

## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit basiert auf dem cyclometallierten Nickelkomplex  $[\text{Ni}(\text{Phbpy})\text{Br}]$  ( $\text{Phbpy} = 6\text{-(Phenyl-2-id)-2,2'}$ -bipyridin), welcher eine Kombination aus den nicht-cyclometallierten Komplexen des Typs  $[\text{Ni}(\text{Diimin})(\text{Aryl})\text{Br}]$  und den Komplexen mit tridentatem Liganden  $2,2';6,2''$ -Terpyridin  $[\text{Ni}(\text{terpy})(\text{Aryl})]^+$  darstellt. Durch verschiedene Synthesewege ist die Substitution des tridentaten carbanionischen Liganden  $\text{Phbpy}$  und damit eine Beeinflussung der elektronischen Struktur der resultierenden Komplexe  $[\text{Ni}(\text{Ph}(\text{R})\text{bpy})\text{Br}]$  gelungen. Darüber hinaus wurde durch die Einführung von Verbrückungselementen im Liganden die Geometrie der Koordinationssphäre um das Nickelatom im Komplex variiert.

Geeignete Substituenten am Liganden wurden zunächst mittels DFT Rechnungen anhand eines  $\text{Co}(\text{CO})$ -Modellkomplexes untersucht. Der Einfluss eines eingeführten Substituten auf die Elektronendichte des Metallatoms wurde anhand der C–O-Bindungslänge und Schwingungsenergie des Carbonylliganden quantifiziert.

Die Nickelkomplexe  $[\text{Ni}(\text{Ph}(\text{R})\text{bpy})\text{Br}]$  sowie die zuvor synthetisierten Liganden wurden durch EI-MS, Elementaranalyse,  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie und in ausgewählten Fällen mittels Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert. UV-Vis-Absorptionsspektroskopie und voltammetrische Messungen an den Komplexen zeigen, dass sich durch Substitution am Liganden beide Grenzorbitale (HOMO und LUMO) beeinflussen lassen. TD-DFT-basierte Simulation der Absorptionsspektren und Spektrendekonvolution der energieärmsten Absorptionsbande erlaubten eine exakte Bestimmung der beteiligten Anregungsprozesse.

Kombinierte spektroskopische (UV-Vis + ESR) und elektrochemische Methoden (SEC) in Kombination mit (TD-)DFT-Rechnungen zeigten, dass das ungepaarte Elektron nach Reduktion der Komplexe stark bipyridinzentriert stabilisiert wird. Substituenteneinflüsse sind hier am deutlichsten.

Die Vergrößerung der N<sup>N</sup>-Koordinationstasche durch die Einführung eines Verbrückungselementes führte zu einer deutlich gesteigerten Reaktivität der Komplexe. Die sehr niedrigen Oxidationspotentiale könnten ein Grund für die einhergehende hohe Reaktivität dieser Komplexe darstellen und sollten in weiteren Untersuchungen genauer studiert werden. Durch einen Austausch des Coliganden von Br zu  $\text{C}_6\text{F}_5$  konnte der Komplex etwas stabilisiert werden. Erste Untersuchungen legen nahe, dass letzterer entweder in Form einer reduktiven Eliminierung oder durch reduktive homolytische Ni–C( $\text{C}_6\text{F}_5$ )-Bindungsspaltung zerfällt.

## Abstract

The presented work is based on the cyclometalated nickel complex  $[\text{Ni}(\text{Phbpy})\text{Br}]$  ( $\text{Phbpy} = 6\text{-(Phenyl-2-ylidene)-2,2'}$ -bipyridine) which emerges from a combination of the non-cyclometalated complexes of the type  $[\text{Ni}(\text{diimine})(\text{aryl})\text{Br}]$  and of aryl-Ni complexes with the tridentate ligand  $2,2';6,2''$ -terpyridine  $[\text{Ni}(\text{terpy})(\text{aryl})]^+$ . Various synthetic routes were applied to introduce specific substituents R to the tridentate carbanionic ligand  $\text{Phbpy}$  in order to modulate the electronic structure of the resulting complexes  $[\text{Ni}(\text{Ph}(\text{R})\text{bpy})\text{Br}]$ .

Suitable substituents were first examined by quantum chemical DFT calculations using a  $\text{Co}(\text{CO})$  model complex. The electronic influence of the substituents on the electron density of the metal atom was quantified from the C–O-bond length and -vibrational energy of the carbonyl ligand.

The new ligands and nickel complexes were characterised using EI-MS, elemental analyses,  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy and in some cases by X-ray diffraction on single crystals. The electronic structure of the complexes was studied by UV-Vis absorption spectroscopy and cyclic voltammetry. Both frontal orbitals (HOMO and LUMO) of the complexes can be influenced by substituents on the ligand. Quantum chemical DFT calculations of the absorption properties and spectral deconvolution of the long-wavelength absorption band gave a detailed picture of the underlying excitation processes.

Coupled spectroscopic (UV-Vis and EPR) and electrochemical studies (SEC) showed that the odd electron after reduction of the complexes is essentially located at the bipyridine moiety. Also, the influence of the introduced substituents on the resulting SOMO was shown.

Moreover, bridging elements were introduced into the tridentate  $\text{CNN}$  ligand frame aiming to enlarge the N–M–N binding site from a five to six-membered ring which changed the geometry of the coordination sphere around the nickel atom drastically and resulted in highly reactive nickel complexes. The observed dramatic changes in the electronic structure can be inferred from markedly lowered oxidation potentials and must be explored in more detail in the future. By a coligand exchange from Br to  $\text{C}_6\text{F}_5$  it was possible to stabilise the complex. First studies on the decomposition reaction suggest a reductive elimination reaction or a reductive homolytic breaking of the  $\text{Ni-C}_{(\text{C}_6\text{F}_5)}$  bond.