

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden 18 neue, mononukleare und fünf neue, dinukleare, jeweils cyclometallierte Palladium(II)-Komplexe synthetisiert. Die Palladium(II)-Kationen der dinuklearen Komplexe sind über zwei Chloridanionen verbrückt. Die mononuklearen Komplexe tragen entweder einen Liganden des Typs $^{-}XPhbpy$ (2-XPhenyl-2,2'-bipyridin, mit $X = H, F, Cl, Br, OH, OMe, OTf$) oder einen 2,6-bis- oder 2,4,6-tris-substituierten Pyridinyliganden und zeigen ein $C^{\wedge}N^{\wedge}N$ Bindungsmuster. Dabei befindet sich in der 2-Position ein carbanionischer Arylrest und in der 6-Position ein Thiazolyl- oder Benzothiazolylrest. Umsetzung von $HC^{\wedge}N^{\wedge}CH$ Protoliganden des Diphenylpyridin-Typs unter Dicyclometallierung gelang nicht, es entstanden dinukleare chlorido-verbrückte Komplexe, die jeweils zwei $C^{\wedge}N^{\wedge}CH$ -Liganden tragen. Die Reaktionen erfolgten analog zur Umsetzung mit 2-Phenylpyridine (PhPy). Hier konnte das entstandene Produkt $[Pd(PhPy)Cl]_2$ durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden.

Die Protoliganden (Ligand-Vorstufen) wurden entweder durch die *Kröhnke*-Pyridinsynthese hergestellt oder in mehreren Stufen von 2,6-Dibrompyridin ausgehend aufgebaut. Die Umsetzung der Protoliganden zu den Palladiumkomplexen erfolgte durch Erhitzen mit Kaliumtetrachloropalladat in einem Gemisch aus Wasser und Acetonitril.

Die optischen Eigenschaften aller Protoliganden und Komplexe wurden mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht. Während die Protoliganden ausschließlich im UV-Bereich absorbieren, zeigen die Komplexe zusätzlich einen Metall-zu-Ligand Charge-Transfer (MLCT) bei ca. 400 nm. Der Komplex $[Pd(OHPhbpy)Cl]$ zeigt ungewöhnlich energiearme Absorptionsbanden bei 394 und 460 nm. Durch Simulation des Absorptionsspektrums mit TD-DFT-Methoden konnten die Übergänge, die für diese Banden verantwortlich sind, hauptsächlich als Metall-zu-Ligand Charge-Transfer identifiziert werden. Doch auch intraligand Charge Transfer vom Coliganden in das vorwiegend auf der Thiazolylpyridinyleinheit lokalisierte LUMO trägt zu diesen Absorptionsbanden bei.

Die durch Cyclovoltammetrie bestimmten Potentiale der ersten Reduktion zeigen bei den Protoliganden wie auch bei den Komplexen einen Unterschied von zum Teil mehreren 100 mV je nachdem, ob ein Thiazolyl- oder Benzothiazolylsubstituent an das zentrale Pyridin gebunden ist. Die Verortung des LUMOs (lowest unoccupied molecular orbital) auf diesem Substituenten konnte durch DFT-gestützte Rechnungen und UV/Vis-Spektroelektrochemie untermauert werden. Elektrochemische Oxidationen wurden in CV-Experimenten nur selten gefunden, da sie generell sehr hohe Potentiale von über 0.6 V aufwiesen. Nur in einigen Fällen konnte kleinere Potentiale für irreversible Wellen beobachtet werden. DFT-Rechnungen prognostizieren Metall-zentrierte Oxidationen mit Beiträgen des Cl-Coliganden.