

Kurzzusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Untersuchung einkerniger, quadratisch-planarer Organonickel-Komplexe des Typs [(R-PyMA)Ni(Aryl)X] mit *N*-(Pyridin-2-yl-methylen)anilin-Liganden (R-PyMA) im Hinblick auf ihre genaue Struktur, Reaktivität und Elektrochemie.

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung von Einkristallen der Komplexe ergaben, dass die *cis*-Isomere der Komplexe, bei dem der Halogenido-Ligand (X) dem Pyridinteil des R-PyMA-Liganden gegenübersteht, bevorzugt kristallisieren. Zudem verschiebt sich das Isomerenverhältnis in Lösung bei tiefen Temperaturen zugunsten des *cis*-Isomers, was mit Hilfe von NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte.

Der elektronische Charakter der verwendeten, unterschiedlich substituierten R-PyMA-Liganden wurde durch DFT-Rechnungen mit Hilfe des Modellkomplexes [Ir(Allyl)(CO)(R-PyMA)] bestimmt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Donorstärke der unsymmetrischen R-PyMA-Liganden zwischen den strukturell verwandten 2,2'-Bipyridin- und *N,N*-Bisphenyl-1,4-diazabutadienen liegt. Des Weiteren konnte durch DFT-Rechnungen die Differenz der freien Enthalpie ΔG zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren der Komplexe, sowie der energetisch günstigste Übergangszustand für die Isomerisierung, bei dem der Halogenido-Ligand unter Bildung einer trigonal-planaren Anordnung dekoordiniert, bestimmt werden.

Die spektroelektrochemischen Untersuchungen der Komplexe zeigten, dass sich sämtliche Komplexe des Typs [(R-PyMA)Ni(Aryl)X] reduktiv unter Abspaltung des Halogenido-Liganden und Bildung eines radikalischen Solvenskomplexes der allgemeinen Form [(R-PyMA)Ni(Aryl)(Solv)][•] aktivieren lassen. Die benötigten Reduktionspotentiale liegen im Bereich von -1,2 bis -1,8 V (vs. Ferrocen/Ferrocenium) und verschieben sich mit abnehmendem Elektronenreichtum des R-PyMA-Liganden zu weniger negativen Potentialen. Des Weiteren kann die Abspaltung des Halogenido-Liganden durch Variation desselben der Reihe F > Cl > Br > I folgend, sowie durch die Verwendung elektronenarmer Aryl-Coliganden begünstigt werden. Letzteres führt jedoch der Reihe Mesityl- > *o*-Tolyl > *o*-Trifluormethyl-phenyl > Pentafluorphenyl folgend zu einer Zunahme der Tendenz zur Selbsttransmetallierung zweier Monoaryl-Komplexe unter Bildung eines Biaryl-Komplexes des Typs [(R-PyMA)Ni(Aryl)₂].

Zudem konnte gezeigt werden, dass weitere Reduktionen der Verbindungen in, aus den Solvenskomplexen [(R-PyMA)Ni(Aryl)(Solv)][•] gebildeten, Dimeren stattfinden.