

Abstract

Within this work fourteen new cyclometalated nickel complexes of the type $[\text{Ni}(\text{CNN})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{C}_6\text{F}_5$) carrying carbanionic, tridentate CNN-ligands, have been synthesized. Their optical and electrochemical properties have been studied in detail. Furthermore, most of the complexes showed catalytic activity in C–C-cross-coupling reactions.

The CNN-protoligands of the type phenylbipyridine, phenylpyrazinylpyridine, phenylthiazolylpyridine and R-phenylbipyridine have been synthesized via the *Kröhnke* pyridine synthesis. For the cyclometalation reaction the protoligands have been reacted with the nickel(0) precursor $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ performing a chelate assisted oxidative addition of nickel into the C–X-bond at the ligand's phenylic 2-position. All compounds were characterized by elementary analysis and mass spectrometry, for some compounds crystal and molecular structures obtained from single crystal XRD experiments have been studied.

The absorption properties of the complexes have been studied using UV/Vis-spectroscopy and the interpretation of the results has been backed by TD-DFT-calculations. All spectra show a very similar shape. A characteristic broad band around 500 nm is assigned mainly to metal-to-ligand charge transfer (MLCT) transitions, but also partially to d-d- and d- π^* -transitions.

Cyclovoltammetric measurements showed that the redox stability strongly depends on the coligand X. While oxidations and reductions of complexes with Cl and Br coligands are largely reversible, the oxidized species of complexes with F and I coligands decompose chemically (EC-mechanism). Spectroelectrochemical measurements combined with DFT-calculations exhibit that the reductions are located at the ligand's acceptor unit, while the oxidation is mainly located at the nickel(II) center and partially on the coligand.

First catalysis experiments applying the synthesized complexes as catalysts under *Negishi*-like conditions showed the complexes to be capable of catalyzing the coupling of aliphatic zinc organyls with arylhalides in yields between 20 and 45 %.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden vierzehn neue cyclometallierte Komplexe des Nickels $[\text{Ni}(\text{CNN})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{C}_6\text{F}_5$) mit carbanionischen, tridentaten CNN-Liganden synthetisiert. Die optischen und elektrochemischen Eigenschaften dieser Komplexe wurden ausführlich untersucht. Ferner wurde gezeigt, dass der Großteil der hergestellten Komplexe eine katalytische Aktivität hinsichtlich C–C-Knüpfungsreaktionen zeigt.

Die über die *Kröhnke*-Pyridin-Synthese hergestellten CNN-Protoliganden vom Typ Phenylbipyridin, Phenylpyrazinylpyridin, Phenylthiazolylpyridin und R-Phenylbipyridin wurden für die Komplexsynthesen mit $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ umgesetzt, sodass diese Nickel(0)-Spezies oxidativ in die an der 2-Position der Phenyleinheit liegende C–Halogenid-Bindung insertieren konnte.

Die Struktur der meisten Komplexe konnte mittels Röntgenbeugungsexperimenten am Einkristall bestimmt werden. Diese sowie die übrigen wurden zusätzlich sowohl mittels Massenspektrometrie und C,H,N,S-Verbrennungsanalyse charakterisiert.

Die Absorptionseigenschaften der Komplexe wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie kombiniert mit TD-DFT-Rechnungen untersucht. Die Spektren zeigen einen qualitativ sehr ähnlichen Verlauf. Charakteristisch ist eine langwellige Bande um 500 nm, welche hauptsächlich MLCT-Übergängen aber auch teilweise d-d und d- π^* -Übergängen zuzuordnen ist.

Cyclovoltammetrische Messungen der Komplexe zeigten, dass die Redoxstabilität in Abhängigkeit des Coliganden (F, Cl, Br, I, C_6F_5) stark variiert. Während Oxidation und Reduktion bei Komplexen mit Cl- und Br-Coliganden reversibel bzw. teilreversibel verlaufen, reagieren die oxidierten Spezies der Komplexe mit anderen Coliganden chemisch weiter (EC-Mechanismus). Spektroelektrochemische Messungen gepaart mit DFT-Rechnungen lokalisieren die Reduktion der Verbindungen auf der Akzeptoreinheit des Liganden und die Oxidation hauptsächlich auf dem Nickel(II)-Zentrum und anteilig auf dem Coliganden.

Erste Katalyseexperimente mit den Komplexen zeigten, dass einige von ihnen katalytische Aktivität in Testreaktionen unter *Negishi*-Bedingungen zeigen, in denen aliphatische Zinkorganyle mit Arylhalogeniden in Ausbeuten von 20 bis 45 % gekuppelt werden konnten.