

# Abstract

In the main focus of this work are three possible activation pathways of organo-nickel-complexes with  $\alpha$ -diimine ligands: a) Ligand-exchange-reactions, b) photochemical cleavage of ligands and c) electrochemical activation of ligands (either reductive or oxidative).

a) The complexes  $[(bpy)Ni(Mes)X]$  (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl = mesitylene; X = F, Cl, I, OMe, SCN) have been synthesized, analyzed in terms of ligand-exchange-reactions with solvent molecules as MeCN in comparison with the previously studied complex  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$ . All halogenido-complexes quickly split off the coligand  $X^-$  with rates following the series  $F < Cl < Br < I$ , while the pseudohalogenido-complexes did not show any ligand-exchange-reactions.

b) The same complexes  $[(bpy)Ni(Mes)X]$  (X = F, Cl, Br, I, OMe, SCN) present photostable systems with the X-coligands exhibiting a relatively small contribution to the excited states and thus to the absorption energy (or colours) of the respective complexes.

c) Reductive electrochemical investigations of  $[(bpy)Ni(Mes)X]$  showed very fast cleavage of the X-coligand after one-electron reduction for X = F, Cl, Br and I, while OMe and SCN complexes remain stable. For the further reaction the subsequent formation of binuclear complexes (presumably having a Ni–Ni bond) has been proposed. Attempts in this work to isolate binuclear-species from chemical or electrochemical reduction of the above mentioned complexes were not successful, instead the transmetallated product  $[(bpy)Ni(Mes)_2]$  was always observed. In order to favour the formation of binuclear species or circumvent the transmetallation reaction, the complexes  $[(Phbpy)NiBr]$  and  $[\mu-(o-bpy)NiBr]_2$  were synthesised and investigated preliminarily.

Further preliminary electrochemical investigation have been devoted to the complex  $[(PyDAB)Ni(Mes)Br]$  bearing a mixed aromatic-aliphatic chelate ligand (PyDAB = (*E*)-2,6-diisopropyl-*N*-(pyridine-2-ylmethylene)aniline) and the complex  $[(dppz)Ni(Mes)Br]$  (dppz =

dipyrido[3,2- $\alpha$ : 2',3'-c]phenazine) having an extended ligand  $\pi$ -system. As expected, both complexes effectively stabilise the odd electron upon one-electron reduction and do not split off the Br coligand. Further detailed experiments on these four complexes in the future will focus on the exact localisation of the electron density and the question if a second added electron will allow the activation of these complexes.

Mechanistic investigations by cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry (*in situ* UV-Vis-spectroscopy) on the electrochemical aspects of the Cr/Ni-catalysed vinylation of aldehydes (*Nozaki-Hiyama-Kishi(NHK)* reaction) provided an insight into the before proposed three connected catalytic cycles, e.g. leading to the conclusion, that Ni(II) is easily electrochemically reduced to Ni(I) or Ni(0) in the presence of Cr(III/II). Cr(III) is able to stabilise an *in situ* generated vinyl-nickel-species, which leads to inhibition of homo-coupling of the vinyl-groups.

Electrochemical and spectroelectrochemical (UV-Vis-NIR; EPR) investigations of the organonickel complexes [(R'terpy)Ni(Aryl)]X with R'terpy = terpy, 4'-Cl-terpy (Clterpy), 4'-*p*-Tolyl-terpy (Tolterpy), 4,4',4''-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>terpy (<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>terpy); Aryl = 2,6-dimethylphenyl (Xyl) or 2,4,6-trimethylphenyl (Mes) and X = Br<sup>-</sup> or PF<sub>6</sub><sup>-</sup> have revealed mostly terpyridine-centred reductions of the complexes with low contribution of nickel. These investigations are important in view of the application of such complexes in reductive C–C coupling reactions.

Similar studies on the oxidative electrochemical properties of the complexes [(BOXAM)Ni(CH<sub>3</sub>)] and [(BOXAM)Ni(CF<sub>3</sub>)] (BOXAM = bis(4-isopropyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)phenyl)amine) were carried out in view of their potential application as methylating- or trifluoromethylating agents. Although the splitting of CH<sub>3</sub>, and CF<sub>3</sub> (and also Cl) from the corresponding complexes upon one-electron oxidation could be qualitatively and quantitatively established, the explicit character of the splitting groups (radicals or anions) remains to be explored in the future.

# Kurzzusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit sind Untersuchungen zu den drei wesentlichen Aktivierungsmöglichkeiten von Organonickel-Komplexen mit  $\alpha$ -Diiminliganden: a) Ligandenaustauschreaktionen, b) photochemisches Verhalten und c) elektrochemische Aktivierung, die unterteilt werden kann in reduktiver und oxidativer Aktivierung.

Zu a): Es wurden die Verbindungen  $[(bpy)Ni(Mes)X]$  ( $Mes = 2,4,6$ -Trimethylphenyl = Mesityl;  $X = F, Cl, I, OMe, SCN$ ) synthetisiert, bezüglich der Ligandenaustauschreaktion mit Acetonitril untersucht und mit dem Komplex  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  verglichen, der diesbezüglich schon untersucht worden war. Dabei wurde festgestellt, dass alle Halogenido-Komplexe zur Abspaltung ihres Halogenido-Liganden neigen, jedoch mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten, die der Serie folgen:  $F < Cl < Br < I$ . Die Pseudohalogenido-Komplexe zeigten keine Ligandenaustauschreaktion mit Acetonitril und konnten nicht aktiviert werden.

Zu b): Der gleiche Komplextyp  $[(bpy)Ni(Mes)X]$  ( $X = F, Cl, Br, I, OMe, SCN$ ) stellt ein photostabiles System bei allen X-Co-Liganden dar und der Halogenido-/Pseudohalogenido-Coligand hat einen relativ kleinen Einfluss auf die Absorptionsenergien des jeweiligen Komplexes.

Zu c): Reduktive elektrochemische Untersuchungen an  $[(bpy)Ni(Mes)X]$  ( $X = F, Cl, Br, I, OMe, SCN$ ) zeigten das gleiche Verhalten bezüglich ihrer Aktivierbarkeit wie bei den Untersuchungen zur Ligandenaustauschreaktion beobachtet wurde:  $F, Cl, Br$  und  $I$  werden abgespalten und bilden wahrscheinlich Ni–Ni-Zweikern- bzw. Solvens-Einkernkomplexe, während  $OMe$  und  $SCN$  nach der Reduktion am Komplex verbleiben. Versuche, die vermuteten Ni–Ni-Zweikernspezies zu isolieren scheiterten; es wurden mit der einkernigen Verbindung  $[(Phbpy)NiBr]$  und dem zweikernigen Komplex  $[\mu-(o-bpy)NiBr]_2$  jedoch Systeme entwickelt, die es in Zukunft potentiell ermöglichen, solche Spezies zu isolieren.

Komplexen mit gemischt aromatisch, aliphatischen  $\alpha$ -Diimin-Liganden

wie [(PyDAB)Ni(Mes)Br] (PyDAB = (*E*)-2,6-Diisopropyl-*N*-(pyridin-2-ylmethyl)anilin) oder ausgeprägtem  $\pi$ -Elektronensystem wie [(dppz)Ni(Mes)Br] (dppz = dipyrido[3,2- $\alpha$ :2',3'-c]phenazin), ließen sich unter reduktiven Bedingungen elektrochemisch nicht aktivieren.

Die mechanistischen Untersuchungen zur Cr/Ni-katalysierten Vinylierung von Aldehyden (Nozaki-Hiyama-Kishi(NHK)-Reaktion) durch Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie (*in situ* UV-Vis-Spektroskopie) haben einen Einblick in eine drei-Zyklen-Katalyse gegeben, mit dem Ergebnis, dass Ni(II) in Anwesenheit von Cr(III) elektrochemisch leicht zu Ni(I) und Ni(0) reduziert werden kann. Cr(III) ist in der Lage eine *in situ* erzeugte Vinyl-Nickel-Spezies zu stabilisieren und so eine Homokupplung der Vinylgruppen untereinander zu unterbinden.

Elektrochemische und spektroelektrochemische Untersuchungen an den Organonickel-Komplexen [(R'terpy)Ni(Aryl)]X mit R'terpy = terpy, 4'-Cl-terpy (Clterpy), 4'-*p*-Tolyl-terpy (Tolterpy), 4,4',4''-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>terpy (<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>terpy); Aryl = 2,6-Dimethylphenyl (Xyl) bzw. 2,4,6-Trimethylphenyl (Mes) und X = Br<sup>-</sup> oder PF<sub>6</sub><sup>-</sup> zeigten überwiegend Terpyridin-Ligand zentrierte Reduktionen der Nickelkomplexe mit geringen Beiträgen des Nickels.

Im Rahmen oxidativer elektrochemischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Komplexe [(BOXAM)Ni(CH<sub>3</sub>)] und [(BOXAM)Ni(CF<sub>3</sub>)] (BOXAM = Bis(4-isopropyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)phenyl)amin) potentielle Methylierungs- bzw. Trifluormethylierungsmittel sind, wobei der Methyl-Komplex wesentlich schneller den Coliganden abspaltet als der Trifluormethyl-Komplex.