\text{C}$  (24 h) zur ausschließlichen Bildung des entsprechenden Imidazoliumsalzes. Auch führte eine Erhöhung des Verhältnisses des eingesetzten Silbercarbena (1:2; **135b:42**) bei  $54^\circ\text{C}$  nach 3 h ausschließlich zur Salzbildung. Anhand von  $^1\text{H-NMR}$  Experimenten sollte der Reaktionsverlauf untersucht werden. Es zeigte sich, dass bei einem Verhältnis von 1:1 (**135b:42**) bei  $54^\circ\text{C}$  einen Tag lang keine Reaktion erfolgte und nach vier Tagen ausschließlich das entsprechende Imidazoliumsalz (**123b**) aufzufinden war. Bei Zugabe von 2. Äq. Natriumacetat konnten im NMR-Spektrum bei  $54^\circ\text{C}$  nach einer Stunde Signale des nicht umgesetzten Silbercarbena (**135b**) sowie des Imidazoliumsalzes (**123b**) beobachtet werden, nach weiteren vier Tagen hingegen konnten keine Resonanzen mehr eindeutig zugeordnet werden. Bei einer Erhöhung des Verhältnisses der eingesetzten Rheniumvorstufe (1:2; **135b:42**) konnten nach 1 h neben den Resonanzen der Edukte (**135b,42**) neue Signale im Bereich von 7 ppm aufgefunden werden. Diese sind auch nach neun Tagen noch vorhanden, allerdings in sehr geringen Intensitäten, sodass sie nicht eindeutig zugeordnet werden können. Auch bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $100^\circ\text{C}$  können diese Signale neben den Resonanzen der Edukte bis zu drei Tage gefunden werden. Nach sechs Tagen sind diese in der gleichen geringen Intensität neben den Resonanzen des Imidazoliumsalzes (**123b**) vorhanden. Das eingesetzte Silbercarben **135b** hingegen ist nicht mehr sichtbar. Auch ein Austausch der eingesetzten Rheniumvorstufe mit **16b** stellte sich als nicht zielführend heraus. Hierfür wurden ein Äquivalent des Silbercarbena **135b** mit einem

Äquivalent  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  in Dichlormethan unter Rückfluss für zwei Tage zur Reaktion gebracht. Allerdings waren auch hier im  $^1\text{H-NMR}$  nur Resonanzen von Spaltprodukten sichtbar. Des Weiteren wurde **135a** mit der Rhenium(I)-vorstufe (**42**), welche Carbonylliganden enthält, als auch mit verschiedenen Mono-oxo-Rhenium(V)-Präkursoren umgesetzt.



**Schema 49:** Versuch der Transmetallierung mit **135a** und verschiedenen Rhenium-Präkursoren (**4**, **152**; X: Br, Cl).

Die Versuche aus  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  mit **135a** einen entsprechenden Rheniumcarben-Komplex herzustellen schlugen fehl. Nach einer Reaktionszeit von 16 h in siedendem Methanol konnten im NMR-Spektrum, trotz zusätzlicher Basenzugabe (Natriumacetat) nur Resonanzen der eingesetzten Rheniumvorstufe (**42**) sowie die Bildung eines Imidazoliumsalzes (**123a**) beobachtet werden. Dies zeigt einerseits, dass eine Reaktion stattgefunden hat, da das Silbercarben **135a** nicht mehr vorhanden ist, andererseits, dass auch die zusätzliche Basenzugabe nicht die Bildung des Imidazoliumsalzes **123a** verhindern beziehungsweise dieses wieder zu deprotonieren vermag.

Ähnliche Ergebnisse konnten auch bei den Reaktionen des Silbercarbena **135a** mit verschiedenen Rhenium-monooxo-Präkursoren (**74/152**) beobachtet werden.

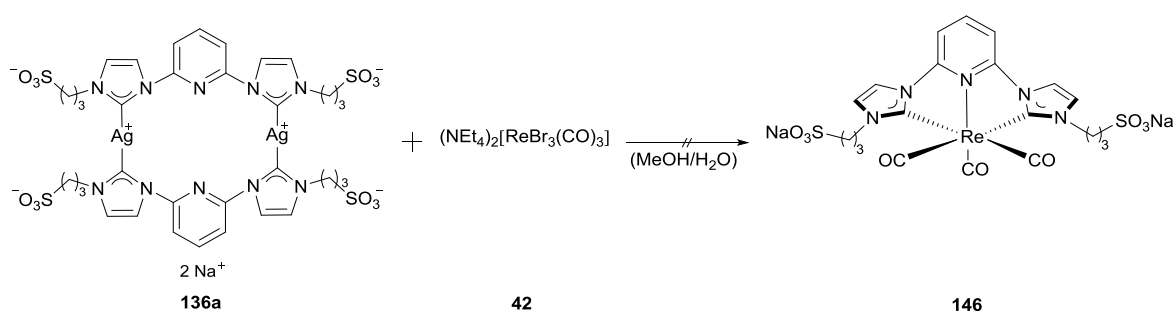
Die Reaktion von  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  mit **135a** führte bei Raumtemperatur unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels, Reaktionsdauer (2 h, 21 h) beziehungsweise zusätzlicher Zugabe von  $\text{AgPF}_6$  nicht zur Bildung des gewünschten Rhenium-NHC-Komplexes.

Bis dato wurde versucht die Aktivierungsenergie beziehungsweise eine Reaktivitätssteigerung mittels Wärmeenergie durch Ölbäder zu erreichen. Da dies nicht zum Erfolg führte, wird eine andere Herangehensweise für die Reaktion von **135a** mit  $\text{ReBr}_3(\text{PPh}_3)_2$  getestet. Im Zuge eines  $^1\text{H-NMR}$ -Experimentes wurde je 1 Äq. der Edukte (**135a** & **152**) in deuteriertem Acetonitril gelöst und für insgesamt 5 h im Ultraschallbad bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Jedoch konnte auch unter diesen Bedingungen lediglich die Bildung eines Imidazoliumsalzes – erkennbar an der Resonanz des aciden Protons – beobachtet werden.



Demzufolge konnte unabhängig von den Reaktionsbedingungen kein Rheniumkomplex mit einem 1,1'-Methyl-3,3'-di-propylsulfonatoimidazolium-2-yliden-Liganden hergestellt werden.

Des Weiteren wurde versucht einen Bis-NHC-Liganden mit einem verbrückenden Pyridin an ein Rhenium zu koordinieren, um einen CNC-Pinzer-Rheniumcarben-Komplex darzustellen. CNC-Pinzerkomplexe sind für Metalle wie beispielsweise Eisen, Palladium und Magnesium literaturbekannt,<sup>13,32</sup> für das Metall Rhenium hingegen gibt es bis dato nur Beispiele für CCC- und PCP-Rheniumpinzerkomplexe.<sup>20b,33</sup>



**Schema 50:** Versuch der Synthese eines CNC-Pinzer-Rheniumcarben-Komplexes.

Die Umsetzung von 1 Äq. **136a** mit 2 Äq.  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  ergab allerdings nach 12 h nicht den erwünschten Rheniumcarben-Komplex **146**, bei welchem zusätzlich zu den Carben-Kohlenstoffen anstatt einer Rhenium-Brombindung eine Koordination des Stickstoffatoms des Pyridinliganden analog des von Peris *et al.* publizierten Palladiumkomplexes<sup>29b</sup> erwartet wurde. Im <sup>1</sup>H-NMR konnten allerdings, neben den Resonanzen der eingesetzten Edukte (**136a**&**42**), nur die Signale des Bisimidazoliumsalzes **124a** – allerdings ohne das charakteristische Signal der aciden Protonen der C2-Atome (9,89 ppm) – zugeordnet werden. Somit hat auch dieser Versuch nicht zu dem gewünschten Ergebnis geführt.

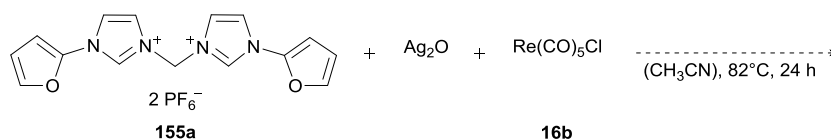
Zusammenfassend ist zu sagen, dass unabhängig von den gewählten Syntheserouten, Rheniumvorstufen und Reaktionsbedingungen keine neuen Rhenium-NHC-Komplexe mit diesem Ligandtypen darstellbar waren. Die Ursache dafür konnte bisher nicht gefunden werden. Möglicherweise könnte die Länge dieser nicht-koordinierenden Seitenkette, welche zwar sterisch nicht als anspruchsvoll anzusehen ist, beziehungsweise die in dieser Seitenkette enthaltene – wenn auch nur leicht nukleophile – Sulfonatgruppe mit dem Metallzentrum interagieren und somit sterisch wie auch elektronisch die Komplexbildung im negativen Sinne beeinflussen. Für die Synthese neuer stabiler Rhenium-NHC-Komplexe mit diesem Ligandmotiv sind vor allem weiterführende Experimente bezüglich der Ursache des Auffindens von Imidazoliumsalzen beziehungsweise protischen Inermediaten, welche für eine Zersetzung der eingesetzten Liganden spricht, von Interesse.

## 2.3.4 Thionyl- und Furanyl-funktionalisierte Biscarbenliganden

### 2.3.4.1 Direkter Umsatz

Für die Synthese von Rheniumkomplexen mit Thionyl- beziehungsweise Furanyl-funktionalisierten NHC-Liganden wurde zunächst der direkte Umsatz des entsprechenden Bisimidazoliumsalzes (**155**) mit einer Rheniumvorstufe (**16b**) unter Zugabe von Silber(I)oxid als interne Base gewählt.

Alle im Folgenden eingesetzten Bisimidazoliumsalze **155** wurden von MSc. Julia Rieb nach literaturbekannten Methoden hergestellt und vor Verwendung mittels NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse auf Reinheit überprüft.<sup>34, 35</sup>

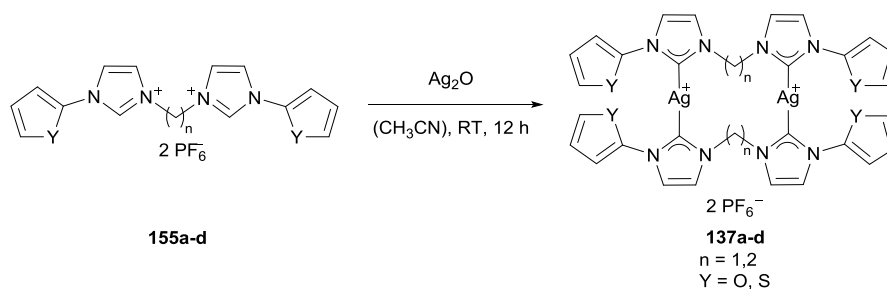


**Schema 51:** Versuch der Synthese eines Rhenium(I)-NHC-Komplexes mit einem Furanyl-funktionalisierten Biscarbenliganden durch direkten Umsatz des Imidazoliumsalzes **155a**.

Die Umsetzung von 3,3'-Methylenbis-(1-furan-2-yl)-1H-imidazoliumhexafluorophosphat (**155a**) mit Silber(I)oxid und  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (1:2:1) erfolgte in trockenem Acetonitril ( $82^\circ\text{C}$ , 24 h). Nach Filtration über Celite® konnten im  $^1\text{H}$ - sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum neue in den relevanten Bereichen auftretende Signale aufgefunden werden. Dies sowie die Tatsache, dass die Resonanzen des eingesetzten Bisimidazoliumsalzes (**155a**) nicht mehr sichtbar waren, spricht für eine Koordination des Liganden an ein Metall und somit einen positiven Reaktionsverlauf. Zu diesem Zeitpunkt konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass eine Koordination an Silber ohne einen weiteren Carbentransfer auf Rhenium erfolgte, da eine Aufreinigung des Produktes für weitere Analytik nicht möglich war.

Daraufhin wurden korrespondierende Silber(I)carben-Komplexe hergestellt, welche dann als Transmetallierungsagenzien dienen sollten.

### 2.3.4.2 Silber(I)biscarben-Komplexe



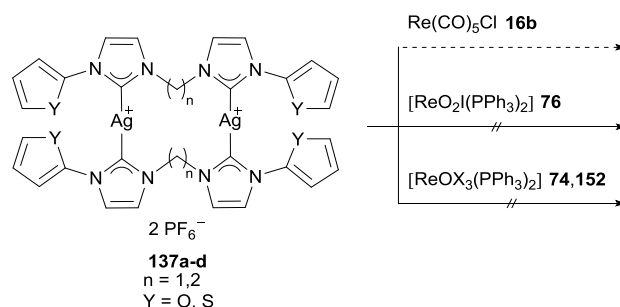
**Schema 52:** Silber(I)biscarben-Komplexe mit Thionyl- und Furanyl-funktionalisierten Biscarbenliganden.

Die Umsetzung der Liganden **155** mit Silber(I)oxid, welches als interne Base zur Deprotonierung der Bisimidazoliumsalze dient, erfolgte unter milden Reaktionsbedingungen (Acetonitril, Raumtemperatur, 12 h). Nach Filtration über Celite® konnten die entsprechenden Silber(I)carben-Komplexe **157** mit Diethylether über Fällung abgetrennt werden. Die luft- und feuchtigkeitsstabilen Komplexe (**157**) sind elfenbeinfarbene Pulver, welche bis dato durch NMR-Spektroskopie und ESI- beziehungsweise FAB-MS identifiziert wurden. Es konnte für alle Komplexe das einfach positiv geladene Kation  $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$  in hoher Intensität bei den erwarteten Massenzahlen für die Di-(Bis-NHC)-disilber(I)-Komplexe zugeordnet werden.

In den  $^1\text{H-NMR}$  Spektren sind keine Resonanzen im Bereich von 8,84-9,25 ppm mehr sichtbar, in welchem die aciden Protonen der eingesetzten Bisimidazoliumsalze auftreten. Dies zeigt eine Deprotonierung der Imidazoliumsalze und Koordination an die Silberatome. Für eine symmetrische Koordination der Liganden an das Silber spricht das Auftreten von nur einem Signalsatz sowohl für die Protonen der Alkylbrücke als auch für die Protonen der Thionyl- beziehungsweise Furanylringe, welche je als Dublett von Dubletts auftreten. Die Protonen des Imidazoliumrückgrats (C4, C5) treten als zwei gesonderte Dubletts mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{H,H}} = 1,9\text{-}2,0$  Hz auf. Die Resonanzen der Carben-Kohlenstoffe (C2) im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum bei 146 ppm (**137a,b**) und 141 ppm **137d,c** verdeutlichen den untergeordneten Einfluss der Länge der Alkylbrücke sowie des Rings, da ähnliche C2-Silber-Wechselwirkungen vorliegen müssen. Somit kann in allen Komplexen von einer ähnlichen Koordinationsumgebung ausgegangen werden.

### 2.3.4.3 Transmetallierung

Die Reaktionen von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  mit den Silbercarbenen **137a,d** im Verhältnis 1:1 (**16b:137a** bzw **137d**) erfolgten in trockenem Dichlormethan bei  $50^\circ\text{C}$  beziehungsweise  $70^\circ\text{C}$  (24 h). Die Reaktionslösungen wurden über Celite® filtriert und eine weitere Aufreinigung durch Fällung mit Diethylether durchgeführt. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind neben den Resonanzen der eingesetzten Silbercarbene (**137a,d**) neue Signale in den relevanten Bereichen sichtbar. Dies spricht zumindest für einen teilweisen Umsatz und somit Carbentransfer von Silber auf Rhenium. Für eine weitere Analytik und dadurch genauere Aussagen über den Erfolg der Synthesen müssen die Produkte jedoch aufgereinigt werden, was bis dato nicht erreicht werden konnte.



**Schema 53:** Transmetallierungsversuche von Silber(I)-NHC-Komplexen **137** mit verschiedenen Rhenium-Präkursoren (**16b/74/76/152** mit X: Br, Cl).

Die Umsetzung der Silbercarbene **137** mit verschiedenen Rhenium-oxo-Präkursoren in trockenem Acetonitril lieferte auch bei Variation der Reaktionsbedingungen keinen Umsatz. Sowohl für die Reaktion von **76** als auch **74** und **152** konnte weder bei Raumtemperatur noch bei einer Erwärmung des Reaktionsgemisches auf max.  $40^\circ\text{C}$  für bis zu 14 Tage die Bildung eines entsprechenden Rhenium-NHC-Komplexes beobachtet werden.

Bei Reaktionen, in welchen  $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$  als Metallvorstufe verwendet wurde, konnten im NMR-Spektrum lediglich die Hauptsignale der Metallvorstufe (**76**) eindeutig zugeordnet werden. Die zusätzlich im Bereich von 7-8 ppm auftretenden Signale, welche verhältnismäßig gering sichtbar sind, können nicht identifiziert werden. Das Auftreten eines Signals in dem Bereich, welcher für acide Protonen an der C2-Position von Imidazoliumsalzen charakteristisch ist, spricht für eine Zersetzung des Silbercarben-Komplexes und damit einhergehende Bildung verschiedener, protonierter Ligand-Spezies. Diese konnte auch durch Zugabe von zusätzlichem Natriumacetat nicht verhindert werden.

Die Reaktion von Thionyl-funktionalisierten NHC-Silber-Komplexen (**137b,d**) mit Rhenium-mono-oxo-Präkursoren (**76/74/152**) ergibt ebenfalls nicht die erwünschten Rhenium-NHC-Komplexe. Neben nicht reagiertem Silbercarben-Komplex (**137b,d**) können sowohl im Protonen- als auch Kohlenstoff-Spektrum die Signale der entsprechenden Bisimidazoliumsalze (**155b,d**) eindeutig zugeordnet werden. Auch sind keine neu auftretenden Signale vorhanden, welche für einen zumindest partiellen Umsatz zu Rheniumcarben-Komplexen sprechen würden.

Folglich konnten unabhängig von den verwendeten Rhenium(V)vorstufen und Reaktionsbedingungen keine Rhenium(V)biscarben-Komplexe mit diesen Liganden erhalten werden. Die Ursache hierfür konnte bisher nicht gefunden werden. Die Versuche entsprechende Rhenium(I)-NHC-Komplexe zu synthetisieren zeigten bis dato zwar keine zufriedenstellenden Ergebnisse, jedoch sollten weitere Forschungsanstrengungen in diese Richtung mit beispielsweise  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  als Rhenium-Präkursor unternommen werden.

## 2.4 Metallierungsversuche von Rhenium und Silber sowie Silberbiscarben-Komplexe als potentielle Transmetallierungsagenzien

Mit dem Gedanken die physikalischen und chemischen Eigenschaften neuer NHC-Komplexe im Hinblick auf eine potentielle medizinische Anwendung zu optimieren, wurde im Folgenden versucht durch Einbringen von Chiralität beziehungsweise Funktionalisierung mittels  $\pi$ -Akzeptorliganden sowohl in der Brücke als auch im Rückgrat der NHC-Ringe den elektronischen sowie sterischen Einfluss auf die Komplexbildung (sowie spätere Stabilität der Komplexe) zu testen.

Neben dem direkten Umsatz der gewählten Liganden mit verschiedenen Rhenium-Präkursoren, um entsprechende Rhenium-NHC-Komplexe zu erhalten, wird des Weiteren die Darstellung neuer Silber-NHC-Komplexe, welche dann als Transmetallierungsagenzien dienen sollen, angestrebt.

Die im Folgenden verwendeten Bisimidazoliumsalze (**156-160**) werden nach literaturbekannten Methoden hergestellt und mittels gängiger analytischer Methoden auf Reinheit überprüft.<sup>36</sup>

### 2.4.1 Biscarbenliganden mit chiralen Brücken

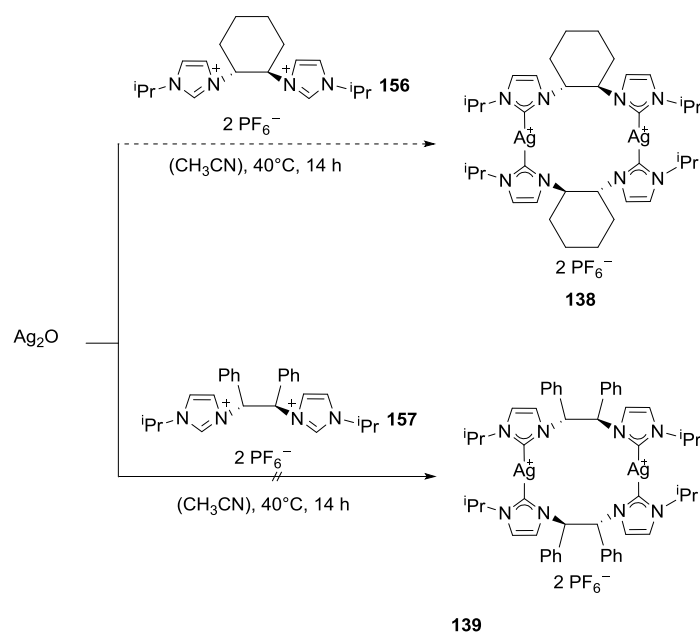
Für die Synthese chiraler NHC-Komplexe wurden zwei verschiedene Biscarbenliganden gewählt, welche in der Chiralität enthaltenden Brücke unterschiedlich modifiziert sind.

Da frühere Versuche diese Liganden direkt an Rhenium zu koordinieren sich als nicht erfolgreich herausgestellt hatten, wurde hier direkt auf die Darstellung von Silbercarben-Komplexen übergegangen.

Die Umsetzung von 1 Äq. des chiralen Bisimidazoliumsalzes **156** mit 2,4 Äq. Silber(I)oxid als interne Base erfolgte in Acetonitril (40°C, 14 h). Nach Filtration über Celite® wurde eine Aufreinigung des entsprechenden Silbercarbena (**138**) durch mehrmahlige Fällung und Nachwaschen mit Diethylether durchgeführt.

Bisher gelang es jedoch nicht, das entstandene Silber(I)carben (**138**) aus der Reaktionslösung zu isolieren. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind keine Resonanzen im Bereich von ca. 9 ppm mehr sichtbar, in welchem die aciden Protonen des eingesetzten Bisimidazoliumsalzes (**156**) auftreten. Dies deutet auf eine Deprotonierung und Koordination des Liganden an die Silberatome hin.

Das Auffinden von neu auftretenden Resonanzen in den relevanten Bereichen, welche nicht von dem eingesetzten Imdiazoliumsals (**156**) stammen, spricht des Weiteren für eine erfolgsversprechende Synthese. Allerdings konnte eine Abtrennung des Produkts **138** von den im NMR sichtbaren Verunreinigungen – von welchen ausgegangen wird, das sie von Spaltprodukten herrühren – nicht erzielt werden. Weiterführende Aufreinigungsschritte sowie eine vollständige Charakterisierung der neu entstandenen Verbindung **138** sind noch erforderlich.



**Schema 54:** Versuch der Synthese chiraler Silber-NHC-Komplexe.

Des Weiteren wurde versucht einen Silber-Bis-NHC-Komplex mit einer Ethylenbrücke, an welcher zwei sterisch anspruchsvolle, elektronegative Phenylreste angebracht sind, zu synthetisieren.

Die Reaktion von 1 Äq. Bisimidazoliumsals **157** mit 1,5 Äq.  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Acetonitril ( $40^\circ\text{C}$ , 14 h) ergibt nicht den gewünschten Silbercarben-Komplex **139**. Nach Filtration über Celite® und anschließender Fällung mit Diethylether, konnten im  $^1\text{H-NMR}$  lediglich die Resonanzen des eingesetzten protonierten Liganden mit dem charakteristischen Signal der aciden Protonen bei 9,26 ppm sowie Resonanzen von Spaltprodukten aufgefunden werden.

Dies könnte zum einen an den sterischen sowie elektronischen Eigenschaften des Liganden selbst liegen, zum anderen den herangezogenen Reaktionsbedingungen geschuldet sein. Die hier verwendeten Reaktionsbedingungen könnten möglicherweise zu harsch und infolgedessen eine Zersetzung – zumindest eines Anteils des eingesetzten Imidazoliumsals (**157**) – erfolgt sein. Aus diesem Grund sollte die Reaktion unter mildereren Reaktionsbedingungen

beziehungsweise mit variiertem Verhältnis der eingesetzten Edukte wiederholt werden, um dies als möglichen Grund des Scheiterns der Synthese auszuschließen.

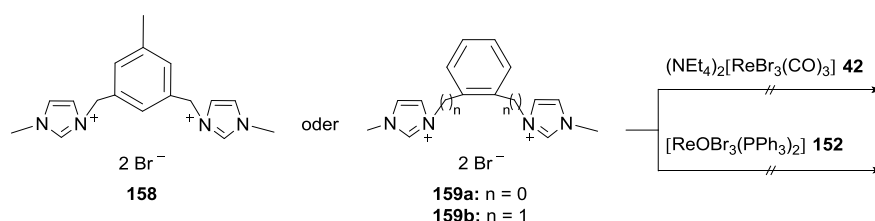
## 2.4.2 Arylverbrückte Biscarbenliganden

Für die Synthese neuer Rhenium-Bis-NHC-Komplexe mit arylverbrückten Liganden wurden verschiedene Ligandtypen gewählt, welche bereits vorher erfolgreich an verschiedene Übergangsmetalle wie beispielsweise Gold(I)<sup>37</sup>, Iridium(I)<sup>38</sup>, Rhodium(I)<sup>36c</sup>, Palladium(II)<sup>39</sup> sowie Kupfer(II)<sup>36d</sup> koordiniert und in Katalysereaktionen eingesetzt wurden.<sup>40</sup>

### 2.4.2.1 Metallierung mit Rhenium

Zunächst wurden die gewählten arylverbrückten Bisimidazoliumsalze direkt mit verschiedenen Rhenium(I/V)-Vorstufen unter Einsatz einer externen Base umgesetzt.

Die Reaktion von 2 Äq. des entsprechenden Bisimidazoliumsalzes (**158/159**) mit 4 Äq. KO<sup>t</sup>Bu in trockenem THF und anschließender Zugabe von 1-2 Äq. der Rheniumvorstufen **42/152** brachte allerdings nicht den gewünschten Erfolg. Nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur und anschließender Filtration waren in allen Ansätzen lediglich die eingesetzten Rheniumvorstufen (**42/152**) sowie protonierte Spaltprodukte der verwendeten Bisimidazoliumsalze sichtbar.



**Schema 55:** Versuch der Synthese von Rhenium-NHC-Komplexen durch direkten Umsatz von arylverbrückten Imidazoliumsalzen (**158/159**) mit verschiedenen Rhenium(I/V)-Präkursoren (**42/152**).

Durch den begangenen Weg der *in situ* Deprotonierung kann hier keine Aussage darüber getroffen werden, ob schon die Bildung des freien Carbens oder erst die anschließende Komplexbildung nicht funktionierte. Die Verwendung von KO<sup>t</sup>Bu, welche eine stärkere als in der Literatur für diese Imidazoliumsalze verwendete Base ist, könnte möglicherweise bereits bei der Deprotonierung den Liganden zerstört haben. Für **159b** ist es denkbar, dass dies der

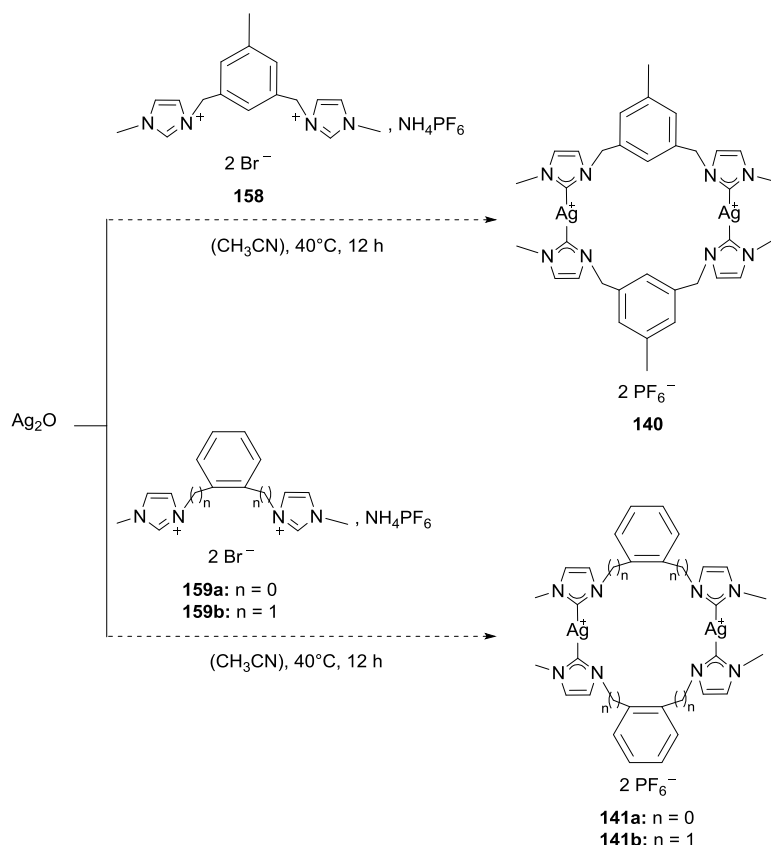


hohen Acidität der Protonen der Methylenbrücke zwischen dem Phenyl- und dem Imidazolring geschuldet sein könnte.<sup>41</sup> Andererseits könnte auch das freie Carben gebildet und aufgrund nicht geeigneter Reaktionsbedingungen die Komplexierung an das Rheniumzentrum fehlgeschlagen sein. Des Weiteren könnte die Bildung eines Rhenium-NHC-Komplexes erfolgt sein und dieser aufgrund der sich im Reaktionsmedium befindlichen, störenden Nebenprodukte nicht stabil genug sein, zerfallen und so die aufgefundenen, protonierten Spezies erklären.

Damit ein negativer Reaktionsverlauf aufgrund einer nicht funktionierenden Deprotonierung als möglicher kritischer Schritt der Synthese ausgeschlossen werden kann, wurde im Folgenden versucht entsprechende Silbercarben-Komplexe herzustellen, welche dann als Transmetallierungsagenzien dienen sollten.

### 2.4.2.2 Metallierung mit Silber

Die Umsetzung der Liganden (**158/159**) mit 1 Äq. Silber(I)oxid als interne Base sowie 2 Äq.  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  erfolgte in Acetonitril bei  $40^\circ\text{C}$ . Nach 12 h Reaktionszeit und Filtration über Celite® wurde eine Abtrennung der entsprechenden Silber(I)carbene (**140/141**) durch mehrmalige Fällung und Nachwaschen mit Diethylether durchgeführt.



**Schema 56:** Versuch der Synthese von Silber(I)-NHC-Komplexen mit arylverbrückten Biscarbenliganden in Acetonitril.

Bisher gelang es jedoch nicht, Silber(I)carbene dieser Liganden aus den verschiedenen Reaktionslösungen zu isolieren. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind keine Resonanzen im Bereich von 8-10 ppm mehr sichtbar, in welchem die aciden Protonen der eingesetzten Bisimidazoliumsalze (**158/159**) auftreten. Dies deutet auf eine Deprotonierung und Koordination der Liganden an die Silberatome hin. Das Auffinden von neu auftretenden Resonanzen in den relevanten Bereichen, welche nicht von den eingesetzten Imdiazoliumsalzen stammen, spricht des Weiteren für eine erfolgversprechende Synthese. Allerdings konnten im NMR-Spektrum sichtbare Verunreinigungen – von welchen ausgegangen wird, dass sie von Spaltprodukten herrühren – bis dato nicht entfernt werden. Weiterführende Aufreinigungsschritte, Untersuchungen sowie eine vollständige Charakterisierung der Verbindungen sollten Teil

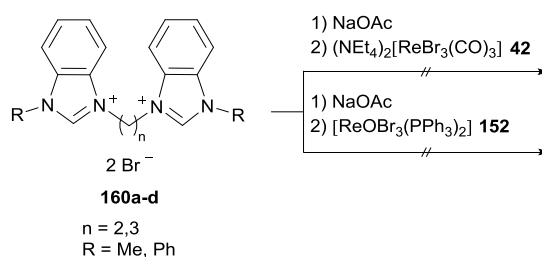
zukünftiger Arbeiten sein, sodass diese Silber-NHC-Komplexe als Transmetallierungsagenzien verwendet werden können.

### 2.4.3 Bisbenzimidazoliumcarbenliganden

Des Weiteren wurde versucht Bis-NHC-Liganden auf Basis eines Benzimidazolgrundgerüsts an Rhenium beziehungsweise Silber zu koordinieren, um entsprechende Metallkomplexe darzustellen. Benzimidazoliumcarbene sind aufgrund der Tatsache, dass sie durch den im Rückgrat des NHCs angebrachten annellierten Aromaten – welcher ein zusätzlicher  $\pi$ -Akzeptor ist – die elektronischen Eigenschaften des Liganden selbst sowie der späteren, komplexierten Form beeinflussen von Interesse.<sup>30,36f</sup> Verbrückte Benzimidazoliumcarbenkomplexe sind für Metalle wie beispielsweise Gold<sup>37b,42</sup>, Rhodium<sup>36c,36f</sup>, Iridium<sup>38</sup>, Nickel<sup>43</sup>, Palladium<sup>44</sup> und Ruthenium<sup>45</sup> bekannt. Für das Metall Rhenium hingegen gibt es bis dato nur Beispiele für Monocarben-Komplexe<sup>11b,15,46</sup>

#### 2.4.3.1 Metallierung mit Rhenium

Zunächst wurde auch hier der Weg einer *in situ* Deprotonierung mit sich direkt anschließenden Umsatz mit verschiedenen Rhenium(I/V)-Vorstufen begangen.



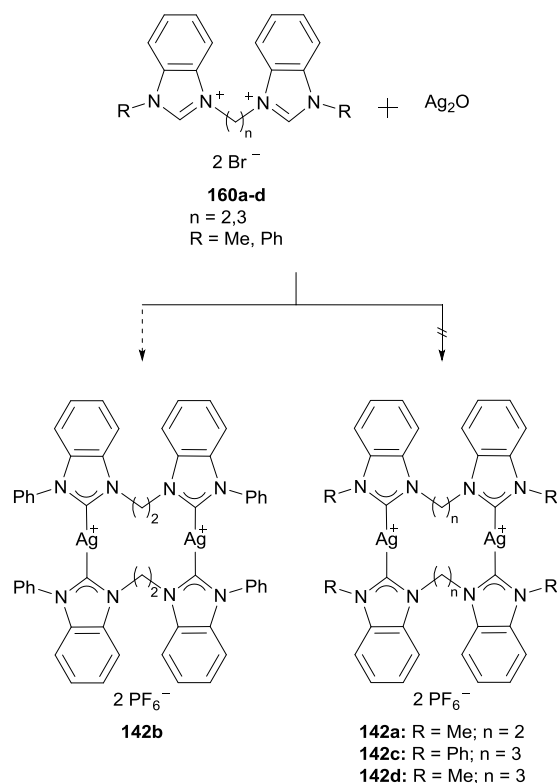
**Schema 57:** Versuch der Synthese von Rhenium-Bisbenzimidazolium-Komplexen  
via *in situ* Deprotonierung mit NaOAc.

Je 1 Äq. des Benzimidazoliumsalzes (**160**) werden mit 2 Äq. Natriumacetat zur Deprotonierung in Acetonitril beziehungsweise THF (Raumtempertaur, 2 h) zur Reaktion gebracht und anschließend über Celite® filtriert. Nach Zugabe von 1 Äq. **152** beziehungsweise 2 Äq. **42** und einer weiteren Reaktionszeit von 12 h unter Rückfluss konnten jedoch in allen Ansätzen im NMR-Spektrum lediglich die Resonanzen der eingesetzten Edukte (**160,42/152**) sowie protonierter Intermediate (bei ca. 9 ppm) aufgefunden werden.

Aufgrund der Tatsache, dass unabhängig von den eingesetzten Benzimidazoliumsalzen – welche unterschiedliche Reste am Stickstoff sowie verschiedene Brückenlängen aufweisen – beziehungsweise des Rhenium-Präkursors (**42/152**) kein positiver Reaktionsverlauf sichtbar war, wurde im Folgenden versucht die entsprechende Silbercarben-Komplexe herzustellen.

### 2.4.3.2 Metallierung mit Silber

Hierfür wurden je 1 Äq. des entsprechenden Benzimidazoliumsalzes (**160**) mit 1,01 Äq.  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Acetonitril ( $60^\circ\text{C}$ , 14 h) umgesetzt und über Celite® filtriert. Für den Austausch des Gegenions wurden 5,3 Äq.  $\text{KPF}_6$  hinzugefügt, ein weiteres Mal über Celite® filtriert und mit Diethylether gefällt. Jedoch konnten die gewünschten Produkte (**142**) bis dato nicht aus den Reaktionsmischungen isoliert und vollständig aufgereinigt werden. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind neben neu auftretenden Signalen in den relevanten Bereichen (**142b**) vor allem die Resonanzen der eingesetzten Bisimidazoliumsalze (**160**) zu finden. Auch eine Veränderung des Verhältnisses der eingesetzten Edukte sowie der Zugabe von Natriumacetat als externe Base, welche möglicherweise bei der Transmetallierung unterstützend agieren könnte, brachten keine sichtbare Verbesserung des Ergebnisses (**142a**).



**Schema 58:** Versuch der Synthese von Silber(I)-NHC-Komplexen mit Benzimidazol-Liganden.

Zusammenfassend stellten sich alle Bemühungen neue Rhenium-NHC-Komplexe mit den hier gewählten Liganden als erfolglos heraus. Allerdings sollten weiterführende Experimente bezüglich der Koordination dieser Liganden an Rhenium sowie Silber durchgeführt werden, da ein möglicher Einsatz als potentielle Radiopharmaka, Katalysatoren sowie zu Transmetallierungszwecken von wissenschaftlichen Interesse ist.<sup>47</sup>

## 2.5 Literatur

1. T. I. Kückmann and U. Abram, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7068-7074.
2. N. Kuhn and T. Kratz, *Synthesis*, 1993, 561-562.
3. a)A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, R. Krafczyk and W. J. Marshall, *Angew. Chem.*, 1998, **110**, 2062-2064; b)A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner and R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 6641-6649.
4. B. M. Day, T. Pugh, D. Hendriks, C. F. Guerra, D. J. Evans, F. M. Bickelhaupt and R. A. Layfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13338-13341.
5. M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton and A. H. White, *Dalton Trans.*, 2006, 3708-3715.
6. DE19815275-A1, 1998.
7. FR2825707-A1, 2002.
8. W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger and T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 616-628.
9. a)V. Sashuk, L. H. Peeck and H. Plenio, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 3983-3993; b)D. M. Khramov, V. M. Lynch and C. W. Bielawski, *Organometallics*, 2007, **26**, 6042-6049; c)W. Chen and F. Liu, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **673**, 5-12.
10. A. M. Magill, K. J. Cavell and B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8717-8724.
11. a)M. E. Garner, W. Niu, X. Chen, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, W. Tan and A. S. Veige, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 1914-1923; b)C. Y. Chan, P. A. Pellegrini, I. Greguric and P. J. Barnard, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 10862-10873.
12. L. R. Moore, S. M. Cooks, M. S. Anderson, H.-J. Schanz, S. T. Griffin, R. D. Rogers, M. C. Kirk and K. H. Shaughnessy, *Organometallics*, 2006, **25**, 5151-5158.
13. L.-A. Schaper, S. J. Hock, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 270-289.
14. a)M. K. Esther Bayón Castanón, Alexander Pöthig, Mirza Cokoja, Fritz E. Kühn, 2015, **unveröffentlicht**; b)C. E. Czégény, G. Papp, Á. Kathó and F. Joó, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2011, **340**, 1-8; c)A. Almássy, C. E. Nagy, A. C. Bényei and F. Joó, *Organometallics*, 2010, **29**, 2484-2490.
15. X.-W. Li, H.-Y. Li, G.-F. Wang, F. Chen, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Y.-X. Zheng and Z.-L. Xue, *Organometallics*, 2012, **31**, 3829-3835.
16. a)C.-H. Chen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, J.-T. Chen and S.-T. Liu, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 2747-2754; b)T. A. Martin, C. E. Ellul, M. F. Mahon, M. E. Warren, D. Allan and M. K. Whittlesey, *Organometallics*, 2011, **30**, 2200-2211.
17. R. Lum, H. Zhang, W. Zhang, S.-Q. Bai, J. Zhao and T. S. A. Hor, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 871-873.
18. a)T. Wagner, B. M. Zeglis, S. Groveman, C. Hille, A. Pöthig, L. C. Francesconi, W. A. Herrmann, F. E. Kühn and T. Reiner, *J. Label. Compd. Radiopharm.*, 2014, **57**, 441-447; b)T. Wagner, Dissertation, Technische Universität München, 2014.
19. J. Gil-Rubio, V. Cámara, D. Bautista and J. Vicente, *Organometallics*, 2012, **31**, 5414-5426.
20. a)D. Canella, S. J. Hock, O. Hiltner, E. Herdtweck, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 2110-2121; b)S. J. Hock, L.-A. Schaper, A. Pöthig, M. Drees, E. Herdtweck, O. Hiltner, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 2259-2271.
21. a)O. Hiltner, F. J. Boch, L. Brewitz, P. Härter, M. Drees, E. Herdtweck, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **2010**, 5284-5293; b)W. A. Herrmann, D. Mihalios, K. Öfele, P. Kiprof and F. Belmedjahed, *Chem. Ber.*, 1992, **125**, 1795-1799.
22. O. Hiltner, Dissertation, Technische Universität München, 2012.
23. a)S. Jürgens, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 2014, **751**, 83-89; b)M. Jamous, U. Haberkorn and W. Mier, *Molecules*, 2013, **18**, 3379.

24. a)D. J. Nelson and S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 6723-6753; b)R. Zhong, A. Pöthig, S. Haslinger, B. Hofmann, G. Raudaschl-Sieber, E. Herdtweck, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *ChemPlusChem*, 2014, **79**, 1294-1303.
25. N. B. Jokić, C. S. Straubinger, S. Li Min Goh, E. Herdtweck, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 4181-4188.
26. a)N. B. Jokić, M. Zhang-Prese, S. L. M. Goh, C. S. Straubinger, B. Bechlars, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 3900-3905; b)N. B. J. Claudia S. Straubinger, Manuel P. Högerl, Eberhardt Herdtweck, Wolfgang A. Herrmann, Fritz E. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 687 - 692.
27. C. L. Lund, M. J. Sgro and D. W. Stephan, *Organometallics*, 2012, **31**, 580-587.
28. G. Papini, M. Pellei, G. Gioia Lobbia, A. Burini and C. Santini, *Dalton Trans.*, 2009, 6985-6990.
29. a)A. Azua, S. Sanz and E. Peris, *Chem.-Eur. J.*, 2011, **17**, 3963-3967; b)F. Godoy, C. Segarra, M. Poyatos and E. Peris, *Organometallics*, 2011, **30**, 684-688.
30. J. A. Mata, M. Poyatos and E. Peris, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 841-859.
31. a)D. Jantke, M. Cokoja, A. Pöthig, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Organometallics*, 2013, **32**, 741-744; b)D. Jantke, Dissertation, Technische Universität München, 2014.
32. a)K. Riener, S. Haslinger, A. Raba, M. P. Högerl, M. Cokoja, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 5215-5272; b)D. Pugh, J. A. Wright, S. Freeman and A. A. Danopoulos, *Dalton Trans.*, 2006, 775-782.
33. a)O. Kaufhold, A. Stasch, P. G. Edwards and F. E. Hahn, *Chem. Commun.*, 2007, 1822-1824; b)O. Kaufhold, A. Stasch, T. Pape, A. Hepp, P. G. Edwards, P. D. Newman and F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008(2009), **131**, 306-317; c)P. G. Edwards, Hahn, F. Ekkehardt, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 10278-10288; d)V. Blase, Pape, Tania, Hahn, F. Ekkehardt, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 3337-3342.
34. a)J. Rieb, A. Raba, S. Haslinger, M. Kaspar, A. Pöthig, M. Cokoja, J.-M. Basset and F. E. Kühn, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 9598-9606; b)J. Rieb, Masterarbeit, Technische Universität München, 2013; c)Z. Xi, X. Zhang, W. Chen, S. Fu and D. Wang, *Organometallics*, 2007, **26**, 6636-6642.
35. Noch unveröffentlichte Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe.
36. a)P. Gigler, B. Bechlars, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 1589-1596; b)C. H. Hille, Masterarbeit, Technische Universität München, 2012; c)M. Poyatos, E. Mas-Marzá, José A. Mata, M. Sanaú and E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, **2003**, 1215-1221; d)J. Haider, K. Kunz and U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 717-722; e)Y. Canac, C. Lepetit, M. Abdalilah, C. Duhayon and R. Chauvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8406-8413; f)S. K. U. Riederer, P. Gigler, M. P. Högerl, E. Herdtweck, B. Bechlars, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Organometallics*, 2010, **29**, 5681-5692.
37. a)M. Baron, C. Tubaro, A. Biffis, M. Basato, C. Graiff, A. Poater, L. Cavallo, N. Armaroli and G. Accorsi, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 1778-1784; b)P. J. Barnard, M. V. Baker, S. J. Berners-Price, B. W. Skelton and A. H. White, *Dalton Trans.*, 2004, 1038-1047.
38. G. D. Frey, C. F. Rentzsch, D. von Preysing, T. Scherg, M. Mühlhofer, E. Herdtweck and W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 5725-5738.
39. a)C. Tubaro, A. Biffis, C. Gonzato, M. Zecca and M. Basato, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **248**, 93-98; b)M. V. Baker, B. W. Skelton, A. H. White and C. C. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 111-120; c)A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White and B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 546-560.
40. a)US2004192664 A1, 2004; b)B. Dutta, R. Schwarz, S. Omar, S. Natour and R. Abu-Reziq, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, **2015**, 1961-1969.
41. W. Chen, B. Wu and K. Matsumoto, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **654**, 233-236.
42. C. Tubaro, M. Baron, M. Costante, M. Basato, A. Biffis, A. Gennaro, A. A. Isse, C. Graiff and G. Accorsi, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 10952-10963.
43. a)J. Berding, M. Lutz, A. L. Spek and E. Bouwman, *Organometallics*, 2009, **28**, 1845-1854; b)H. Vinh Huynh and R. Jothibas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **2009**, 1926-1931.

44. H. V. Huynh and R. Jothibas, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 3369-3375.
45. J. A. Cabeza, M. Damonte and E. Pérez-Carreño, *Organometallics*, 2012, **31**, 8355-8359.
46. a)L. A. Casson, S. Muzzioli, P. Raiteri, B. W. Skelton, S. Stagni, M. Massi and D. H. Brown, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 11960-11967; b)C.-C. Ko, C.-O. Ng and S.-M. Yiu, *Organometallics*, 2012, **31**, 7074-7084; c)C.-O. Ng, S.-M. Yiu and C.-C. Ko, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 3022-3031.
47. J. C. Garrison and W. J. Youngs, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3978-4008.



### 3. Zusammenfassung und Ausblick

#### 3.1 Zusammenfassung

Die prinzipielle Zielsetzung der Arbeit – die Synthese neuer (unter physiologischen Bedingungen) stabiler Rhenium-NHC-Komplexe als potentielle Radiopharmaka – kann nur als zum Teil erfüllt angesehen werden.

Erste Versuche wurden mit Monocarbenliganden basierend auf literaturbekannten Rhenium-NHC-Komplexen durchgeführt.<sup>1</sup>

Zu Anfang wurden freie Carbene – analog zu Abram *et al.*<sup>1</sup> – mit verschiedenen Rheniumvorstufen umgesetzt. Allerdings zeigte sich, dass die gewählten Zielstrukturen nicht rein darstellbar waren. Zudem stellen die benötigten, langen Reaktionszeiten ein Ausschlusskriterium für einen möglichen Einsatz der Verbindungen als Radiopharmaka dar.

Des Weiteren sollten sterische sowie elektronische Effekte der Carbenliganden auf die Komplexbildung untersucht werden. Modifikationen der verwendeten Monocarbene durch Alkyl-, Aryl- sowie Halogenidreste an den Stickstoffatomen des Imidazolrings sowie am Rückgrat des NHCs führten jedoch, unabhängig von den gewählten Syntheserouten, zu keiner Verbesserung der Ergebnisse.

Zudem sollte eine Verbesserung der Wasserlöslichkeit der Metallkomplexe durch Verwendung von Liganden mit hydrophilen Seitenketten erreicht werden. Dabei waren die eingesetzten Liganden mit Hydroxyl-, Carboxyl- sowie Sulfonatgruppen funktionalisiert. Eine Komplexierung von Rhenium mit diesen Liganden über eine Ag(I)-Transferroute im Zuge einer Transmetallierung konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Es konnten keine neuen Rhenium(I/V)monocarben-Komplexe synthetisiert werden.

Als Konsequenz dieser Ergebnisse wurde auf die Klasse der Biscarbene übergegangen, welche neben einer stabileren Chelatisierung als Monocarbene ein breites Spektrum möglicher Funktionalisierungsoptionen aufweist.

Erste Versuche wurden basierend auf einem von Hor *et al.* entwickelten Modellsystem durchgeführt.<sup>2</sup>

Die Reaktion des methylsubstituierten und methylenverbrückten Silberbiscarbenes mit der verwendeten Rheniumvorstufe führte zu einem Rhenium-oxo-chloro-NHC-Komplex, welcher unabhängig von den verwendeten Reaktionsbedingungen sowie Aufreinigungs-

methoden nicht rein isoliert sondern nur NMR-spektroskopisch sowie mittels FAB-MS nachgewiesen werden konnte. Ähnliche Resultate zeigten auch die Umsetzungen verschiedener anderer Rhenium(V)-vorstufen mit dem isopropylsubstituierten Pendant. Entsprechende Rhenium-NHC-Komplexe konnten zwar NMR-spektroskopisch identifiziert, allerdings nicht rein isoliert werden.

Durch Umsatz von  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  mit Di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden)disilber(I)hexafluorophosphat und zusätzlicher Zugabe von Silberhexafluorophosphat konnte hingegen Dioxo-bis-(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden))-rhenium(V)-hexafluorophosphat gezielt synthetisiert werden. Die verwendeten Reaktionsbedingungen stellen hierbei die Praktikabilität in den Vordergrund. Die gezeigte Methode stellt eine Verbesserung der bisher gezeigten Methoden dar, da sie bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden und unter Standardbedingungen durchgeführt werden kann sowie eine saubere Methode der Aufreinigung des Produktes durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie beinhaltet.

Basierend auf den gewonnenen Forschungsergebnissen konnte die Syntheseroute dieses *trans*-Dioxo-bis-(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden))rhenium(V)-hexafluorophosphats erfolgreich auf radioaktiv markiertes Rhenium übertragen werden und bildet die Basis der Synthese des ersten  $^{188}\text{Rhenium-Bis-NHC-Komplexes}$ .<sup>3</sup>

Allerdings zeigte sich in der Folge, dass die gewählte Syntheseroute nicht ohne Schwierigkeiten auf andere multidentate Biscarbenliganden übertragen werden kann.

Analoge Rhenium(I/V)biscarben-Komplexe mit Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonato- sowie Ether-Funktionalisierungen konnten nicht dargestellt werden. Unabhängig von der Länge beziehungsweise Natur der Brücke zwischen den beiden Heterozyklen sowie der Position der Modifikation zeigten die durchgeführten Synthesen keinen Erfolg.

Des Weiteren sollte eine Steigerung der kinetischen und thermodynamischen Stabilität von Rheniumbiscarben-Komplexen durch Koordination von chelatisierenden, potentiell tetradentaten Liganden erreicht werden. Silber(I)-Komplexe mit Biscarbenliganden des 3,3'-Alkylen-bis-(1,1'-thiophen/furan-2-yl)imidazolin-2,2'-diyliden-Typs konnten dargestellt und charakterisiert werden. Der darauffolgende Carbentransfer auf Rhenium konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Da nicht nur Stabilität sondern auch Chiralität in Bezug auf Selektivität und Wirksamkeit von Medikamenten eine wichtige Rolle spielt,<sup>4</sup> wurden darüber hinaus chirale sowie arylverbrückte Bisimidazoliumsalze als vielversprechende Liganden in Betracht gezogen. Eine *in situ* Deprotonierung sowie anschließende Komplexierung dieser an verschiedene Rhenium(I/V)-Kerne stellte sich als nicht zielführend heraus. Zu demselben Ergebnis führte auch die Änderung der Natur des koordinierenden Imidazolrings. Auf diesem Syntheseweg konnten keine neuen Rheniumkomplexe mit verbrückten Benzimidazoliumcarbenen als Ligandmotiv erhalten werden.

Aus diesem Grund sollten Silber-NHC-Komplexe mit diesen Biscarbenliganden als potentielle Transmetallierungsagenzien hergestellt werden. Die bis dato erfolgten Versuche entsprechende Silberkomplexe zu synthetisieren sind zwar als prinzipiell vielversprechend einzustufen, allerdings konnten die gewünschten Produkte bisher nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen jedoch nicht rein isoliert werden.

## 3.2 Ausblick

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die in dieser Doktorarbeit gewählten Ligandmotive bei erfolgreicher Koordination an Metallkomplexe, ein großes Anwendungsspektrum eröffnen.

Die Verwendung von chelatisierenden, potentiell tetradentaten sowie anderen multidentaten NHCs können bei optimierter Synthesestrategie zu neuen stabileren Rhenium(I/V)-Komplexen führen. Durch geeignete Wahl der Länge und Art der Brücke sowie der Natur des koordinierenden Ringes (Imidazol, Benzimidazol, Triazol) können die Eigenschaften der resultierenden Komplexe hinsichtlich Löslichkeit sowie sterischer und elektronischer Eigenschaften positiv beeinflusst werden.

Obgleich erste Versuche zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit von Rhenium-NHC-Komplexen durch Verwendung von hydrophilen funktionellen Gruppen bisher nicht zielführend waren, ist die Einbringung von Sulfonat-, Hydroxyl- sowie Carboxylgruppen ein Schritt in die richtige Richtung. Diese funktionellen Gruppen bieten zusätzlich die Möglichkeit einer potentiellen Immobilisierung. Die Biokonjugation der Rheniumcarben-Komplexe durch Ether-, Ester- beziehungsweise Peptidbindungen über einen Linker an ein biologisch aktives Molekül, welche in der Medikamentenentwicklung immer wichtiger wird, sollte ein weiteres Ziel künftiger Forschungsanstrengungen sein.

Die Einbringung von Chiralität in Metallkomplexe und die damit verbesserte Selektivität kann als ein weiterer erfolgsversprechender Ansatz nicht nur bezüglich medizinischer Anwendung sondern auch bei der Entwicklung von Katalysatoren gesehen werden. Aufbauend auf den hier durchgeführten Syntheseversuchen könnten zukünftige Arbeiten auf eine Optimierung der Synthesestrategien neuer chiraler Rhenium- und Silberbiscarben-Komplexe sowie deren Untersuchungen hinsichtlich ihrer Einsetzbarkeit in der medizinischen Chemie und als potentielle Transmetallierungsagenzien abzielen.

### 3.3 Literatur

1. T. I. Kückmann and U. Abram, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7068-7074.
2. R. Lum, H. Zhang, W. Zhang, S.-Q. Bai, J. Zhao and T. S. A. Hor, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 871-873.
3. a) T. Wagner, B. M. Zeglis, S. Groveman, C. Hille, A. Pöthig, L. C. Francesconi, W. A. Herrmann, F. E. Kühn and T. Reiner, *J. Label. Compd. Radiopharm.*, 2014, **57**, 441-447; b) T. Wagner, Dissertation, Technische Universität München, 2014.
4. a) F. Arnesano, A. Pannunzio, M. Coluccia and G. Natile, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **284**, 286-297; b) S. Medici, M. Peana, V. M. Nurchi, J. I. Lachowicz, G. Crisponi and M. A. Zoroddu, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **284**, 329-350; c) R. Corradini, S. Sforza, T. Tedeschi and R. Marchelli, *Chirality*, 2007, **19**, 269-294.



## 4 Experimentaltteil

### 4.1 Allgemeine Bemerkungen

Sämtliche Umsetzungen wurden, soweit nötig, unter Standard-Schlenkbedingungen durchgeführt. Das verwendete Argon mit dem Reinheitsgrad 5.0 (99,99990 %) wurde von der Firma Westfalen bezogen. Trockene sowie entgaste Lösungsmittel wurden unter Standardverfahren getrocknet.

### 4.2 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden, soweit nicht anders beschrieben, von der Firma VWR International GmbH oder von Sigma-Aldrich Inc. bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Die Thione 1,3-Methyl-4,5-methyl-imidazolium-2(3H)-thion<sup>1</sup>; 1,3-Ethyl-4,5-methyl-imidazolium-2(3H)-thion<sup>1</sup> und 1,3-Isopropyl-4,5-methyl-imidazolium-2(3H)-thion<sup>1</sup> wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt.

Die freien Carbene 1,3,4,5-Tetraphenyl-imidazol-2-yliden<sup>2</sup> (**47**) und 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazol-2-yliden<sup>3</sup> (**48**) wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt.

Die Imidazole Mesitylimidazol<sup>4</sup>; 1-Methyl-4,5-dichlorimidazol<sup>5</sup>; 1-(2-Methoxy-ethyl)-1H-imidazol<sup>6</sup>; Bis-(imidazol-1-yl)methan<sup>7</sup> und 2,6-Bis-(imidazol-1-yl)pyridin<sup>7</sup> wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt.

Die Imidazoliumsalze N,N'-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumchlorid<sup>8</sup>; 2-(Imidazol-1-yl-3-propylsulfonat)pyridin<sup>9</sup>; N-(2-Bromo)ethyl-N'-methylimidazoliumbromid<sup>10</sup>; 1,3,4,5-Tetraphenylimidazoliumchlorid<sup>2</sup> (**151a**) und 1,3-Dimethylimidazoliumiodid<sup>11</sup> (**151b**) wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt.

Die Bisimidazoliumsalze 3,3'-(2-Hydroxypropan-1,3-diyl)bis(1-methyl-1H-imidazolium)-dibromid<sup>12</sup>; Bis-(imidazol-1-yl-3-ethyl-carboxy)methan<sup>13</sup>; 1,1'-Methylen-3,3'-methylimidazoliumbromid<sup>14</sup>; 1,1'-Methylen-3,3'-isopropylimidazoliumbromid<sup>14</sup>; 1,1'-Propylen-3,3'-methylimidazoliumbromid<sup>15</sup>; 1,1'-Methyl-3,3'-(1-Hydroxyethan-2,2-diyl)-diimidazoliumdichlorid<sup>16</sup> (**154**); 1,1'-(1R,2R)-Cyclohexan-1,2-diyl-3,3'-diisopropyl-diimidazoliumdihexafluorophosphat<sup>17</sup> (**156**); 1,1'-(1R,2R)-1,2-Diphenyl-ethylen-3,3'-diisopropyl-diimidazoliumdihexafluorophosphat<sup>17</sup> (**157**); 1,3-Bis-[N-(N'-methyl)-imidazol-idenmethyl]-5-methylbenzobromid<sup>18</sup> (**158**); 1,1'-Dimethyl-3,3'-(1,2-phenylen)-diimidazoliumdiimidazoliumdiiodid<sup>19</sup> (**159a**); 3,3'-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis(1-methyl-1H-imidazolium)-

chlorid<sup>20</sup> (**159b**); 1,1'-Di-Methyl-3,3'-ethylen-dibenzimidazoliumdibromid<sup>21</sup> (**160a**); 1,1'-Di-Phenyl-3,3'-ethylen-dibenzimidazoliumdibromid<sup>21</sup> (**160b**); 1,1'-Di-Methyl-3,3'-propylen-dibenzimidazoliumdibromid<sup>21</sup> (**160c**) und 1,1'-Di-Phenyl-3,3'-propylen-dibenzimidazoliumdibromid<sup>21</sup> (**160d**) wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt.

Die Bisimidazoliumsalze 3,3'-Methylenbis-(1-furan-2-yl)-1H-imidazoliumhexafluorophosphat<sup>22</sup> (**155a**); 3,3'-Methylenbis-(1-thiophen-2-yl)-1H-imidazoliumhexafluorophosphat<sup>22</sup> (**155b**), 3,3'-Ethylenbis-(1-furan-2-yl)-1H-imidazoliumhexafluorophosphat<sup>23</sup> (**155c**) und 3,3'-Ethylenbis-(1-thiophen-2-yl)-1H-imidazoliumhexafluorophosphat<sup>24</sup> (**155d**) wurden in unserem Arbeitskreis von MSc. Julia Rieb hergestellt.

Die Rheniumpräkursoren  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ <sup>25</sup> (**42**);  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>26</sup> (**74**);  $[\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>27</sup> (**76**);  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>26</sup> (**152**) und  $[\text{ReO}(\text{OEt})\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>26</sup> (**153**) wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt.



## **4.3 Analytische Methoden**

### **Kernresonanzspektroskopie**

Alle Kernresonanzspektren wurden auf einem Bruker Avance DPX 400 aufgenommen und die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software MestReNova.<sup>28</sup> Deuterierte Lösungsmittel wurden von der Firma Deutero GmbH bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und wurden auf das Restprotonensignal (<sup>1</sup>H-NMR) beziehungsweise auf das intensivste Lösungsmittelsignal (<sup>13</sup>C-NMR) referenziert. Für die Multiplizität der einzelnen Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett; p: Pentett; set: Sextett; sept: Septett; m: Multipllett; br: breites Signal.

### **HPLC**

HPLC-Messungen wurden auf einem Gerät Agilent 1100 Series durchgeführt. Das Gerät war dabei mit einer Säule des Typs Nucleoduv Polartec (EC250/4; 3 µm) der Firma Macherey-Nagel bestückt.

### **Massenspektrometrie**

Massenspektroskopische Analysen wurden entweder unter Verwendung der Fast-Atom-Bombardement-Technologie (FAB-MS) mit einem Gerät MAT-90 der Firma Thermo Finnigan MAT GmbH oder mittels Elektrospray-Ionisation (ESI-MS) auf einer Thermo Scientific LCG Fleet durchgeführt.

### **Elementaranalyse**

Elementaranalysen wurden von dem Mikroanalytischen Labor der Technischen Universität München durchgeführt.

## 4.4 Arbeitsvorschriften

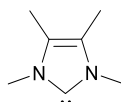
### 4.4.1 Liganden

#### Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1,3-R-4,5-R'-imidazol-2-yliden

Zur Synthese von 1,3-R-4,5-R'-imidazol-2-ylidenen (**80,84,89**) wurde eine bereits veröffentlichte Syntheseroute herangezogen und modifiziert.<sup>1</sup>

Zu einer Lösung aus 1 Äq. 1,3-R-4,5-R'-imidazolium-2(3H)-thion<sup>1</sup> in THF (**84**) / Toluol (**88**) / Benzol (**80**) bei 0°C 20 Äq. Kalium hinzugefügt und für 4 h unter Rückfluss gerührt. Nach Filtration wird das Filtrat am Hochvakuum getrocknet und man erhält die 1,3-R-4,5-R'-imidazol-2-ylidene (**80,84,89**) als hellgelbe Feststoffe.

#### 1,3,4,5-Tetramethyl-imidazol-2-yliden (**84**)



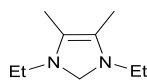
Summenformel: C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>

Molare Masse: 124,20 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ (ppm) = 3,35 (s; 6H; NCH<sub>3</sub>); 1,59 (s; 6H; CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ (ppm) = 212,70; 122,55; 35,11; 8,77.

#### 1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (**88**)



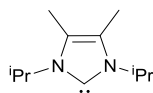
Summenformel: C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

Molare Masse: 152,25 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 3,82 (q; *J* = 7,2 Hz; 4H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,03 (s; 6H; CH<sub>3</sub>); 1,20 (t; *J* = 7,2 Hz; 4H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100,5 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 207,85; 121,93; 42,22; 17,02; 8,51.

### 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (80)



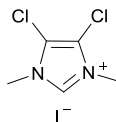
Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2$

Molare Masse: 180,30 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 3,95 (2H;  $J = 6,6$  Hz; 2H;  $^i\text{PrCH}$ ); 1,72 (s; 6H;  $\text{CH}_3$ ); 1,50 (d;  $J = 6,5$  Hz; 12H;  $^i\text{PrCH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100,5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 205,91; 121,49; 48,57; 24,68; 8,84.

### 1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumchlorid (117)



Summenformel:  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_2\text{IN}_2$

Molare Masse: 292,93 g/mol

Die Synthese von 1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumchlorid erfolgte anhand einer von Youngs *et al.* publizierten Methode.<sup>5</sup>

1-Methyl-4,5-dichloroimidazol<sup>5</sup> (6,56 g; 43,45 mmol) und Methyliodid (9,70 mL; 156,41 mmol) werden in Acetonitril (100 mL) 24 h bei 85°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **117** als weißer Feststoff in guter Ausbeute erhalten (12,09 g; 41,28 mmol; 95 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 9,39 (s; 1H;  $\text{NCHN}$ ); 3,83 (s; 6H;  $\text{CH}_3$ ).

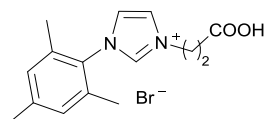
$^{13}\text{C-NMR}$  (100,5 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 136,62; 118,91; 34,95.

### Elementaranalyse für C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>IN<sub>2</sub>:

berechnet: C: 20,50 %; H: 2,41 %; N: 9,56 %.

gefunden: C: 20,44 %; H: 2,35 %; N: 9,23 %.

### 1-Mesityl-3-(2-carboxyethyl)imidazoliumbromid (118)



Summenformel: C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Molare Masse: 339,23 g/mol

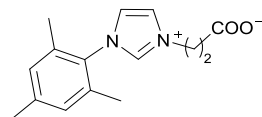
Die Synthese des 1-Mesityl-3-(2-carboxyethyl)imidazoliumbromid erfolgte anhand einer von Moore *et al.* publizierten Methode.<sup>29</sup>

1-Mesitylimidazol (3,37 g; 17,40 mmol) und 3-Brompropionsäure (2,74 g; 17,88 mmol) werden in trockenen Toluol (100 mL) für 5 h bei 130°C in einem ACE-Druckrohr gerührt. Nach Filtration wird der graue Rückstand mit Et<sub>2</sub>O (3x 100 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet (5,00 g; 14,74 mmol; 85 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 11,50 (br; 1H; COOH); 9,51 (s; 1H; NCHN); 8,15 (s; 1H; NCHCHN); 7,99 (s; 1H; NCHCH); 7,21 (s; 2H; meta-CH); 4,48 (t; 2H; J = 6,5 Hz; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3,05 (t; 2H; J = 6,5 Hz; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,29 (s; 3H; para-CH<sub>3</sub>); 1,99 (s; 6H; ortho-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 169,81; 140,82; 139,00; 134,52; 130,76; 128,90; 123,87; 123,13; 45,34; 33,51; 20,60; 16,67.

### 1-Mesityl-3-(2-carboxyethyl)imidazolium (119)



Summenformel: C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Molare Masse: 258,32 g/mol

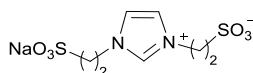
Die Synthese des 1-Mesityl-3-(2-carboxyethyl)imidazolium erfolgte anhand einer von Moore *et al.* publizierten Methode.<sup>29</sup>

1-Mesityl-3-(2-carboxyethyl)imidazoliumbromid (3,00 g; 4,8 mmol) und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,51 mg; 4,8 mmol) werden für 5 min in Wasser (50 mL) refluxiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, wird der Rückstand mit Acetonitril (5x 50 mL) extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird eingengt und nach 12 h bei -27°C fällt 1-Mesityl-3-(2-carboxyethyl)imidazolium aus. Der Feststoff wird filtriert und am Hochvakuum getrocknet (1,26 g; 4,6 mmol; 90%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 9,48 (s; 1H; NCHN); 8,11 (s; 1H; NCHCHN); 7,97 (s; 1H; NCHCH); 7,45 (s; 2H; *meta*-CH); 4,40 (t; 2H; J = 4,0 Hz; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,41 (t; 2H; J = 4,0 Hz; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,30 (s; 3H; *para*-CH<sub>3</sub>); 1,92 (s; 6H; *ortho*-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 170,23; 144,81; 137,72; 131,40; 130,20; 124,96; 125,00; 124,40; 122,93; 123,12; 45,38; 33,19; 28,01; 23,50.

### Natrium-2,2'-(imidazolium-1,3-diyl)bisethansulfonat (120)



Summenformel: C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>NaS<sub>2</sub>

Molare Masse: 306,28 g/mol

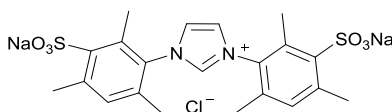
Die Synthese des Natrium-2,2'-(imidazolium-1,3-diyl)bisethansulfonat erfolgte anhand einer von Joó *et al.* publizierten Methode.<sup>30</sup>

Wässrige Glyoxal-Lösung (4,20 mL; 36,30 mmol; 40 %ig) und Taurin (10,00 g, 80,00 mmol) werden für 24 h in Wasser (150 mL) bei 75°C gerührt. Nach Zugabe von Paraformaldehyd (4,36 g; 145,30 mmol) und Salzsäure (12 mL; 145,30 mmol; 37%ig) wird für weitere 92 h bei 75°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt in heißem Methanol (100 mL) gelöst und filtriert. Das Filtrat wird getrocknet und der Feststoff mittels Et<sub>2</sub>O umkristallisiert. Nach Zugabe von NaHCO<sub>3</sub> (1,37 mL; 36,30 mmol) erhält man Natrium-2,2'-(imidazolium-1,3-diyl)bisethansulfonat als weißen Feststoff (5,56 g; 18,15 mmol; 50 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 8,89 (s; 1H; NCHN); 7,53 (s; 2H; NCHCHN); 4,57 (t; 4H; J = 6,5 Hz; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4,57 (t; 4H; J = 6,5 Hz; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 136,73; 122,59; 49,78; 45,36.

### 1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)imidazoliumchlorid (121)



Summenformel: C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

Molare Masse: 544,97 g/mol

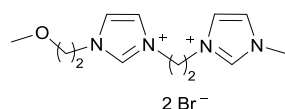
Die Synthese des 1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)imidazoliumchlorid erfolgte anhand einer von Roy und Plenio *et al.* publizierten Methode.<sup>31</sup>

Bei 0°C werden zu N,N'-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumchlorid<sup>8</sup> (4,48 g; 13,20 mmol) tropfenweise 25 mL Chlorsulfonsäure zugegeben. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur, wird die Reaktionsmischung für 3 h bei 100°C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird zu dem viskosen Reaktionsgemisch unter Kühlung (-20°C) Eis gegeben, filtriert und das Filtrat siebenmal mit Ethylacetat extrahiert. Nach Neutralisation durch Zugabe von NaOH (1,05 g; 26,40 mmol), Entfernen des Wassers und Trocknung konnte das gewünschte Produkt 1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)imidazoliumchlorid erhalten werden (5,37 g; 9,85 mmol; 75 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 8,92 (s; 1H; NCHN); 7,62 (s; 2H; NCHCHN); 6,85 (s; 2H; *meta*-CH); 2,38 (s; 6H; *ortho*-<sup>2</sup>CH<sub>3</sub>); 2,31 (s; 6H; *para*-CH<sub>3</sub>); 1,85 (s; 6H; *ortho*-<sup>6</sup>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100,5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$  (ppm) = 140,38; 139,87; 137,91; 137,12; 133,96; 132,94; 132,41; 125,19; 22,53; 16,80; 15,86.

### 1-(2-Methoxyethyl)-1'-methyl-3,3'-ethylendiimidazoliumbromid (**122**)



Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$

Molare Masse: 396,13 g/mol

Zur Synthese von 1-(2-Methoxyethyl)-1'-methyl-3,3'-ethylendiimidazoliumbromid wurde eine bereits zuvor von Stephan *et al.* veröffentlichte Syntheseroute gewählt.<sup>32</sup>

N-(2-Bromo)ethyl-N'-methylimidazoliumbromid<sup>10</sup> (12,30 g; 45,60 mmol) und 1-(2-Methoxyethyl)-1-H-imidazol<sup>6</sup> (6,56 g; 51,98 mmol) werden für 48 h in Toluol (100 mL) unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wird von der entstandenen zweiphasigen Mischung abdekantiert und die dunkelbraune Schmelze mit THF (3 x 40 mL);  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 50 mL) sowie Dichlormethan (3 x 50 mL) gewaschen. Nach Trocknung am Hochvakuum erhält man **122** als grauen Feststoff (14,63 g; 36,93 mmol; 81 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 9,12 (s; 2H;  $\text{NCHN}$ ); 7,79 (br; 1H;  $\text{NCHCHN}$ ); 7,73 (br; 1H;  $\text{NCHCHN}$ ); 7,65 (br; 1H;  $\text{NCHCHN}$ ); 7,60 (br; 1H;  $\text{NCHCHN}$ ); 4,72 (s; 4H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 4,35 (t;  $J = 4,9$  Hz; 2H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 3,85 (s; 3H;  $\text{CH}_3$ ); 3,68 (t;  $J = 4,9$  Hz; 2H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 3,26 (s; 3H;  $\text{OCH}_3$ ).

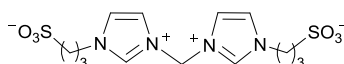
$^{13}\text{C-NMR}$  (100,5 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 137,54; 136,87; 123,81; 122,31; 122,27; 70,00; 58,02; 48,91; 48,45; 48,19; 35,23.

## Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Bis-(imidazol-1-yl-3-alkyl-sulfonato)-methan beziehungsweise -pyridin

Die Zielverbindungen (**123a,b/124a,b**) wurden nach bereits veröffentlichten Syntheserouten hergestellt und leicht modifiziert.<sup>13,33</sup>

Bis-(imidazol-1-yl)methan<sup>7</sup> beziehungsweise 2,6-Bis-(imidazol-1-yl)pyridin<sup>7</sup> (1 Äq.) und entsprechendes Sulton (12 Äq.) werden in Acetonitril gelöst und in einem ACE Druckrohr für mehrere Tage (**123a**: 2 d; **123b**: 8 d; **124a,b**: 5 d) bei 110°C gerührt.

### Bis(imidazol-1-yl-propylsulfonato)methan (**123a**)



Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

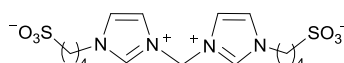
Molare Masse: 392,45 g/mol

Das Rohprodukt wird mit Acetonitril, Dichlormethan, Et<sub>2</sub>O sowie Methanol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Bis-(imidazol-1-yl-propylsulfonato)methan wird als weißer Feststoff erhalten (1,09 g; 2,77 mmol; 75 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 9,33 (s; 2H; NCHN); 7,81 (s; 2H; NCHCHN); 7,72 (s; 2H; NCHCHN); 6,71 (s; 2H; NCH<sub>2</sub>N); 4,45 (t; J = 7,2 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,95 (t; J = 7,3 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,35 (p; J = 7,2 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 137,18; 123,80; 22,25; 58,95; 48,50; 47,14; 24,76.

### Bis-(imidazol-1-yl-butylsulfonato)methan (**123b**)



Summenformel: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

Molare Masse: 420,50 g/mol

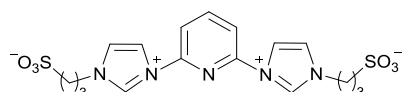


Das Rohprodukt wird für 12 h bei Raumtemperatur in Acetonitril gerührt, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Bis-(imidazol-1-yl-butylsulfonato)methan wird als weißer Feststoff erhalten (1,80 g; 3,28 mmol; 81 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 7,79 (s; 2H; NCHCHN); 7,68 (s; 2H; NCHCHN); 6,70 (s; 2H; NCH<sub>2</sub>N); 4,32 (t; *J* = 7,1 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,94 (t; *J* = 7,7 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,09 (p; *J* = 7,2 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,74 (p; *J* = 7,9 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); NCHN nicht beobachtet.

<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 123,76; 122,10; 58,88; 49,91; 47,09; 27,67; 20,84; NCHN nicht beobachtet.

### 2,6-Bis-(imidazol-1-yl-3propylsulfonatomethyl)pyridin (124a)



Summenformel: C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

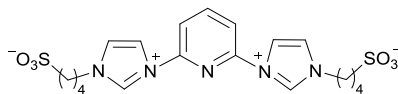
Molare Masse: 455,50 g/mol

Das Rohprodukt wird mit Acetonitril, Dichlormethan sowie Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. 2,6-Bis-(imidazol-1-yl-3propylsulfonatomethyl)pyridin wird als weißer Feststoff erhalten (1,80 g; 3,95 mmol; 95 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 9,89 (s; 2H; NCHN); 8,43 (t; *J* = 8,1 Hz; 1H; *para*-CH); 8,35 (s; 2H; NCHCHN); 8,00 (d; *J* = 8,1 Hz; 2H; *para*-CH); 7,83 (s; 2H; NCHCHN); 4,56 (t; *J* = 7,2 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,01 (t; *J* = 7,3 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,44 (p; *J* = 7,2 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 145,57; 144,73; 135,08; 123,56; 119,80; 114,79; 48,70; 47,17; 24,90.

## 2,6-Bis-(imidazol-1-yl-3butylsulfonatomethyl)pyridin (124b)



Summenformel: C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

Molare Masse: 483,56 g/mol

Das Rohprodukt wird mit Acetonitril, Dichlormethan sowie Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. 2,6-Bis-(imidazol-1-yl-3butylsulfonatomethyl)pyridin wird als weißer Feststoff erhalten (2,86 g; 5,91 mmol; 78 %).

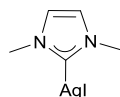
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 9,89 (s; 2H; NCHN); 8,43 (t; *J* = 8,1 Hz; 1H; *para-CH*); 8,35 (s; 2H; NCHCHN); 8,01 (d; *J* = 8,2 Hz; 2H; *meta-CH*); 7,81 (s; 2H; NCHCHN); 4,45 (t; *J* = 7,0 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,00 (t; *J* = 7,6 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,16 (p; *J* = 7,2 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,84 (m; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 145,61; 144,69; 134,83; 123,56; 119,73; 114,67; 49,94; 49,83; 27,81; 20,86.

## 4.4.2 Silber-NHC-Komplexe

### 4.4.2.1 Silbermonocarben-Komplexe

#### 1,3-Dimethylimidazol-2-ylidensilber(I)iodid (125)



Summenformel:  $C_5H_8AgIN_2$

Molare Masse: 330,91 g/mol

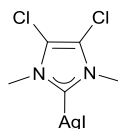
Zur Synthese der Zielverbindung wurde eine bereits veröffentlichte Syntheseroute herangezogen.<sup>34</sup>

1,3-Dimethylimidazoliumiodid<sup>11a</sup> (1,00 g; 4,46 mmol) und  $Ag_2O$  (517,18 mg; 2,23 mmol) werden in trockenem Dichlormethan (100 mL) für 12 h bei 50°C unter Lichtausschluss gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand dreimal mit  $Et_2O$  (50 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. 1,3-Dimethylimidazol-2-ylidensilber(I)iodid wird als weißer Feststoff in guter Ausbeute erhalten (665,13 mg; 2,01 mmol; 90%).

$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 7,42 (s; 2H; NCHCHN); 3,81 (s; 6H;  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (100,5 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 122,85; 37,92.

#### 1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazol-2-ylidensilber(I)iodid (126)



Summenformel:  $C_5H_6AgCl_2IN_2$

Molare Masse: 399,79 g/mol

Zur Synthese der Zielverbindung wurde eine bereits veröffentlichte Syntheseroute herangezogen und leicht modifiziert.<sup>34a,35</sup>

1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumiodid (1000 mg; 3,97 mmol) und  $Ag_2O$  (459,62 mg; 1,98 mmol) werden in trockenem Aceton (100 mL) für 2 h bei 60°C unter Lichtausschluss

gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Dichlormethan (15 mL) gelöst und *via* Kanüle in einen Schlenkkolben mit Et<sub>2</sub>O (30 mL) transferiert. 1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazol-2-ylidensilber(Diodid) fällt als lila-grauer Feststoff aus und wird am Hochvakuum getrocknet (712,43 mg; 1,78 mmol; 90%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ (ppm) = 3,81 (s, 6H).

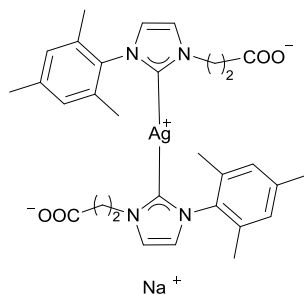
<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ (ppm) = 120,10; 115,25; 38,23.

**Elementaranalyse** für C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>AgCl<sub>2</sub>IN<sub>2</sub>:

berechnet: C: 15,02 %; H: 1,51 %; N: 7,01 %.

gefunden: C: 14,99 %; H: 1,52 %; N: 7,02 %.

### Natrium-Bis-(1-mesityl-3-(2-carboxylatoethyl)imidazol-2-yliden)silber(I) (127)



Summenformel: C<sub>30</sub>H<sub>4</sub>AgN<sub>4</sub>NaO<sub>4</sub>

Molare Masse: 645,48 g/mol

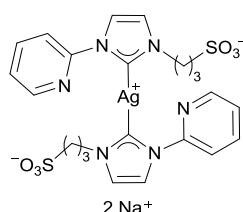
Die Synthese des Natrium-Bis-(1-mesityl-3-(2-carboxylatoethyl)imidazol-2-yliden)silber(I) erfolgte gemäß der von Moore *et al.* publizierten Methode.<sup>29</sup>

1-Mesityl-3-(2-carboxyethyl)imidazolium (420 mg; 1,63 mmol) und Ag<sub>2</sub>O (379,11 mg; 1,64 mmol) werden in entgastem Wasser (50 mL) für 12 h bei 50°C unter Lichtausschluss gerührt. Nach Zugabe von NaCl (94,96 mg; 1,63 mmol) wird für weitere 30 min bei RT gerührt, über Celite® filtriert und das Filtrat am Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisation mittels THF werden 185,33 mg (0,13 mmol; 35 %) **127** als hellgelber Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 7,62 (s; 2H; NCHCHN); 7,29 (s; 2H; NCHCHN); 6,80 (s; 4H; *meta*-CH); 4,21 (t; 4H; *J* = 6,5 Hz; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,40 (t; 4H; *J* = 6,5 Hz; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,34 (s; 6H; *para*-CH<sub>3</sub>); 1,59 (s; 12H; *ortho*-CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100,5 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 181,2; 174,0; 138,2; 136,0; 134,5; 128,1; 122,4; 121,6; 48,1; 40,8; 20,8; 16,9.

### Natrium-Bis-(1-(2-pyridinyl)-3-sulfonatopropyl)imidazol-2-yliden)silber(I) (**128**)



Summenformel:  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{AgN}_6\text{NaO}_6\text{S}_2$

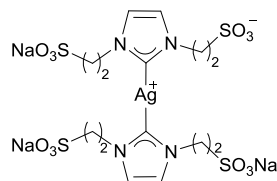
Molare Masse: 663,45 g/mol

2-(Imidazol-1-yl-3-propylsulfonat)pyridin<sup>9</sup> (100,00 mg; 0,376 mmol) und  $\text{Ag}_2\text{O}$  (174,00 mg; 0,752 mmol) werden in trockenem Dichlormethan (20 mL) für 20 h unter Rückfluss und Lichtausschluss gerührt. Nach Zugabe von NaCl (22,00 mg; 0,376 mmol) wird für weitere 45 min gerührt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der beige Rückstand wird in trockenem Methanol gelöst, über Celite® filtriert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gefällt. Nach dreimaligem Waschen mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (à 10 mL) und Trocknung am Hochvakuum erhält man 100,28 mg (0,150 mmol; 90 %) **128** als weißen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 8,42-8,39 (m; 2H;  $\text{H}_{\text{pyr}}$ ); 8,18 (d;  $J = 2,2$  Hz;  $\text{NCHCHN}$ ); 8,06 (m; 4H;  $\text{H}_{\text{pyr}}$ ); 7,93 (d;  $J = 2,2$  Hz;  $\text{NCHCHN}$ ); 7,46 (ddd;  $J = 6,4$  Hz, 4,9 Hz, 1,3 Hz; 2H;  $\text{H}_{\text{pyr}}$ ); 4,50 (t;  $J = 7,0$  Hz; 4H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2,43 (t;  $J = 6,0$  Hz, 4H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2,13 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100,5 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 150,62; 150,05; 141,07; 126,40; 125,15; 115,07; 52,45; 48,01; 26,96.

### Natrium-Bis-(bis-(1,3-(sulfonatoethyl)imidazol-2-yliden)silber(I) (129)



Summenformel:  $C_{14}H_{20}AgN_4O_{12}S_4$

Molare Masse: 741,41 g/mol

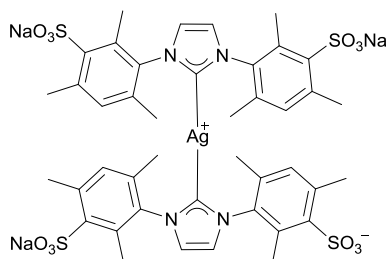
Die Synthese des Natrium-Bis-(bis(1,3-(sulfonatoethyl)imidazol-2-yliden)silber(I) erfolgte gemäß der von Joó *et al.* publizierten Methode.<sup>30</sup>

Natrium-2,2`-(imidazolium-1,3-diyl)bisethansulfonat (1000,00 mg; 3,26 mmol) und  $Ag_2O$  (755,44 mg; 3,26 mmol) werden in entgastem Wasser für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von NaCl (195,60 mg; 3,26 mmol) wird über Celite® filtriert und das Filtrat am Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus Wasser/Methanol erhält man **129** als einen weißen Feststoff (700,93 mg; 0,94 mmol, 58 %).

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $D_2O$ ),  $\delta$  (ppm) = 7,31 (s; 4H; NCHCHN); 4,52 (t; 8H;  $J = 6,5$  Hz; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,27 (t; 8H;  $J = 6,5$  Hz; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

$^{13}C$ -NMR (100,5 MHz,  $D_2O$ ),  $\delta$  (ppm) = 179,97; 121,63; 49,51; 44,98.

### Natrium-Bis-(1,3-bis(2,4,6-trimethyl-3sulfonatophenyl)imidazol-2-yliden)silber(I) (130)



Summenformel:  $C_{42}H_{44}AgN_4Na_3O_{12}S_4$

Molare Masse: 1101,91 g/mol

Die Synthese des Natrium-Bis-(1,3-bis-(2,4,6-trimethyl-3sulfonatophenyl)imidazol-2-yliden)silber(I) erfolgte gemäß der von Joó *et al.* publizierten Methode.<sup>36</sup>

1,3-bis(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)imidazoliumchlorid (930,00 mg; 1,70 mmol) und Ag<sub>2</sub>O (384,00 mg; 1,66 mmol) werden in trockenem Methanol (100 mL) für 20 h refluxiert und dann für weitere 36 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration der Reaktionslösung über Celite®, wird das Filtrat am Hochvakuum getrocknet und man erhält Natrium-Bis-(1,3-bis-(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)imidazol-2-yliden)silber(I) als einen weißen Feststoff (845,81 mg; 0,77 mmol; 90 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 7,45 (s; 4H; NCHCHN); 7,09 (s; 4H; *meta*-CH); 2,73 (s; 12H; *ortho*-<sup>2</sup>CH<sub>3</sub>); 2,28 (s; 12H; *para*-CH<sub>3</sub>); 1,78 (s; 12H; *ortho*-<sup>4</sup>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100,5 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 182,84; 140,35; 138,20; 137,59; 137,31; 136,49; 132,10; 122,96; 22,71; 16,52; 15,76.

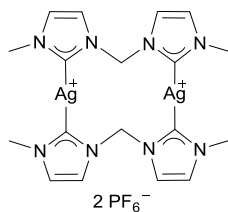
#### 4.4.2 Silberbiscarben-Komplexe

##### Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-dialkylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(hexafluorophosphat)

Zur Synthese von Zielverbindungen wurden nach einer bereits zuvor von Hor *et al.* veröffentlichte Syntheseroute hergestellt und leicht modifiziert.<sup>37</sup>

1 Äq. 1,1'-Methylen-3,3'-alkylimidazoliumbromid<sup>14</sup> und 2 Äq. Ag<sub>2</sub>O werden in Wasser für 4 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration werden zu dem bräunlichen Filtrat 2 Äq. NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> hinzugefügt und für weitere 30 min gerührt. Nach Filtration wird der Rückstand mit Wasser und Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknung am Hochvakuum erhält man Di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-dialkylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (**115a,b**) als beige Feststoffe.

##### **Di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (115a)**



Summenformel: C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>P<sub>2</sub>

Molare Masse: 858,11 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 7,87 (d; *J* = 1,9 Hz; 4H, NCHCHN); 7,54 (d; *J* = 1,8 Hz; 4H; NCHCHN), 6,66 (s; 4H; NCH<sub>2</sub>N); 3,86 (s; 12H; CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 124,30; 122,16; 63,06; 38,49; NCN nicht beobachtet.

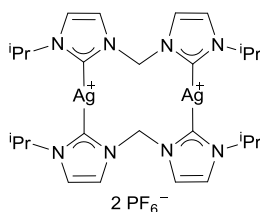
**Elementaranalyse** für C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>P<sub>2</sub>:

berechnet: C: 25,19 %; H: 2,82 %; N: 13,06%.

gefunden: C: 25,23 %; H: 2,90 %; N: 13,08 %.



**Di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (115b)**



Summenformel:  $C_{26}H_{40}Ag_2F_{12}N_8P_2$

Molare Masse: 970,33 g/mol

$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 7,88 (d;  $J$  = 1,9 Hz; 4H; NCHCHN); 7,74 (d;  $J$  = 1,8 Hz; 4H; NCHCHN), 6,61 (br; 4H; NCH<sub>2</sub>N); 4,68 (p;  $J$  = 6,7 Hz; 4H;  $^iPrCH$ ); 3,86 (s;  $J$  = 6,7 Hz; 24H;  $CH_3$ ).

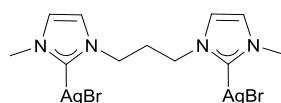
$^{13}C$ -NMR (100,5 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 122,04; 119,79; 63,67; 54,91; 23,08; NCN nicht beobachtet.

**Elementaranalyse** für  $C_{26}H_{40}Ag_2F_{12}N_8P_2$ :

berechnet: C: 29,78 %; H: 4,23 %; N: 10,69 %.

gefunden: C: 29,68 %; H: 4,30 %; N: 10,45 %.

**1,1'-Propylen-bis-(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(bromid) (131)**



Summenformel:  $C_{11}H_{16}Ag_2Br_2N_4$

Molare Masse: 579,82 g/mol

Zur Synthese von 1,1'-Propylen-bis-(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(bromid) wurde eine bereits von Gil-Rubio und Vicente et al. veröffentlichte Syntheseroute herangezogen und leicht modifiziert.<sup>38</sup>

1,1'-Propylen-3,3'-methylimidazoliumbromid<sup>15</sup> (789,9 mg; 2,16 mmol) und  $Ag_2O$  (1000,0 mg; 4,32 mmol) werden in Acetonitril (60 mL) für 12 h bei 50°C unter Lichtausschluss

gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Filtrat getrocknet und der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O (3x 20 mL) gewaschen. Es werden 2,26 g (3,90 mmol; 90 %) eines beigen Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 7,58 (d; *J* = 1,8 Hz; 2H; NCHCHN); 7,50 (d; *J* = 1,8 Hz; 2H; NCHCHN); 3,96 (t; *J* = 5,6 Hz; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 3,65 (s; 6H; CH<sub>3</sub>); 2,44 (t; *J* = 5,8 Hz; 2H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N).

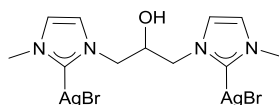
<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 179,93; 123,70; 120,50; 46,44; 37,22; 29,35.

**Elementaranalyse** für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>Ag<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>:

berechnet: C: 22,79 %; H: 2,78 %; N: 9,66 %.

gefunden: C: 22,75 %; H: 2,59 %; N: 9,65 %.

**[1,1'-Methyl-3,3'-(2-hydroxypropylen)diimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)]di(bromid) (132)**



Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>Ag<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O

Molare Masse: 595,82 g/mol

Zur Synthese von [1,1'-Methyl-3,3'-(2-hydroxypropylen)diimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)]di(bromid) wurde eine bereits von Kühn *et al.* veröffentlichte Syntheseroute herangezogen.<sup>12</sup>

3,3'-(2-Hydroxypropan-1,3-diyl)bis(1-methyl-1H-imidazolium)dibromid<sup>12</sup> (550,00 mg; 1,44 mmol) und Ag<sub>2</sub>O (333,57 mg; 1,44 mmol) werden für 18 h in trockenem Dichlormethan (25 mL) bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration wird das Filtrat am Hochvakuum getrocknet und man erhält **132** als beigen Feststoff (609,17 mg; 1,02 mmol; 75 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 7,44 (s; 4H; NCHCHN); 5,73 (br; 1H; OH); 4,30 (m; 1H; CH); 4,19 (d; 2H; NCH<sub>2</sub>); 4,04 (d; 2H; NCH<sub>2</sub>); 3,76 (s, 6H; CH<sub>3</sub>).

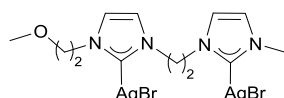
<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 179,95; 123,04; 122,62; 69,50; 53,79; 38,22.

### Elementaranalyse für $C_{11}H_{16}Ag_2Br_2N_4O$ :

berechnet: C: 22,17 %; H: 2,71 %; N: 9,40 %.

gefunden: C: 21,87 %; H: 2,69 %; N: 9,41 %.

### 1-(2-Methoxyethyl)-1'-methyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)di(bromid) (**133**)



Summenformel:  $C_{12}H_{18}Ag_2Br_2N_4O$

Molare Masse: 609,85 g/mol

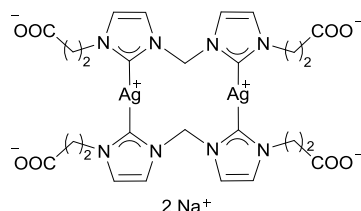
Zur Synthese von 1-(2-Methoxyethyl)-1'-methyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)di(bromid) wurde eine bereits zuvor von Stephan *et al.* veröffentlichte Syntheseroute gewählt.<sup>32</sup>

1-(2-Methoxyethyl)-1'-methyl-3,3'-ethylendiimidazoliumbromid<sup>12</sup> (922,98 mg; 2,33 mmol) und  $Ag_2O$  (540,00 mg; 2,33 mmol) werden in trockenem Dichlormethan (20 ml) für 24 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Die Suspension wird dann via Kanüle in Pentan (20 mL) überführt, sodass 1-(2-Methoxyethyl)-1'-methyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)di(bromid) ausfällt. Nach Filtration und Trocknung am Hochvakuum kann die Zielverbindung **133** als weißer Feststoff in guter Ausbeute erhalten werden (1,28 g; 90 %; 2,10 mmol).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 7,35 (d; 2H; NCHCHN); 7,31 (m; 4H; NCHCHN); 7,22 (d, 1H; NCHCHN); 4,68 (m; 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 4,21 (t; 2H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,75 (s; 3H; CH<sub>3</sub>); 3,61 (t; 2H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,20 (s; 3H; OCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 180,18; 178,18; 122,96; 122,75; 122,10; 121,43; 71,56; 58,19; 51,38; 50,75; 37,98.

**Natrium-di(1,1'-methylen-bis(3,3'-di-ethylcarboxyimidazolium-2-yliden))di-silber(I) (134)**



Summenformel:  $C_{26}H_{28}Ag_2N_8Na_2O_8$

Molare Masse: 842,27 g/mol

Zur Synthese von Natrium-di(1,1'-methylene-bis(3,3'-di-ethylcarboxyimidazolium-2-yliden))disilber(I) wurde eine bereits zuvor von Santini *et al.* publizierte Syntheseroute gewählt.<sup>13</sup>

Bis-(imidazol-1-yl-3-ethyl-carboxy)methan<sup>13</sup> (0,66 g; 2,0 mmol) und  $Ag_2O$  (0,46 g; 2,0 mmol) werden in entgastem Wasser (20 mL) für 7 h bei 50°C unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Filtrat am Hochvakuum getrocknet und anschließend mit Methanol umkristallisiert. Nach Trocknung am Hochvakuum erhält man **134** als beigen Feststoff (1,01 g; 1,2 mmol; 60 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O),  $\delta$  (ppm) = 7,31 (s; 4H; NCHCHN); 7,14 (s; 4H; NCHCHN), 6,25 (s; 4H; NCH<sub>2</sub>N); 4,28 (t; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,63 (t; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, D<sub>2</sub>O),  $\delta$  (ppm) = 184,10; 180,98; 125,39; 124,35; 61,50; 52,13; 41,94.

**Elementaranalyse** für  $C_{26}H_{28}Ag_2N_8Na_2O_8$ :

berechnet: C: 37,08 %; H: 3,35 %; N: 13,30%.

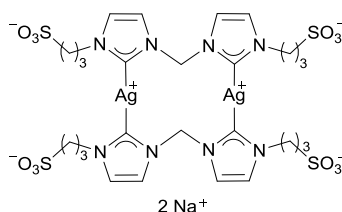
gefunden: C: 37,01 %; H: 3,40 %; N: 13,25 %.

### Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Natrium-di-(1,1'-R-bis(3,3'-di-R'-sulfonatoimidazolium-2-yliden))disilber(I)

Die Zielverbindungen wurden nach teilweise bereits veröffentlichten Syntheserouten hergestellt und leicht modifiziert.<sup>13,33c,39</sup>

1,0 Äq. Ag<sub>2</sub>O und 1,0 Äq. entsprechendes sulfoniertes Biscarben (**123a,b/124a,b**) werden in entgastem Wasser (**123a,b**) beziehungsweise Wasser und Methanol (1:1; **124a,b**) für 90 min bei 50°C unter Lichtausschluss gerührt. Nach Zugabe von 1,1 Äq. NaCl wird für weitere 15 min gerührt und über Celite® filtriert. Das Filtrat wird am Hochvakuum getrocknet, in wenig trockenem Methanol gelöst und mit trockenem Et<sub>2</sub>O gefällt. Nach Trocknung am Hochvakuum erhält man Natrium-di-(1,1'-R-bis(3,3'-di-R'-sulfonatoimidazolium-2-yliden))disilber(I) (**135a,b/136a,b**) als beige Feststoffe.

### **Natrium-di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-di-propylsulfonatoimidazolium-2-yliden))-disilber(I) (135a)**



Summenformel: C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>Ag<sub>2</sub>N<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>

Molare Masse: 1042,57 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 7,36 (d; J = 1,9 Hz; NCHCHN); 7,21 (d; J = 1,9 Hz; NCHCHN); 6,34 (br; 4H; NCH<sub>2</sub>N); 4,12 (t; J = 6,9 Hz; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,67 (t; J = 6,9 Hz; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,09 (m; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

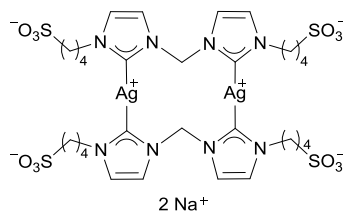
<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 165,03; 122,72; 121,58; 64,49; 50,29; 47,55; 26,37.

**Elementaranalyse** für C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>Ag<sub>2</sub>N<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>:

berechnet: C: 29,95 %; H: 3,48 %; N: 10,75%; S: 12,30 %.

gefunden: C: 29,81 %; H: 3,58 %; N: 10,70 %; S: 12,20 %.

**Natrium-di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-di-butyllsulfonatoimidazolium-2-yliden))-disilber(I) (135b)**



Summenformel:  $C_{30}H_{44}Ag_2N_8Na_2O_{12}S_4$

Molare Masse: 1098,68 g/mol

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $D_2O$ ),  $\delta$  (ppm) = 7,52 (d;  $J = 1,9$  Hz; 4H; NCHCHN); 7,36 (d;  $J = 1,9$  Hz; 4H; NCHCHN); 6,47 (s; 4H; NCH<sub>2</sub>N); 4,18 (t;  $J = 6,6$  Hz; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,78 (t;  $J = 7,9$  Hz; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,95 (p;  $J = 7,2$  Hz; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,65 (p;  $J = 7,7$  Hz; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>);

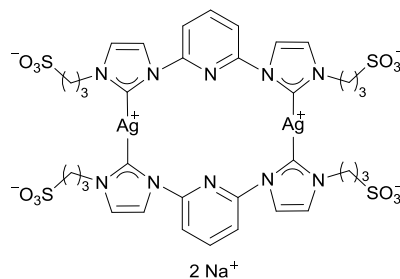
$^{13}C$ -NMR (100,5 MHz,  $D_2O$ ),  $\delta$  (ppm) = 159,90; 122,59; 121,60; 6,48; 51,38; 50,21; 29,40; 21,11.

**Elementaranalyse** für  $C_{30}H_{44}Ag_2N_8Na_2O_{12}S_4$ :

berechnet: C: 32,80 %; H: 4,06 %; N: 10,20%; S: 11,63 %.

gefunden: C: 32,53 %; H: 4,04 %; N: 10,17 %; S: 11,63 %.

**Natrium-di-(1,1'-pyridin-bis(3,3'-di-propyillsulfonatoimidazolium-2-yliden))-disilber(I) (136a)**



Summenformel:  $C_{34}H_{38}Ag_2N_{10}Na_2O_{12}S_4$

Molare Masse: 1168,69 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 8,29 (t; *J* = 8,1 Hz; 2H; *para-CH*); 7,98 (s; 4H; NCHCHN); 7,78 (d; *J* = 8,1 Hz; 4H; *meta-CH*); 7,43 (s; 4H; NCHCHN); 3,92 (t; *J* = 7,2 Hz; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,60 (t; *J* = 7,2 Hz; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,76 (br; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

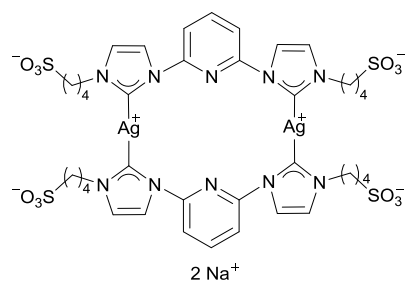
**<sup>13</sup>C-NMR** (100,5 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 148,82; 143,53; 123,08; 119,25; 114,02; 50,49; 47,60; 25,57.

**Elementaranalyse** für C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>Ag<sub>2</sub>N<sub>10</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>:

berechnet: C: 34,94 %; H: 3,28 %; N: 11,98%; S: 10,97 %.

gefunden: C: 34,81 %; H: 4,27 %; N: 11,96 %; S: 10,94%.

**Natrium-di-(1,1'-pyridin-bis(3,3'-di-butylsulfonatoimidazolium-2-yliden))-disilber(I) (136b)**



Summenformel: C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>Ag<sub>2</sub>N<sub>10</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>

Molare Masse: 1224,80 g/mol

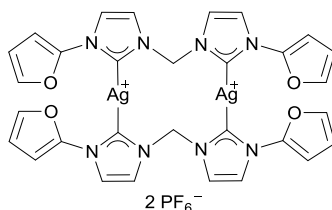
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm) = 8,4 (d; *J* = 8,1 Hz; 2H; *para-CH*); 8,00 (d; *J* = 8,1 Hz; 4H; NCHCHN); 7,87 (d; *J* = 8,1 Hz; 4H; *meta-CH*); 7,45 (s; 4H; NCHCHN); 3,84 (br; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,62 (br; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,40 (br; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,45 (br; 8H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

Das gewünschte Produkt konnte nicht aufgereinigt werden.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Di-[(1,1'-R-bis-(3,3'-R'-imidazolin-2,2'-diyliden))-silber(I)]di(hexafluorophosphat)

1,0 Äq. Ag<sub>2</sub>O und 1,0 Äq. entsprechendes Biscarben<sup>22,24,40</sup> (**155a-d**) werden in trockenem Acetonitril (20 mL) für 12 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das klare, farblose Filtrat auf ein Volumen von ca. 5 mL eingengt. Durch Zugabe von Et<sub>2</sub>O (20 mL) wird das Rohprodukt (**137a-d**) ausgefällt, mit trockenem Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

**Di-[(1,1'-methylen-bis-(3,3'-(furan-2-yl)imidazolin-2,2'-diyliden))silber(I)]di(hexafluorophosphat) (**137a**)**



Summenformel: C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>

Molare Masse: 1066,24 g/mol

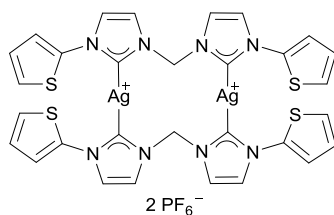
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN), δ (ppm) = 7,69 (d; *J* = 2,0 Hz; 4H; NCHCHN); 7,59 (d; *J* = 2,0 Hz; 4H; NCHCHN); 7,36 (dd; *J* = 2,0 Hz, 1,0 Hz; 4H; *H<sub>Fu</sub>*); 6,57 (s; 4H; NCH<sub>2</sub>N); 6,48 (dd; *J* = 3,4 Hz, 2,0 Hz; 4H; *H<sub>Fu</sub>*); 6,39 (dd; *J* = 3,4 Hz, 1,0 Hz; 4H; *H<sub>Fu</sub>*).

<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, CD<sub>3</sub>CN), δ (ppm) = 146,09; 141,93; 123,78; 112,72; 101,79; 65,79.

ESI-MS (+): *m/z* 920,79 (berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>P ([M – PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>): 920,79).



**Di-[(1,1'-methylen-bis-(3,3'-(thiophenyl)-imidazolin-2,2'-diyliden))silber(I)]di(hexafluorophosphat) (137b)**



Summenformel:  $C_{30}H_{24}Ag_2F_{12}N_8P_2S_4$

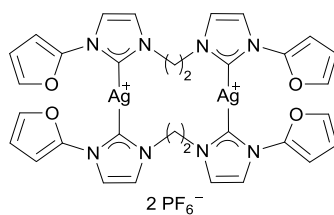
Molare Masse: 1130,48 g/mol

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3CN$ ),  $\delta$  (ppm) = 7,68 (d;  $J = 1,9$  Hz; 4H; NCHCHN); 7,62 (d;  $J = 1,9$  Hz; 4H; NCHCHN); 7,14 (d;  $J = 4,6$  Hz; 8H;  $H_{Th}$ ); 6,96 (t;  $J = 4,7$  Hz; 4H;  $H_{Th}$ ); 6,53 (s; 4H;  $NCH_2N$ ).

$^{13}C$ -NMR (100,5 MHz,  $CD_3CN$ ),  $\delta$  (ppm) = 146,27; 127,80; 127,70; 124,95; 124,47; 123,50; 123,50; 100,90.

ESI-MS (+):  $m/z$  984,53 (berechnet für  $C_{30}H_{24}Ag_2F_6N_8PS_4$  ( $[M - PF_6]^+$ ): 984,87).

**Di-[(1,1'-ethylen-bis-(3,3'-(furanlyl)-imidazolin-2,2'-diyliden))silber(I)]di(hexafluorophosphat) (137c)**



Summenformel:  $C_{32}H_{28}Ag_2F_{12}N_8O_4P_2$

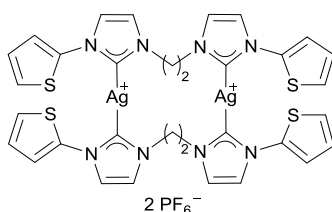
Molare Masse: 1094,29 g/mol

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3CN$ ),  $\delta$  (ppm) = 7,46 (d;  $J = 2,0$  Hz; 4H; NCHCHN); 7,28 (d;  $J = 2,0$  Hz; 4H; NCHCHN); 7,26 (dd;  $J = 2,1$  Hz, 1,0 Hz; 4H;  $H_{Fu}$ ); 6,44 (dd;  $J = 3,4$  Hz, 2,0 Hz; 4H;  $H_{Fu}$ ); 6,26 (dd;  $J = 3,5$  Hz, 1,0 Hz; 4H;  $H_{Fu}$ ); 4,77 (s; 8H;  $NCH_2CH_2N$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$  (ppm) = 141,46; 133,25; 124,40; 123,85; 122,56; 112,73; 100,43; 52,46.

**FAB-MS:** m / z 949,0 ( $[\text{M-PF}_6]^+$ ).

**Di-[(1,1'-ethylen-bis-(3,3'-(thiophenyl)-imidazolin-2,2'-diyliden))silber(I)]di(hexafluorophosphat) (137d)**



Summenformel:  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Ag}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{P}_2\text{S}_4$

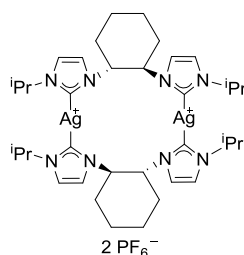
Molare Masse: 1158,54 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$  (ppm) = 7,43 (d;  $J = 1,9$  Hz; 4H;  $\text{NCHCHN}$ ); 7,26 (d;  $J = 1,9$  Hz; 4H;  $\text{NCHCHN}$ ); 7,09 (dd,  $J = 5,5$  Hz, 1,5 Hz; 4H;  $H_{Th}$ ); 6,99 (dd,  $J = 3,8$  Hz, 1,5 Hz; 4H;  $H_{Th}$ ); 6,93 (dd,  $J = 5,5$  Hz, 3,8 Hz; 4H;  $H_{Th}$ ); 4,74 (s; 8H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$  (ppm) = 141,75; 127,73; 124,43; 124,06; 124,01; 122,19; 103,59; 52,16.

**ESI-MS (+):** m / z 1012,03 (berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Ag}_2\text{F}_6\text{N}_8\text{PS}_4$  ( $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$ ): 1012,91).

**Bis-(1,1`-(1R,2R)-Cyclohexan-1,2-diyl-3,3`-diisopropyldiimidazolium)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (138)**



Summenformel:  $C_{36}H_{56}Ag_2F_{12}N_8P_2$

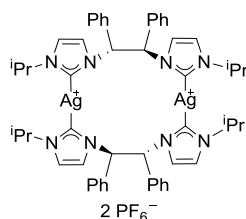
Molare Masse: 1106,56 g/mol

1,1`-(1R,2R)-Cyclohexan-1,2-diyl-3,3`-diisopropyldiimidazoliumdihexafluorophosphat<sup>17</sup> (0,5 g; 0,85 mmol) und  $Ag_2O$  (0,4 g; 2,02 mmol) werden in Acetonitril (20 mL) für 14 h unter Lichtausschluss bei 40°C gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das gelblich klare Filtrat am Hochvakuum auf ein Volumen von ca. 3 mL eingengt und mit  $Et_2O$  (12 mL) gefällt. Der weiße-graue Rückstand wird dreimal mit  $Et_2O$  (7 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $CD_3CN$ ),  $\delta$  (ppm) = 7,43 (br; 2H; NCHCHN); 7,27 (br; 2H; NCHCHN); 7,06 (br; 2H; NCHCHN); 6,80 (br; 2H; NCHCHN); 5,17-5,07 (m; 4H; Cy-CH); 4,57-4,45 (m; 4H; <sup>i</sup>PrCH); 2,43-2,25 (m; 12H; Cy-CH<sub>2</sub>); 1,96 (br; 4H; Cy-CH<sub>2</sub>); 1,4 (d;  $J = 6,7$  Hz; 12H; CH<sub>3</sub>); 1,3 (d;  $J = 6,7$  Hz; 12H; CH<sub>3</sub>).

Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

**Bis-(1,1`-(1R,2R)-1,2-Diphenylethylen-3,3`-diisopropyldiimidazolium)disilber(I)di(hexafluorosphat) (139)**



Summenformel:  $C_{52}H_{60}Ag_2F_{12}N_8P_2$

Molare Masse: 1302,77 g/mol

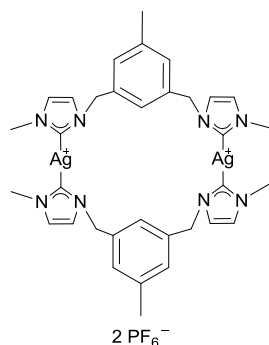
1,1`-(1R,2R)-1,2-Diphenylethylen-3,3`-diisopropyldiimidazoliumdihexafluorosphat<sup>17</sup> (0,5 g; 0,44 mmol) und  $Ag_2O$  (0,1 g; 0,66 mmol) werden in Acetonitril (20 mL) für 14 h unter Lichtausschluss bei 40°C gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das gelblich klare Filtrat am Hochvakuum auf ein Volumen von ca. 5 mL eingengt und mit  $Et_2O$  (15 mL) gefällt. Der weiße Rückstand wird dreimal mit  $Et_2O$  (5 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

### Allgemeine Vorschrift zur Synthese von arylverbrückten Bis-(NHC)-disilber(I)hexafluorophosphaten

Eine Mischung aus 1 Äq. des korrespondierenden arylverbrückten Imidazoliumsalzes (**158/159a,b**)<sup>18-20</sup>, 1 Äq. Ag<sub>2</sub>O und 2 Äq. NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> werden in Acetonitril (20 mL) für 12 h unter Lichtausschluss bei 40°C gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das klare Filtrat am Hochvakuum auf ein Volumen von ca. 4 mL eingengt und mit Et<sub>2</sub>O (12 mL) gefällt. Der weiße Rückstand wird dreimal mit Et<sub>2</sub>O (7 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

### **Bis-(1,1`-Dimethyl-3,3`-(((5-methyl-1,3-phenylen)bis(methylen))diimidazolium)-disilber(I)di(hexafluorophosphat) (140)**



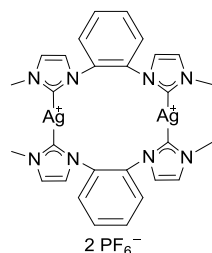
Summenformel: C<sub>35</sub>H<sub>44</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>P<sub>2</sub>

Molare Masse: 1082,46 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN), δ (ppm) = 7,58 (s; 4H; H<sub>Ar</sub>); 7,56 (br; 8H; NCHCHN); 7,24 (s; 4H; H<sub>Ar</sub>); 5,33 (br; 4H; NCHH); 5,25 (br; 4H; NCHH); 3,78 (s; 6H; NCH<sub>3</sub>); 3,75 (s; 6H; NCH<sub>3</sub>); 2,29 (s; 3H; CH<sub>3</sub>).

Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

**Bis-(1,1'-Dimethyl-3,3'-(1,2-phenylen)diimidazolium)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (141a)**



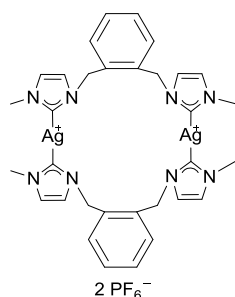
Summenformel: C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>P<sub>2</sub>

Molare Masse: 982,25 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN), δ (ppm) = 7,70-7,61 (m; 8H; H<sub>Ar</sub>); 7,19 (d; *J* = 1,8 Hz; 4H; NCHCHN); 7,04 (d; *J* = 1,9 Hz; 4H; NCHCHN); 3,74 (s; 12H; CH<sub>3</sub>).

Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

**Bis-(1,1'-Dimethyl-3,3'-(1,2-phenylen)bis(methylen)diimidazolium)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (141b)**



Summenformel: C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>P<sub>2</sub>

Molare Masse: 1054,40 g/mol

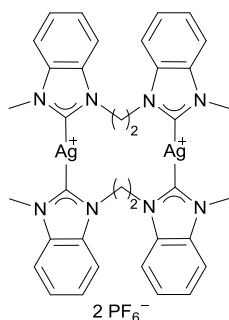
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN), δ (ppm) = 7,52 (m; 8H; H<sub>Ar</sub>); 7,47 (br; 8H; NCHCHN); 5,49 (d; *J* = 2,9 Hz; 2H; NCHH); 5,45 (d; *J* = 2,9 Hz; 2H; NCHH); 3,81 (s; 6H; CH<sub>3</sub>); 3,79 (s; 6H; CH<sub>3</sub>).

Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Bis-(1,1'-R-3,3'-alkylen-dibenzimidazolium)-disilber(I)di(hexafluorophosphat)

1,0 Äq. 1,1'-Di-R-3,3'-alkylen-dibenzimidazoliumdibromid<sup>21,41</sup> (**160a-d**) und 1,01 Äq. Ag<sub>2</sub>O werden in Acetonitril (15 mL) für 14 h unter Lichtausschluss bei 60°C gerührt und über Celite® filtriert. Zu dem klaren Filtrat werden 5,3 Äq. KPF<sub>6</sub> hinzugefügt und für weitere 12 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das klare Filtrat am Hochvakuum auf ein Volumen von ca. 3 mL eingengt und mit Et<sub>2</sub>O (12 mL) gefällt. Der weiße Rückstand wird dreimal mit Et<sub>2</sub>O (5 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

**Bis-(1,1'-Dimethyl-3,3'-ethylen-dibenzimidazolium)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (142a)**



Summenformel: C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>Ag<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>P<sub>2</sub>

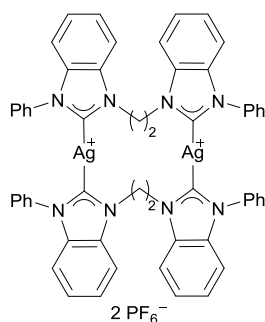
Molare Masse: 1086,40 g/mol

Variation:

Eine Mischung aus 1,1'-Di-R-3,3'-alkylen-dibenzimidazoliumdibromid<sup>21</sup> (250 mg; 1,00 mmol), Ag<sub>2</sub>O (120 mg; 0,51 mmol), Natriumacetat (930 mg; 1,13 mmol) und KPF<sub>6</sub> (500 mg; 5,42 mmol) werden in Acetonitril (20 mL) für 14 h unter Lichtausschluss bei 60°C gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Filtrat auf ein Volumen von ca. 4 mL eingengt und mit Et<sub>2</sub>O (14 mL) gefällt. Nach dreimaligem Waschen mit Et<sub>2</sub>O (je 5 mL) wird der leicht gelbliche Feststoff am Hochvakuum getrocknet.

Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

**Bis-(1,1`-Diphenyl-3,3`-ethylen-dibenzimidazolium)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (142b)**



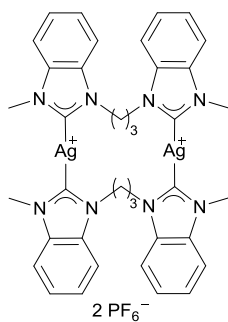
Summenformel:  $C_{56}H_{444}Ag_2F_{12}N_8P_2$

Molare Masse: 1334,69 g/mol

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3CN$ ),  $\delta$  (ppm) = 7,81-6,95 (m; 36H;  $H_{Ar}$ ); 5,05-4,79 (m; 8H;  $CH_2$ ).

Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

**Bis-(1,1`-Dimethyl-3,3`-propylen-dibenzimidazolium)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (142c)**



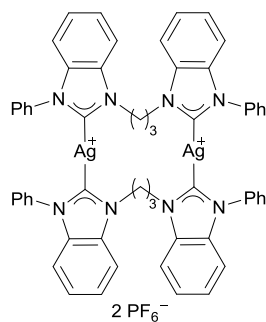
Summenformel:  $C_{38}H_{40}Ag_2F_{12}N_8P_2$

Molare Masse: 114,46 g/mol

Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.



**Bis-(1,1`-Diphenyl-3,3`-propylen-dibenzimidazolium)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (142d)**



Summenformel:  $C_{58}H_{48}Ag_2F_{12}N_8P_2$

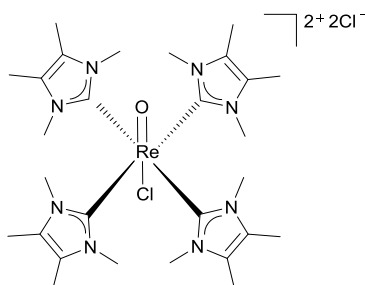
Molare Masse: 1362,74 g/mol

Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

### 4.4.3 Rhenium-NHC-Komplexe

#### 4.4.3.1 Rheniummonocarben-Komplexe

#### Chlorotetrakis(1,3,4,5-tetramethyl-imidazol-2-yliden)oxorhenium(V)dichlorid (85)



Summenformel:  $C_{28}H_{48}Cl_3N_8ORe$

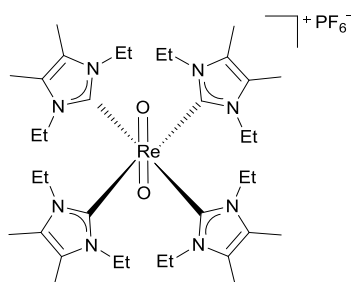
Molare Masse: 805,31 g/mol

Zur Synthese von Chlorotetrakis(1,3,4,5-teramethyl-imidazol-2-yliden)oxorhenium(V)-dichlorid wurde eine bereits von Abram *et al.* veröffentlichte Syntheseroute herangezogen und modifiziert.<sup>42</sup>

$ReOCl_3(PPh_3)_2$  (233,9 mg; 0,28 mmol) und 1,3-Dimethyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (279,9 mg; 2,25 mmol) werden in trockenem THF (100 mL) für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird der Niederschlag mit THF (2x 20 mL), Hexan (2x 20 mL) sowie  $Et_2O$  (2x 20 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ),  $\delta$  (ppm) = 3,86 (s; 12H;  $NCH_3$ ); 3,41 (s; 12H;  $NCH_3$ ); 2,19 (s; 12H;  $CH_3$ ); 2,16 (s; 12H;  $CH_3$ ).

**Tetrakis(1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden)dioxorhenium(V)hexafluorophosphat (143)**



Summenformel:  $C_{35}H_{62}F_6N_8O_2PRe$

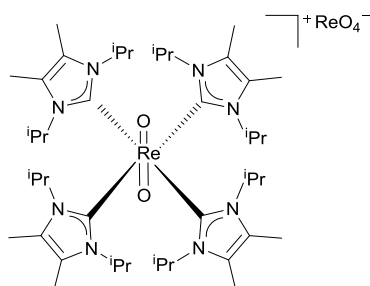
Molare Masse: 958,11 g/mol

Zur Synthese von Tetrakis(1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden)dioxorhenium(V)-hexafluorophosphat wurde eine bereits von Abram *et al.* veröffentlichte Syntheseroute herangezogen und modifiziert.<sup>42</sup>

$ReOCl_3(PPh_3)_2$  (80 mg; 0,096 mmol) und 1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (8 mg; 0,028 mmol) werden in trockenem Toluol (10 mL) für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird der grün-gelbliche Rückstand in trockenem Methanol (10 mL) gelöst,  $KPF_6$  (10 mg; 0,028 mmol) hinzugegeben und für 12 h bei  $-27^\circ C$  gelagert. Der grüne Niederschlag wird mit kaltem, trockenem Methanol (3 x 10 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Nach Zugabe von  $AgPF_6$  (2 mg; 0,019 mmol) in Wasser (10 mL) und weiteren 12 h bei  $8^\circ C$  wird der Niederschlag am Hochvakuum getrocknet.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ),  $\delta$  (ppm) = 4,14 (p;  $J = 7,3$  Hz; 8H;  $CH_2CH_3$ ); 3,96 (p;  $J = 7,3$  Hz; 8H;  $CH_2CH_3$ ); 2,18 (s; 24H;  $CH_3$ ); 1,05 (t;  $J = 6,9$  Hz; 12H;  $CH_2CH_3$ ); 0,93 (t;  $J = 7,0$  Hz; 12H;  $CH_2CH_3$ ).

**Tetrakis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden)dioxorhenium(V)-perrhenat (83a)**



Summenformel:  $C_{42}H_{76}N_8O_6Re_2$

Molare Masse: 1161,52 g/mol

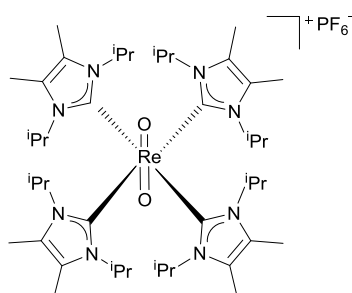
Zur Synthese von Tetrakis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden)dioxorhenium(V)-perrhenat wurde eine bereits von Abram *et al.* veröffentlichte Syntheseroute herangezogen und modifiziert.<sup>42</sup>

$ReOCl_3(PPh_3)_2$  (454,5 mg; 0,54 mmol) und 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (600 mg; 2,27 mmol) werden in trockenem THF (50 mL) für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird das Volumen des Filtrats auf ca. 5 mL reduziert und für 12 h bei  $-27^\circ C$  gelagert, der entstandene grün-gelbliche Feststoff mit THF (5x 15 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ),  $\delta$  (ppm) = 6,12 (m; 8H;  $^1PrCH$ ); 2,28 (s; 24H;  $CH_3$ ); 1,24 (d;  $J = 6,9$  Hz; 24H;  $^1PrCH_3$ ); 0,83 (d;  $J = 7,3$  Hz; 24H;  $^1PrCH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (100,5 MHz,  $CD_2Cl_2$ ),  $\delta$  (ppm) = 147,47; 126,75; 51,20; 21,66; 20,75; 11,05.

**Tetrakis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden)dioxorhenium(V)hexafluorophosphat (83b)**



Summenformel:  $C_{42}H_{76}F_6N_8O_2PRe_2$

Molare Masse: 1056,30 g/mol

Zur Synthese von Tetrakis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden)dioxorhenium(V)hexafluorophosphat wurde eine bereits von Abram *et al.* veröffentlichte Syntheseroute herangezogen und modifiziert.<sup>42</sup>

$ReOCl_3(PPh_3)_2$  (454,5 mg; 0,54 mmol) und 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (600 mg; 2,27 mmol) werden in trockenem THF (50 mL) für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird der grün-gelbliche Rückstand in trockenem Methanol (10 mL) gelöst und  $NH_4PF_6$  (370 mg; 2,27 mmol) hinzugegeben. Das Volumen der Lösung wird auf ca. 5 mL reduziert, sodass ein gelber Niederschlag entsteht, welcher am Hochvakuum getrocknet wird. Dieser wird in trockenem Dichlormethan (3 mL) gelöst, mit  $Et_2O$  gefällt und am Hochvakuum getrocknet.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm) = 6,12 (m; 8H;  $^iPrCH$ ); 2,29 (s; 24H;  $CH_3$ ); 1,24 (d;  $J = 6,9$  Hz; 24H;  $^iPrCH_3$ ); 0,82 (d;  $J = 7,3$  Hz; 24H;  $^iPrCH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (100,5 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm) = 126,80; 51,23; 22,36; 20,56; 10,89; NCN nicht beobachtet.

## Metallierung von 1,3,4,5-Tetraphenylimidazoliumchlorid (149a/150a)

Dieses Syntheserouten sind Kombinationen verschiedener literaturbekannter Teilsyntheserouten und wurden modifiziert.<sup>2,42-43</sup>

Variante A:

8 Äq. 1,3,4,5-Tetraphenylimidazoliumchlorid (65,43 mg; 0,16 mmol) werden in trockenem THF (20 ml) gelöst, bei -78°C langsam 8 Äq. (0,8 mL; 0,16 mmol) einer 2M NaBTSA-Lösung in THF zugegeben und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. 1 Äq.  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (166,43 mg; 0,2 mmol) wird in trockenem THF (20 mL) gelöst und die Reaktionslösung via Kanüle in dieses Gefäß überführt. Nach 12 h bei Raumtemperatur wird filtriert und das Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variante B:

Zu 8 Äq. 1,3,4,5-Tetraphenylimidazoliumchlorid<sup>2</sup> (99,54 mg; 0,192 mmol) werden in trockenem THF (30 mL) bei 0°C 16 Äq. KO<sup>t</sup>Bu (43,02 mg; 0,384 mmol) zugegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. 1 Äq.  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (20,00 mg; 0,024 mmol) wird in trockenem THF (10 mL) gelöst und die Reaktionslösung via Kanüle in dieses Gefäß überführt. Nach 12 h bei Raumtemperatur wird filtriert und das Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variante C:

1 Äq.  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (15 mg; 0,018 mmol) wird in trockenem THF (10 mL) gelöst und mit einer Kanüle in eine Lösung aus 6 Äq. 1,3,4,5-Tetraphenyl-imidazol-2-yliden<sup>2</sup> (40 mg; 0,108 mmol) in trockenem THF (50 mL) überführt. Die ockerfarbene Lösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit trockenem Pentan gewaschen und filtriert. Beide Fraktionen werden am Hochvakuum getrocknet.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

## Metallierung von 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazoliumylidene (149a/150a)

Variante A:

1,3-Di-*tert*-butyl-imidazol-2-yliden<sup>3</sup> (40,0mg; 0,221 mmol) und  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (30,8 mg; 0,037 mmol) werden in trockenem Toluol (50 mL) für 12 h bei Raumtemperatur beziehungsweise 15 h bei 40°C gerührt. Nach Filtration wird der gelblich-graue Rückstand mit trockenem Pentan gewaschen und alle Fraktionen am Hochvakuum getrocknet.

Variante B:

1,3-Di-*tert*-butyl-imidazol-2-yliden (20,0 mg; 0,111 mmol) und  $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$  (16,08 mg; 0,018 mmol) werden in trockenem Toluol:Dichlormethan (1:1) für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird das lila-bräunliche Filtrat am Hochvakuum getrocknet und mit Pentan gewaschen. Alle Fraktionen werden am Hochvakuum getrocknet.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

## Metallierung/Transmetallierung von 1,3-Dimethylimidazoliumiodid (149c)

Variante A:

8 Äq. 1,3-Dimethylimidazoliumiodid<sup>11b</sup> (50,00 mg; 0,223 mmol) werden bei -78°C in trockenem THF (20 mL) gelöst und 8 Äq. KO<sup>t</sup>Bu (25,02 mg; 0,223 mmol) hinzugefügt. 1 Äq. ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (23,24 mg; 0,028 mmol) wird separat in trockenem THF (10 mL) gelöst. Nach 2 h wird die erste Lösung via Kanüle in das zweite Reaktionsgefäß, welches ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthält, überführt und die Reaktionslösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration werden beide Fraktionen am Hochvakuum getrocknet.

Variationen:

- a) 1,3-Dimethylimidazoliumiodid:KO<sup>t</sup>Bu:ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (8:16:1); Zugabe von trockenem Toluol
- b) 1,3-Dimethylimidazoliumiodid:NaBTSA:ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (8:8:1-8:16:1); Zugabe von trockenem Toluol

Variante B:

ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (100 mg; 0,12 mmol) und 1,3-Dimethylimidazol-2-ylidensilber(I)iodid (158 mg; 0,48 mmol) werden in trockenem Dichlormethan (50 mL) für 2 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.



## Metallierung von 1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumchlorid (149d)

Die Syntheserouten sind Kombinationen verschiedener literaturbekannter Teilsyntheserouten und wurden modifiziert.<sup>2,42-44</sup>

Variante A:

1 Äq. 1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumchlorid (20,00 mg; 79,33 mmol) wird in trockenem THF gelöst und bei Raumtemperatur für 15 min gerührt. Nach Zugabe von 2 Äq. KO<sup>t</sup>Bu (18,00 mg; 160,67 mmol) wird die gelbliche Lösung für weitere 12 h bei Raumtemperatur beziehungsweise 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum, wird der Rückstand in 20 mL trockenem Toluol gelöst und über Celite® filtriert. Zu dem Filtrat werden 2 Äq. ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (132,19 mg; 158,66 mmol) hinzugefügt und für 2 h-12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration werden beide Fraktionen am Hochvakuum getrocknet.

Variationen:

ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumchlorid (1:1-8), mit 1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumchlorid:KO<sup>t</sup>Bu (1:2)

Variante B:

1 Äq. 1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumchlorid (29,93 mg; 0,1 mmol) wird in trockenem THF (20 mL) gelöst und bei -78°C wird langsam 1 Äq. (0,1 mL; 0,2 mmol) einer 2M NaBTSA-Lösung in THF zugegeben. 2 Äq. ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (166,63 mg; 0,2mmol) werden in Dichlormethan (20 mL) gelöst und bei -78°C in die THF-Reaktionslösung via Kanüle überführt. Die ockerfarbene Lösung wird für 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und beide Fraktionen am Hochvakuum getrocknet.

Variation:

ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumchlorid (1:1-8); mit 1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumchlorid:NaBTSA (1:1-2)

Variante C:

1 Äq. ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (12,47 mg; 0,015 mmol) und 5 Äq. 1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumchlorid (30 mg; 0,074 mmol) werden in trockenem THF (10 mL) bei Raumtemperatur für 18 h unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration wird das rötliche Filtrat am Hochvakuum getrocknet, mit trockenem Et<sub>2</sub>O gewaschen und abfiltriert. Beide Fraktionen werden am Hochvakuum getrocknet.

Variante D:

1 Äq.  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (500,00 mg; 0,25 mmol) und 2 Äq. 1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumchlorid (207,83 mg; 0,50 mmol) werden in trockenem THF (50 mL) für 12 h bei 40°C unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variante E:

$\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (200 mg; 0,24 mmol) und 1,3-Dimethyl-4,5-dichloroimidazoliumchlorid (383,89 mg; 0,96 mmol) werden in trockenem Dichlormethan (50 mL) für 2 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

### **Transmetallierung von Natrium-bis-(1-mesityl-3-(2-carboxylatoethyl)imidazol-2-yliden)-silber(I)**

Natrium-bis-(1-mesityl-3-(2-carboxylatoethyl)imidazol-2-yliden)silber(I) (20,22mg; 0,024 mmol) und  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (20,00 mg; 0,024 mmol) werden für 2 beziehungsweise 12 h in trockenem DMSO (15 mL) bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

### **Transmetallierung von Natrium-bis-(1-(2-pyridinyl)-3-sulfonatopropyl)imidazol-2-yliden)silber(I)**

Variante A:

Natrium-bis-(1-(2-pyridinyl)-3-sulfonatopropyl)imidazol-2-yliden)silber(I) (20,00 mg; 0,03 mmol) und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  (23,19 mg; 0,03 mmol) werden in trockenem Methanol (10 mL) für 12 h bei 45°C unter Lichtausschluss gerührt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt.

Variante B:

Natrium-bis-(1-(2-pyridinyl)-3-sulfonatopropyl)imidazol-2-yliden)silber(I) (20 mg; 0,03 mmol) und  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (50 mg; 0,06 mmol) werden in trockenem Dichlormethan (20 mL) für 12 h unter Rückfluss und Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das hellgelbe Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

### **Transmetallierung von Natrium-bis-(bis-(1,3-(sulfonatoethyl)imidazol-2-yliden)silber(I)**

4 Äq. Natrium-bis-(bis-(1,3-(sulfonatoethyl)imidazol-2-yliden)silber(I) (71,19 mg; 0,096 mmol) und 1 Äq.  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (20,00 mg; 0,024 mmol) werden in trockenem Actonitril (40 mL) für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das gelblich klare Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variation:

Natrium-bis(bis-(1,3-(sulfonatoethyl)imidazol-2-ylidene)silber(I): $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (1:1);  
t = 12 h, Rückfluss

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

### **Transmetallierung von Natrium-bis-(1,3-bis(2,4,6-trimethyl-3sulfonatophenyl)imidazol-2-yliden)silber(I)**

Variante A:

Natrium-bis-(1,3-bis(2,4,6-trimethyl-3sulfonatophenyl)imidazol-2-yliden)silber(I) (30,5 mg; 0,028 mmol) und  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (10,0 mg; 0,028 mmol) werden in trockenem Methanol (30 mL) gelöst. Nach Zugabe von  $\text{AgPF}_6$  (7,7 mg; 0,030 mmol) wird die Reaktionslösung für 24 h unter Rückfluss und Lichtausschluss gerührt und über Celite® filtriert. Das violettfarbene Filtrat wird am Hochvakuum getrocknet.

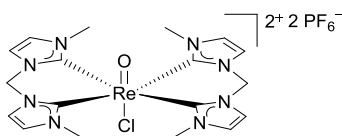
Variante B:

Natrium-bis-(1,3-bis(2,4,6-trimethyl-3sulfonatophenyl)imidazol-2-yliden)silber(I) (101,36 mg; 0,092 mmol) und  $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$  (20,00 mg; 0,023 mmol) werden für 12 h in trockenem Methanol (30 mL) unter Rückfluss und Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

#### 4.4.3.2 Rheniumbiscarben-Komplexe

##### Chlorobis(1,1'-methylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden))oxorhenium(V)di(hexafluorophosphat) (144)



Summenformel:  $C_{18}H_{24}ClF_{12}N_8OP_2Re$

Molare Masse: 880,03 g/mol

Zur Synthese von Chlorobis(1,1'-methylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden))-oxorhenium(V)dihexafluorophosphat wurde eine bereits von Hor *et al.* veröffentlichte Syntheseroute herangezogen und leicht modifiziert.<sup>37</sup>

Variante A:

1 Äq.  $ReOCl_3(PPh_3)_2$  (100 mg; 0,12 mmol) werden in trockenem Acetonitril (40 mL) gelöst. Nach Zugabe von 1 Äq. Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden))disilber(I)di(hexafluorophosphat) (102 mg; 0,12 mmol) wird die Reaktionslösung für 2 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt und über Celite® filtriert. Das lila-farbige Filtrat wird am Hochvakuum getrocknet und der Rückstand mit trockenem Toluol,  $Et_2O$  und Ethylacetat (je 3x 20 mL) gewaschen.

Variationen:

a)  $ReOCl_3(PPh_3)_2$ :Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden))disilber(I)di(hexafluorophosphat) (1:2-10); Filtration ohne Celite®; Zugabe von 2 Äq. Natriumacetat; Zusätzlicher Waschschrift mit entgastem Wasser

b)  $^1H$ -NMR-Experiment:  $ReOCl_3(PPh_3)_2$ :Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden))disilber(I)di(hexafluorophosphat) (1:1); Raumtemperatur;  $DMSO-d_6$ ;  $t = 3$  h

Variante B:

1 Äq.  $ReOCl_3(PPh_3)_2$  (50 mg; 0,06 mmol) wird in trockenem Acetonitril (15 mL) gelöst. Nach Zugabe von 1 Äq. Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden))disilber(I)di(hexafluorophosphat) (51 mg; 0,06 mmol) wird die Reaktionslösung für 2 h unter Lichtausschluss bei 50°C gerührt, filtriert und mit  $Et_2O$  (20 mL) gefällt.

Variante C:

1 Äq.  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (42 mg; 0,05 mmol) wird in trockenem Acetonitril (40 mL) gelöst und Molekularsieb (3 Å) hinzugefügt. Nach Zugabe von 2 Äq. Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (86 mg; 0,10 mmol) sowie 1 Äq.  $\text{Ag}_2\text{O}$  (12 mg; 0,05 mmol) wird die Reaktionslösung für 2 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt und über Celite® filtriert. Das bräunliche Filtrat wird am Hochvakuum getrocknet und der Rückstand mit trockenem Toluol,  $\text{Et}_2\text{O}$  und Ethylacetat (je 3x 20 mL) gewaschen.

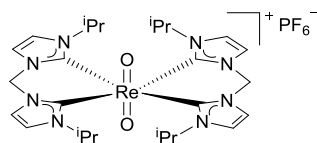
Variation:

$\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ :Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di-(hexafluorophosphat): $\text{Ag}_2\text{O}$  (1:2:2); Verwendung von nicht getrocknetem Ethylacetat

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$  (ppm) = 7,99 (d;  $J = 2,0$  Hz; 2H; NCHCHN); 7,93 (d;  $J = 2,0$  Hz; 2H; NCHCHN); 7,78 (d;  $J = 2,0$  Hz; 2H; NCHCHN); 7,64 (d;  $J = 2,0$  Hz; 2H; NCHCHN); 6,72 (s; 2H; NCHHN); 6,68 (s; 2H; NCHHN); 3,76 (s; 6H;  $\text{CH}_3$ ); 3,55 (s; 6H;  $\text{CH}_3$ ).

**FAB-MS:** m / z 590,13 ( $[\text{M}]^{2+}$ ).

## Transmetallierung von Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden))disilber(I)di(hexafluorophosphat) (145a)



Summenformel: C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>F<sub>6</sub>N<sub>8</sub>OPRe

Molare Masse: 827,03 g/mol

Dioxo-bis(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden))rhenium(V)-hexafluorophosphat wurde aufbauend auf einer von Hor *et al.* veröffentlichten Syntheseroute hergestellt.<sup>37</sup>

Variante A:

ReO<sub>2</sub>I(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (40,4 mg; 0,05 mmol) und Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden))disilber(I)di(hexafluorophosphat) (45,3 mg; 0,05 mmol) werden in trockenem Acetonitril (12 mL) für 2 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird zu dem elfenbeinfarbenen Filtrat NaI (7,5 mg; 0,05 mmol) hinzugefügt, für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und abfiltriert. Das Filtrat wird am Hochvakuum getrocknet, der Rückstand mit trockenem Toluol, Et<sub>2</sub>O und Ethylacetat (je 3x 10 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 7,99 (d; *J* = 1,9 Hz; 4H; NCHCHN); 7,86 (d; *J* = 1,9 Hz; 4H; NCHCHN); 6,56 (d; *J* = 12,3 Hz; 2H; NCHHN); 6,33 (d; *J* = 12,3 Hz; 2H; NCHHN); 4,33 (br; 4H; <sup>1</sup>PrCH); 1,50 (s; 12H; CH<sub>3</sub>); 1,00 (s; 12H; CH<sub>3</sub>).

Variante B:

ReOBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10,0 mg; 0,01 mmol) und Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden))disilber(I)di(hexafluorophosphat) (20,2 mg; 0,02 mmol) werden in trockenem Acetonitril (12 mL) für 2 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Filtrat am Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wird mit trockenem Toluol, Et<sub>2</sub>O und Ethylacetat (je 3x 10 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 7,69 (d; *J* = 1,9 Hz; 4H; NCHCHN); 7,57 (d; *J* = 1,9 Hz; 4H; NCHCHN); 6,55 (br; 2H; NCHHN); 6,34 (br; 2H; NCHHN); 4,33 (br; 4H; <sup>1</sup>PrCH); 1,49 (d; *J* = 6,6 Hz; 12H; CH<sub>3</sub>); 1,00 (d; *J* = 6,4 Hz; 12H; CH<sub>3</sub>).

Variante C:

ReO(OEt)Br<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10,0 mg; 0,01 mmol) und Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (20,9 mg; 0,02 mmol) werden in trockenem Acetonitril (12 mL) für 2 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Filtrat am Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wird mit trockenem Toluol, Et<sub>2</sub>O und Ethylacetat (je 3x 10 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 7,70 (s; 4H; NCHCHN); 7,57 (s; 4H; NCHCHN); 6,33 (br; 4H; NCH<sub>2</sub>N); 4,33 (m; 4H; <sup>1</sup>PrCH); 1,50 (d; J = 6,6 Hz; 12H; CH<sub>3</sub>); 1,00 (d; J = 6,4 Hz; 12H; CH<sub>3</sub>).

Die Varianten A - C führten nicht zur Isolierung des Zielkomplexes.

Variante D:

1 Äq. ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (237,0 mg; 0,28 mmol), 1 Äq. Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (278,0 mg; 0,28 mmol) und 1 Äq. AgPF<sub>6</sub> (70,8 mg; 0,28 mmol) werden in trockenem Acetonitril (20 mL) für 2 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Filtrat am Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wird mittels HPLC gereinigt (H<sub>2</sub>O/Acetonitril; 11 min; 310 nm) und es werden 71,8 mg (0,09 mmol; 31 %) der Zielverbindung erhalten.

Variationen:

a) ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (1:1-2,5); Waschen mit Ethylacetat, Et<sub>2</sub>O; Zugabe von 2 Äq. Natriumacetat.

b) ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(hexafluorophosphat) (2:1)

c) ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:Di(1,1'-methylen-bis(3,3'-diisopropylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(hexafluorophosphat):Ag<sub>2</sub>O (1:1-2:2)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 7,70 (s; 4H; NCHCHN); 7,57 (s; 4H; NCHCHN); 6,35 (br; 4H; NCH<sub>2</sub>N); 4,33 (m; 4H; <sup>1</sup>PrCH); 1,50 (d; J = 6,6 Hz; 12H; CH<sub>3</sub>); 1,00 (d; J = 6,4 Hz; 12H; CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100,5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm) = 176,81; 124,96; 116,76; 63,85; 52,85; 51,32; 22,06; 21,75.

FAB-MS: m / z 684,3 ([M+H]<sup>+</sup>).



### **Transmetallierung von 1,1'-Propylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden)disilber(I)-di(bromid)**

1 Äq.  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (26 mg; 0,03 mmol) wird mit 2 Äq. 1,1'-Propylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(bromid) (49 mg; 0,06 mmol) in Acetonitril (20 mL) für 2 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Die bräunliche Lösung wird abfiltriert und das Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variation:

$\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ :1,1'-Propylen-bis(3,3'-dimethylimidazolium-2-yliden)disilber(I)di(bromid) (1:1-2); Verwendung von trockenem Acetonitril;  $t = 12$  h; Filtration über Celite®

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

### **Metallierung von 1,1'-Methyl-3,3'-(1-Hydroxy-ethan-2,2-diyl)-diimidazoliumdichlorid**

1,1'-Methyl-3,3'-(1-Hydroxy-ethan-2,2-diyl)-diimidazoliumdichlorid<sup>16</sup> (10 mg; 0,04 mmol) und  $\text{Ag}_2\text{O}$  (14 mg; 0,06 mmol) werden in trockenem Aceton (10 mL) für 4 h bei 60°C unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird zu dem Filtrat  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (33 mg; 0,04 mmol) hinzugefügt und für eine Stunde bei Raumtemperatur beziehungsweise drei Tage bei 60°C gerührt und die Reaktionslösung am Hochvakuum getrocknet.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

## **Transmetallierung von [1,1'-Methyl-3,3'-(2-hydroxypropylen)diimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)]di(bromid)**

Variante A:

[1,1'-Methyl-3,3'-(2-hydroxypropylen)diimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)]di(bromid) (61,4 mg; 0,103 mmol) und  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (21,4 mg; 0,026 mmol) werden in trockenem DMSO (30 mL) für 16 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration wird die hellgraue Lösung am Hochvakuum getrocknet.

Variante B:

[1,1'-Methyl-3,3'-(2-hydroxypropylen)diimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)]di(bromid) (27 mg; 0,045 mmol) und  $\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2$  (15 mg; 0,023 mmol) werden in trockenem DMSO (20 mL) für 24 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration werden beide Fraktionen am Hochvakuum getrocknet.

Variante C:

[1,1'-Methyl-3,3'-(2-hydroxypropylen)diimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)]di(bromid) (15,5 mg; 0,026 mmol) und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  (20,0 mg; 0,026 mmol) werden in trockenem THF (30 mL) für 12 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration werden beide Fraktionen am Hochvakuum getrocknet.

Variante D:

[1,1'-Methyl-3,3'-(2-hydroxypropylen)diimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)]di(bromid) (6,4 mg; 0,021 mmol) und  $\text{ReO}(\text{OEt})\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2$  (20,0 mg; 0,021 mmol) werden in trockenem Toluol (50 mL) für 12 h bei 111°C unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration werden beide Fraktionen am Hochvakuum getrocknet.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

### **Transmetallierung von 1-(2-Methoxyethyl)-1'-methyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)di(bromid)**

Variante A:

1-(2-Methoxyethyl)-1'-methyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)di(bromid) (36,8 mg; 0,06 mmol) und  $\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2$  (20,0 mg; 0,03 mmol) werden in trockenem Dichlormethan (20 mL) für 16 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variante B:

1-(2-Methoxyethyl)-1'-methyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)di(bromid) (21 mg; 0,034 mmol) und  $\text{ReO}_2\text{I}_3(\text{PPh}_3)_2$  (15 mg; 0,017 mmol) werden in trockenem Dichlormethan (20 mL) für 24 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration werden beide Fraktionen am Hochvakuum getrocknet.

Variante C:

1-(2-Methoxyethyl)-1'-methyl-3,3'-ethylendiimidazolin-2,2'-diyliden-disilber(I)di(bromid) (16,9 mg; 0,028 mmol) und  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (10,0 mg; 0,028 mmol) werden in trockenem Dichlormethan (40 mL) für 24 h unter Rückfluss und Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration werden beide Fraktionen am Hochvakuum getrocknet.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

### **Transmetallierung von Natrium-di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-di-ethylcarboxyimidazolium-2-yliden))disilber(I)**

2 Äq. Natrium-di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-di-ethylcarboxyimidazolium-2-yliden))disilber(I) (38 mg; 0,045 mmol) und 1 Äq.  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (15 mg; 0,023 mmol) werden in einer Mischung aus entgastem Methanol:Wasser (1:1) für 12 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das beigefarbene Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variation:

Natrium-di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-di-ethylcarboxyimidazolium-2-yliden))disilber(I): $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (1:1); t = 2 h

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

## Metallierung/Transmetallierung von Bis-(imidazol-1-yl-butylsulfonato)methan

Variante A:

Bis-(imidazol-1-yl-butylsulfonato)methan (51,0 mg; 0,13 mmol) wird in trockenem Methanol (40 mL) gelöst. Natriumacetat (41,8 mg; 0,51 mmol), KI (63,3 mg; 0,38 mmol) sowie  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  (46,2 mg; 0,06 mmol) werden hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird für 16 h unter Rückfluss gerührt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt.

Variante B:

2 Äq. Bis-(imidazol-1-yl-butylsulfonato)methan (99,4 mg; 0,25 mmol) und 2 Äq.  $\text{Ag}_2\text{O}$  (167,9 mg; 0,25 mmol) werden in entgastem Wasser für 90 min bei 54°C gerührt. Nach Zugabe von 2 Äq. NaCl (27,3 mg; 0,25 mmol) wird für weitere 15 min gerührt und über Celite® filtriert. Zu dem Filtrat wird 1 Äq.  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  (97,4 mg; 0,13 mmol) hinzugefügt, für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt.

Variationen:

- a) Zugabe von 1 Äq.  $\text{AgPF}_6$
- b) Zugabe von Zugabe von 1-4 Äq. Natriumacetat

Variante C:

Bis-(imidazol-1-yl-butylsulfonato)methan (25,0 mg; 0,06 mmol),  $\text{Ag}_2\text{O}$  (13,9 mg; 0,06 mmol) und  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (21,7 mg; 0,06 mmol) werden in trockenem Acetonitril (20 mL) für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das gelbliche Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variante D:

Natrium-di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-di-butylsulfonatoimidazolium-2-yliden))disilber(I) (52 mg; 0,05 mmol) und  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (17 mg; 0,05 mmol) werden für 24 h in trockenem Dichlormethan (30 mL) unter Rückfluss gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das beigefarbige Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variante E:

1 Äq. Natrium-di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-di-butylsulfonatoimidazolium-2-yliden))disilber(I) (38 mmol; 0,05 mmol) und 1 Äq.  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  (55 mg; 0,05 mmol) werden in entgastem Wasser (40 mL) für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt.

Variationen:

a) Natrium-di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-di-butylsulfonatoimidazolium-2-yliden))disilber(I) :  
(NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Re(CO)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>] (2:1); 54°C; t = 3 h; Filtration über Celite®

b) <sup>1</sup>H-NMR-Experimente: Natrium-di-(1,1'-methylen-bis(3,3'-di-butylsulfonatoimidazolium-2-yliden))disilber(I):(NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Re(CO)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>] (1:1-2); T = 54°C/60°C/100°C; Zugabe von 2 Äq. Natriumacetat

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

### **Metallierung/Transmetallierung von Bis-(imidazol-1-yl-propylsulfonato)methan**

Variante A:

Bis-(imidazol-1-yl-propylsulfonato)methan (60,5 mg; 0,26 mmol) werden in (40 mL) trockenem Methanol gelöst. Natriumacetat (85,3 mg; 1,04 mmol), KI (130,0 mg; 0,78 mmol) sowie (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Re(CO)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>] (100,00 mg; 0,13 mmol) werden hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird für 16 h unter Rückfluss gerührt, über Celite® filtriert und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt.

Variante B:

1 Äq. ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (15,0 mg; 0,018 mmol) und 1 Äq. Natrium-di-(1,1'-methyl-bis(3,3'-di-propylsulfonatoimidazolium-2-yliden))disilber(I) (18,8 mg; 0,018 mmol) werden in trockenem Acetonitril beziehungsweise Dichlormethan (20 mL) für 2 h beziehungsweise 21 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt.

Variation:

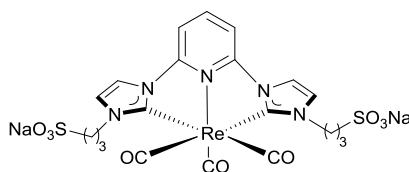
Zugabe von 1 Äq. AgPF<sub>6</sub>

Variante C:

ReOBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>) (12,0 mg; 0,018 mmol) und Natrium-di(1,1'-methyl-bis(3,3'-dipropylsulfonatoimidazolium-2-yliden))disilber(I) (18,8 mg; 0,018 mmol) werden in trockenem deuterierten Acetonitril (0,5 mL) für 5 h bei Raumtemperatur ins Ultraschallbad gestellt.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

## Transmetallierung von Natrium-di-(1,1'-pyridin-bis(3,3'-di-propylsulfonatoimidazolium-2-yliden))disilber(I) (146)



Natrium-di-(1,1'-pyridin-bis(3,3'-di-propylsulfonatoimidazolium-2-yliden))disilber(I) (23,8 mg; 0,02 mmol),  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$  (15,7 mg; 0,02 mmol) und NaCl (2,4 mg; 0,04 mmol) werden in einer Mischung aus entgastem Methanol:Wasser (1:1) für 12 h bei 54°C unter Lichtausschluss gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden.

## Metallierung/Transmetallierung von 3,3'-Methylenbis-(1-furan-2-yl)-1H-imidazoliumhexafluorophosphat

Variante A:

1 Äq. 3,3'-Methylenbis-(1-furan-2-yl)-1H-imidazoliumhexafluorophosphat<sup>22</sup> (33,4 mg; 0,05 mmol), 2 Äq.  $\text{Ag}_2\text{O}$  (25,6 mg; 0,11 mmol) und 1 Äq.  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (20,0 mg; 0,05 mmol) werden in trockenem Acetonitril unter Lichtausschluss für 24 h refluxiert. Nach Filtration über Celite® wird das gelblich klare Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variante B:

1 Äq. Di-[(1,1'-methylen-bis(3,3'-(furan-2-yl)-imidazolin-2,2'-diyliden))silber(I)]di(hexafluorophosphat) (333 mg; 0,3 mmol) und 1 Äq.  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (113 mg; 0,3 mmol) werden in trockenem Dichlormethan (30 mL) für 24 h unter Lichtausschluss bei 70°C gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das gelblich klare Filtrat am Hochvakuum auf ein Volumen von ca. 3 mL eingengt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (8 mL) gefällt.

Variation:

T = 50°C; Filtration über einen Whatman-Filter

Variante C:

1 Äq. Di-[(1,1'-methylen-bis(3,3'-(furan-2-yl)-imidazolin-2,2'-diyliden))silber(I)]di(hexafluorophosphat) (20,0 mg; 0,02 mmol) und 1 Äq.  $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$  (19,8 mg; 0,02 mmol) werden in

trockenem Acetonitril (15 mL) gelöst und unter Lichtausschluss für 24 h bei 40°C gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das bräunlich klare Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variationen:

<sup>1</sup>H-NMR-Experiment: trockenes deuteriertes Acetonitril; Tag 1→Tag 4: Raumtemperatur; Tag 5→Tag 14: 40°C; Tag 10: Zugabe von 2 Äq. NaOAc

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

### **Transmetallierung von Di-[(1,1'-methylen-bis(3,3'-(thiophenyl)-imidazolin-2,2'-diyliden))silber(I)]di(hexafluorophosphat)**

Variante A:

1 Äq. Di-[(1,1'-methylen-bis(3,3'-(thiophenyl)-imidazolin-2,2'-diyliden))silber(I)]di(hexafluorophosphat) (60,0 mg; 0,05 mmol) und 1 Äq. ReOBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (38,5 mg; 0,05 mmol) werden in trockenem Acetonitril (20 mL) für 2-6 Tage unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird das gelblich klare Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variante B:

1 Äq. Di-[(1,1'-methylen-bis(3,3'-(thiophenyl)-imidazolin-2,2'-diyliden))silber(I)]di(hexafluorophosphat) (20,0 mg; 0,02 mmol) und 2 Äq. ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (31,2 mg; 0,04 mmol) werden in trockenem Acetonitril (20 mL) für 24 h unter Lichtausschluss bei 40°C gerührt. Nach Filtration wird das gelblich klare Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variation:

<sup>1</sup>H-NMR-Experiment: 10 Tage

Variante C:

1 Äq. Di-[(1,1'-methylen-bis(3,3'-(thiophenyl)-imidazolin-2,2'-diyliden))silber(I)]di(hexafluorophosphat) (11,3 mg; 0,01 mmol) und 1 Äq. ReO<sub>2</sub>I(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (8,7 mg; 0,01 mmol) werden in trockenem Acetonitril (10 mL) gelöst und unter Lichtausschluss für 24 h bei 40°C gerührt. Nach Filtration Filtration über Celite® wird das bräunlich klare Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variation:

<sup>1</sup>H-NMR-Experiment: trockenes deuteriertes Acetonitril; Tag 1→Tag 4: Raumtemperatur; Tag 5→Tag 14: 40°C; Tag 10: Zugabe von 2 Äq. NaOAc

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

## **Transmetallierung von Di-[(1,1'-ethylen-bis(3,3'-(thiophenyl)-imidazolin-2,2'-diyliden))-silber(I)]di(hexafluorophosphat)**

Variante A:

1,00 Äq. Di-[(1,1'-ethylen-bis(3,3'-(thiophenyl)-imidazolin-2,2'-diyliden))-silber(I)]di(hexafluorophosphat) (32 mg; 27,62 mmol) und 1,04 Äq.  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  (19 mg; 28,64 mmol) werden in trockenem Acetonitril (15 mL) für 24 h unter Lichtausschluss bei 40°C gerührt. Nach Filtration wird das gelblich klare Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variationen:

a)  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ :Di-[(1,1'-ethylen-bis(3,3'-(thiophenyl)-imidazolin-2,2'-diyliden))-silber(I)]di(hexa-fluorophosphat) (1:1); T = Raumtemperatur beziehungsweise 40°C; 8 Tage beziehungsweise 14 Tage; Filtration über Celite®

b)  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment:

$\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ :Di-[(1,1'-ethylen-bis(3,3'-(thiophenyl)-imidazolin-2,2'-diyliden))-silber(I)]di(hexafluorophosphat) (5:1); trockenes Acetonitril; T = 40°C; 15 Tage

Variante B:

1,0 Äq. Di-[(1,1'-ethylen-bis(3,3'-(thiophenyl)-imidazolin-2,2'-diyliden))-silber(I)]di(hexafluorophosphat) (26 mg; 22,44 mmol) und 1,1 Äq.  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (9 mg; 24,88 mmol) werden in trockenem Dichlormethan (15 mL) für 24 h unter Lichtausschluss bei 70°C. Nach Filtration über Celite® wird das violette klare Filtrat am Hochvakuum auf ein Volumen von ca. 2 mL eingengt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (8 mL) gefällt.

Variante C:

1 Äq. Di-[(1,1'-ethylen-bis(3,3'-(thiophenyl)-imidazolin-2,2'-diyliden))-silber(I)]di(hexafluorophosphat) (26,4 mg; 0,02 mmol) und 1 Äq.  $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$  (19,8 mg; 0,02 mmol) werden in trockenem Acetonitril (15 mL) gelöst und unter Lichtausschluss für 24 h bei 40°C gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das bräunlich klare Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Variationen:

$^1\text{H-NMR}$ -Experiment: trockenes Acetonitril; Tag 1→Tag 4: Raumtemperatur; Tag 5→Tag 14: 40°C; Tag 10: Zugabe von 2 Äq.  $\text{NaOAc}$

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.



### **Transmetallierung von Di-[(1,1'-ethylen-bis(3,3'-(furan-2-yl)-imidazolin-2,2'-diylidene))-silber(I)] di(hexafluorophosphat)**

1 Äq. Di-[(1,1'-ethylen-bis(3,3'-(furan-2-yl)-imidazolin-2,2'-diylidene))-silber(I)] di(hexafluorophosphat) (20,0 mg; 0,02 mmol) und 1 Äq.  $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$  (15,9 mg; 0,02 mmol) werden in trockenem Acetonitril (15 mL) gelöst und unter Lichtausschluss für 24 h bei 40°C gerührt. Nach Filtration über Celite® wird das gelblich klare Filtrat am Hochvakuum getrocknet.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

### **Metallierung von arylverbrückten Imidazoliumsalzen**

2 Äq. entsprechendes arylverbrücktes Imidazoliumsalz<sup>18-20</sup> (**158/159a/159b**) werden mit 4 Äq.  $\text{KO}^t\text{Bu}$  für 2 h bei 0°C gerührt und filtriert. Das Filtrat wird anschließend in eine Lösung aus 1-2 Äq.  $[\text{NEt}_4][\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$  beziehungsweise  $\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2$  in trockenem THF überführt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration werden beide Fraktionen am Hochvakuum getrocknet.

Die gewünschten Zielverbindungen konnten nicht erhalten werden.

### **Metallierung von Benzimidazoliumsalzen**

Variante A:

1 Äq. 1,1'-Di-R-3,3'-alkylen-dibenzimidazoliumdibromid<sup>21,41</sup> (**160a-d**) und 2 Äq. Natriumacetat werden in Acetonitril für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celite® filtriert. Zu dem Filtrat wird anschließend 1 Äq.  $\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2$  hinzugefügt und für weitere 12 h unter Rückfluss gerührt. Nach Filtration werden beide Fraktionen am Hochvakuum getrocknet.

Variante B:

1 Äq. 1,1'-Di-R-3,3'-alkylen-dibenzimidazoliumdibromid<sup>21,41</sup> (**160a-d**) und 2 Äq. Natriumacetat werden in THF für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und über Celite® filtriert. Zu dem Filtrat werden anschließend 2 Äq.  $[\text{NEt}_4][\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$  hinzugefügt und für weitere 12 h unter Rückfluss gerührt. Nach Filtration werden beide Fraktionen am Hochvakuum getrocknet.

Die gewünschten Zielverbindungen konnten nicht erhalten werden.

## 4.5 Literatur

1. N. Kuhn and T. Kratz, *Synthesis*, 1993, 561-562.
2. A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, R. Krafczyk and W. J. Marshall, *Angew. Chem.*, 1998, **110**, 2062-2064.
3. A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner and R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 6641-6649.
4. J. Liu, J. Chen, J. Zhao, Y. Zhao, L. Li and H. Zhang, *Synthesis*, 2003, 2661-2666.
5. K. M. Hindi, T. J. Siciliano, S. Durmus, M. J. Panzner, D. A. Medvetz, D. V. Reddy, L. A. Hogue, C. E. Hovis, J. K. Hilliard, R. J. Mallet, C. A. Tessier, C. L. Cannon and W. J. Youngs, *J. Med. Chem.*, 2008, **51**, 1577-1583.
6. M. Yoshizawa-Fujita, T. Tamura, Y. Takeoka and M. Rikukawa, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2345-2347.
7. A. d. I. H. Enrique Díez-Barra, Ana Sánchez-Migallón, and Juan Tejada, *Heterocycles*, 1992, **34**, 1365-1373.
8. *US Pat.*, US 5077414, 1991.
9. a)A. Raba, M. R. Anneser, D. Jantke, M. Cokoja, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Tetrahedron Lett.*, 2013, **54**, 3384-3387; b)E. Tomás-Mendivil, P. Y. Toullec, J. Borge, S. Conejero, V. Michelet and V. Cadierno, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 3086-3098.
10. L. D. Field, B. A. Messerle, K. Q. Vuong and P. Turner, *Organometallics*, 2005, **24**, 4241-4250.
11. a)E. M. B. Brian L. Benac, and Anthony J. Arduengo, III. and J. B. Checked by David R. Brittelli, Jr., and Bruce E. Smart, *Org. Synth.*, 1986, **64**; b)H. Zhao, F. W. Foss and R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12590-12591.
12. N. B. Jokić, C. S. Straubinger, S. Li Min Goh, E. Herdtweck, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 4181-4188.
13. G. Papini, M. Pellei, G. Gioia Lobbia, A. Burini and C. Santini, *Dalton Trans.*, 2009, 6985-6990.
14. T. Scherg, S. K. Schneider, G. D. Frey, J. Schwarz, E. Herdtweck and W. A. Herrmann, *Synlett*, 2006, 2894-2907.
15. O. Hiltner, Dissertation, Technische Universität München, 2012.
16. R. Zhong, A. Pöthig, S. Haslinger, B. Hofmann, G. Raudaschl-Sieber, E. Herdtweck, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *ChemPlusChem*, 2014, **79**, 1294-1303.
17. a)P. Gigler, B. Bechlars, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 1589-1596; b)C. H. Hille, Masterarbeit, Technische Universität München, 2012.
18. J. Haider, K. Kunz and U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 717-722.
19. Y. Canac, C. Lepetit, M. Abdalilah, C. Duhayon and R. Chauvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8406-8413.
20. M. Poyatos, E. Mas-Marzá, José A. Mata, M. Sanaú and E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, **2003**, 1215-1221.
21. S. K. U. Riederer, P. Gigler, M. P. Högerl, E. Herdtweck, B. Bechlars, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Organometallics*, 2010, **29**, 5681-5692.
22. J. Rieb, A. Raba, S. Haslinger, M. Kaspar, A. Pöthig, M. Cokoja, J.-M. Basset and F. E. Kühn, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 9598-9606.
23. In unserem Arbeitskreis von MSc. Julia Rieb hergestellte noch nicht veröffentlichte Resultate.
24. J. Rieb, Masterarbeit, Technische Universität München, 2013.
25. a)E. W. Abel, I. S. Butler, M. C. Ganorkar, C. R. Jenkins and M. H. B. Stiddard, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 25-27; b)R. Alberto, A. Egli, U. Abram, K. Hegetschweiler, V. Gramlich and P. A. Schubiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 2815-2820.
26. N. P. Johnson, C. J. L. Lock and G. Wilkinson, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1964, 1054-1066.
27. J. J. Kennedy-Smith, K. A. Nolin, H. P. Gunterman and F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4056-4057.

28. C. J. Cobas, S. Domníguez, N. Larin, I. Iglesias, C. Geada, F. Suoane, M. Sordo, P. Monje, S. Fraga and R. Cobas, eds., *MestReNova*, Mestrelab Research S.L., Santiago de Compostela, 2012.
29. L. R. Moore, S. M. Cooks, M. S. Anderson, H.-J. Schanz, S. T. Griffin, R. D. Rogers, M. C. Kirk and K. H. Shaughnessy, *Organometallics*, 2006, **25**, 5151-5158.
30. A. Almássy, C. E. Nagy, A. C. Bényei and F. Joó, *Organometallics*, 2010, **29**, 2484-2490.
31. S. Roy and H. Plenio, *Adv. Synth. Catal.*, 2010, **352**, 1014-1022.
32. C. L. Lund, M. J. Sgro and D. W. Stephan, *Organometallics*, 2012, **31**, 580-587.
33. a)F. Godoy, C. Segarra, M. Poyatos and E. Peris, *Organometallics*, 2011, **30**, 684-688; b)X. Liu, L. Xiao, H. Wu, J. Chen and C. Xia, *Helv. Chim. Acta*, 2009, **92**, 1014-1021; c)D. Jantke, Dissertation, Technische Universität München, 2014.
34. a)D. M. Khramov, V. M. Lynch and C. W. Bielawski, *Organometallics*, 2007, **26**, 6042-6049; b)W. Chen and F. Liu, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **673**, 5-12.
35. V. Sashuk, L. H. Peeck and H. Plenio, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 3983-3993.
36. C. E. Czégéni, G. Papp, Á. Kathó and F. Joó, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2011, **340**, 1-8.
37. R. Lum, H. Zhang, W. Zhang, S.-Q. Bai, J. Zhao and T. S. A. Hor, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 871-873.
38. J. Gil-Rubio, V. Cámara, D. Bautista and J. Vicente, *Organometallics*, 2012, **31**, 5414-5426.
39. D. Jantke, M. Cokoja, A. Pöthig, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Organometallics*, 2013, **32**, 741-744.
40. In unserem Arbeitskreis von MSc. Julia Rieb hergestellte noch unveröffentlichte Resultate.
41. C. Tubaro, M. Baron, M. Costante, M. Basato, A. Biffis, A. Gennaro, A. A. Isse, C. Graiff and G. Accorsi, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 10952-10963.
42. T. I. Kückmann and U. Abram, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7068-7074.
43. O. Hiltner, F. J. Boch, L. Brewitz, P. Härter, M. Drees, E. Herdtweck, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **2010**, 5284-5293.
44. a)H. Braband, T. I. Zahn and U. Abram, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6160-6162; b)E. Oehlke, T. Kückmann and U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2007, **633**, 830-834.



## 5 Anhang

### 5.1 Publikationsliste

- Thomas Wagner, Brian M. Zeglis, Sam Groveman, Claudia Hille, Alexander Pöthig, Lynn C. Francesconi, Wolfgang A. Herrmann, Fritz E. Kühn, Thomas Reiner, *Synthesis of the first radiolabeled  $^{188}\text{Re}$  N-heterocyclic carbene complex and initial studies on its potential use in radiopharmaceutical applications*, *J. Labelled Comp. Radiopharm.*, **2014**, 57, 441-447.
- Claudia Hille, Fritz E. Kühn, *Cationic rhenium complexes ligated with N-heterocyclic carbenes - an overview*, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 15-31.



## 5.2 Lebenslauf



### Ausbildung

09/2012 - 02/2016

#### **Technische Universität München**

Promotion bei Prof. Dr. Dr. h.c.mult. W. A. Herrmann  
*Thema:* „Rhenium-Carben-Komplexe und ihre Anwendungen“

10/2010 - 07/2012

#### **Technische Universität München**

Studium der Chemie  
Abschluss: Master of Science (M.Sc.)  
*Master Thesis:* „Beiträge zur Synthese von Rhenium(I/V/VII)-Carben-Komplexen“

10/2007 - 09/2010

#### **Technische Universität München**

Studium Naturwissenschaftliche Bildung (Lehramt an Gymnasien Chemie/Biologie)  
Abschluss: Bachelor of Education (B.Ed.)  
*Bachelor Thesis:* „Analytik von nitrerten polyzyklischen Kohlenwasserstoffen (NPAK): Optimierung des Extraktionsverfahrens und Bestimmung des Gehalts von NPAK in künstlich hergestellten Aerosolen mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie“

09/1998 - 05/2007

#### **Johann-Sebastian-Bach-Gymnasium Windsbach**

### Sonstiges

Stipendium

Margarete-Ammon-Stiftung (09/2012 - 09/2015)

Sprachkenntnisse

Deutsch  
Englisch  
Französisch