

Abstract

The subject of the presented work is the synthesis and investigation of mono- and binuclear organonickel complexes; in terms of both reactivity and electrochemistry.

A wide range of novel terpyridine nickel complexes $[(R'\text{-terpy})\text{Ni}(\text{Aryl})]\text{Br}$ with the co-ligands mesityl, xylyl, *o*-tolyl and *o*-CF₃-phenyl have been synthesised. These complexes can be reversibly reduced in a one electron reduction, spectroelectrochemical experiments (UV/vis/NIR absorption and EPR) gave strong evidence for a ligand-centred character of the reduction.

For complexes with bisoxazoline ligands $[(\text{BOXAM})\text{Ni}(\text{R})]$ with R = Cl, CH₃ and CF₃ it was shown that the Ni–Cl and Ni–C bond can be activated either by chemical (aerial dioxygen) or electrochemical mediated oxidation. The oxidised complexes detach from the co-ligand R as a radical, forming methylating and trifluoromethylating reagents.

Complexes with asymmetric diazadiene ligands $[(\text{R-DAD})\text{Ni}(\text{Aryl})]\text{Br}$ have also been synthesised. Electrochemical activation, in terms of cleavage of the bromido co-ligand under reductive conditions and formation of a catalytic active solvent complex, was not observed. Such cleavage had been observed previously for related symmetric diazadiene and aromatic diimine complexes.

Diaryl-organonickel complexes such as $[(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ with various diimine ligands were analysed to determine their photochemical and electrochemical behaviour. The $[(\text{dppz})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ and $[(\text{tmphen})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ all exhibit triplet luminescence. All complexes of $[(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ can be reduced reversibly in a one electron reduction centred at the ligand.

The mononuclear bipyrimidine complex $[(\text{bpym})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ can be activated by electrochemical reduction, whereupon the bromide ligand is cleaved. For the binuclear complex $[(\mu\text{-bpym})\{\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}\}_2]$ the cleavage of the bromido ligand is inhibited or even prohibited. This is due to the coordination of the ligand to the additional nickel atom, stabilising the LUMO of the ligand, leading to a decreased electron transfer from the reduced ligand to the metal. The latter is assumed to be the driving force for the cleavage of the bromido ligand. The same phenomena have also been observed for binuclear complexes $[(\mu\text{-L})\{\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}\}_2]$ with various substituted iminoethylpyrazine bridging ligands, which undergo reversible reduction and do not lose their bromido ligands.

Kurzzusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Untersuchung einkerniger und zweikerniger Organonickel-Komplexe im Hinblick auf ihre Reaktivität und Elektrochemie.

Es wurde eine Vielzahl neuer Terpyridin-Nickel-Komplexe des Typs $[(R'\text{-terpy})\text{Ni}(\text{Aryl})]\text{Br}$ mit den Aryl-Coliganden Mesityl, Xylyl, *o*-Tolyl und *o*-CF₃-Phenyl hergestellt. Diese Komplexe können in einer Einelektronen-Reduktion reversibel reduziert werden, wobei die Elektronendichte im Liganden lokalisiert ist.

Für Komplexe mit Bisoxazolin-Liganden $[(\text{BOXAM})\text{Ni}(\text{R})]$ mit R = Cl, CH₃ und CF₃ konnte gezeigt werden, dass die Ni–Cl- bzw. Ni–C-Bindung sowohl durch elektrochemische als auch durch Oxidation mit Sauerstoff aktiviert werden kann. Die Komplexe spalten als Folge der Oxidation radikalisch den Coliganden R ab und sind somit Methylierungs- bzw. Trifluormethylierungsmittel.

Es konnten Komplexe mit unsymmetrischen Diazadien-Liganden $[(\text{R-DAD})\text{Ni}(\text{Aryl})\text{Br}]$ dargestellt werden. Eine elektrochemische Aktivierung der Komplexe im Sinne einer Abspaltung des Bromido-Coliganden unter reduktiven Bedingungen und Bildung eines katalytisch aktiven Solvenzkomplexes konnte nicht beobachtet werden.

Diaryl-Organonickelkomplexe des Typs $[(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ mit verschiedenen Diimin-Liganden wurden hinsichtlich ihrer photochemischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Die Komplexe $[(\text{dppz})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ und $[(\text{tmphen})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ zeigen Triplettlumineszenz. Alle Komplexe $[(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ können reversibel im Sinne einer Einelektronen-Reduktion reduziert werden, die Reduktion verläuft dabei Liganden-zentriert.

Der einkernige Bipyrimidin-Komplex $[(\text{bpym})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ kann durch elektrochemische Reduktion aktiviert werden, woraufhin der Bromido-Ligand abgespalten wird. Für den zweikernigen Komplex $[(\mu\text{-bpym})\{\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}\}_2]$ ist die Abspaltung des Bromido-Coliganden geschwächt, wenn nicht sogar unterbunden. Dies ist in der Koordination an ein weiteres Metallatom begründet, was zu einer Stabilisierung des LUMOs des Liganden und in Folge zu einem abgeschwächten Elektronentransfer vom reduzierten Liganden zum Metall (Triebkraft der Bromido-Dissoziation) führt. Dies konnte ebenfalls für zweikernige Nickelkomplexe $[(\mu\text{-L})\{\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}\}_2]$ mit unterschiedlich substituierten Iminoethylpyrazinen gezeigt werden. Auch sie sind reversibel zu reduzieren und spalten nicht den Bromido-Liganden ab.