

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen des Eisens, des Iridium und des Nickels. ESR-Spektroskopie und spektroelektrochemische Methoden wurden eingesetzt, um Elektronenzustände in den teilweise labilen Übergangsmetallkomplexen aufzuklären.

Der Eisenkomplex $(\text{PPh}_4)[(\text{bpy})\text{Fe}(\text{CN})_3(\text{NO})]$ konnte erfolgreich reproduziert werden. Die Annahme eines $\{\text{Fe}(\text{NO})\}^7$ - bzw. $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO}^\bullet)\}$ Systems wurde durch verschiedene kombinierte spektroskopische (ESR, UV/vis- und IR) und (spektro)elektrochemische Methoden bestätigt. Die Oxidation zum $\{\text{Fe}(\text{NO})\}^6$ -System verläuft auf den Zeitskalen aller Messungen reversibel, spektroskopische Daten zeigen ein $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\}$ -System an. Die Reduktion zum $\{\text{Fe}(\text{NO})\}^8$ -System verläuft irreversibel und liefert keine weiteren Hinweise auf die Art des entstehenden Produkts.

Der $\{\text{Ir}(\text{NO})\}^6$ -Komplex $[\text{IrCl}_5(\text{NO})]^-$ wurde mit Aminen zu verschiedenen Nitrosaminkomplexen umgesetzt. Dies dient der Stabilisierung der primären aliphatischen Nitrosaminen. Die Dekomposition zu Diazoniumkomplexen unter Abspaltung von OH^- durch Umsetzung mit Säure war bereits bekannt. Nun wurde mit Hilfe umfassender kombinierter Messungen gezeigt, wie sich der Nitrosaminkomplex bei elektrochemischer sowie chemischer Oxidation verhält. Die elektrochemische Oxidation verläuft auf der Zeitskala der Cyclovoltammetrie reversibel. Die UV/vis-spektroskopischen Messungen ergaben, dass die elektrochemische als auch die chemische Oxidation das gleiche Produkt ergibt. NMR-Spektren der chemischen Oxidation lieferten einen klaren Hinweis auf die Entstehung des Diazoniumkomplexes. Somit entsteht bei elektrochemischer und chemischer Oxidation das gleiche Produkt wie durch die Umsetzung mit einer Säure, der Diazoniumkomplex, allerdings bei der oxidativen Aktivierung unter Abspaltung eines OH-Radikals.

Zur Synthese von zweikernigen Ni(II)-Komplexen des Typs $[(\mu\text{N}^{\wedge}\text{N})\{\text{NiMesBr}\}_2]$ wurden auf der Basis von 2,5-Bis(1-phenyliminoethyl)pyrazin (bpip) fünf neue Liganden entworfen, synthetisiert und ausführlich charakterisiert. Eine Isolation der Komplexe mit diesen Liganden war aufgrund ihres elektronenarmen Charakters nicht möglich. Es konnte gezeigt werden, dass solche Komplexe auch ohne Isolation durch *in situ* Synthese oder Titration umfassend untersucht werden können. Gegenüber den bereits bekannten Komplexen mit methylsubstituierten Derivaten des bpip-Liganden, weisen diese Komplexe eine langwelligere Absorption, sowie ein höheres Reduktionspotential auf. Daher kann von einer langsameren Bromidabspal-

tung als bei den bisher bekannten Komplexen ausgegangen werden, was diese Komplexe auch für C–C-Knüpfungskatalyse interessant macht.

Es wurden zwei neue fünffach koordinierte Ni(II)-Komplexe $[(\text{terpy})\text{Ni}(\text{CF}_3)_2]$ und $[(t\text{Bu}_3\text{terpy})\text{Ni}(\text{CF}_3)_2]$ synthetisiert und charakterisiert. Diese Komplexe lassen sich derart chemisch oder elektrochemisch oxidieren, dass ein Ni(III)-Komplex $[(\text{R}_3\text{terpy})\text{Ni}(\text{CF}_3)_2]^{\bullet+}$ entsteht, welcher ESR-spektroskopisch untersucht wurde. Der Ni(III)-Komplex zerfällt in einen kationischen Komplex $[(\text{R}_3\text{terpy})\text{Ni}(\text{CF}_3)]^+$ und ein CF_3 -Radikal. Dieses Radikal konnte mittels PBN-Spin-Trap unterstützter, spektroelektrochemischer ESR-Messungen einwandfrei nachgewiesen werden.