

Die Koordinationschemie redox-nicht-unschuldiger *o*-Aminophenol- und Dithiolenliganden mit Übergangsmetallionen

o-Aminophenole sind das klassische Beispiel für die Klasse redoxaktiver, nicht-unschuldiger Liganden. Die Bezeichnung „nicht-unschuldig“ wird häufig benutzt, um zu betonen, dass diese Liganden nicht notwendigerweise eine geschlossenschalige Elektronenkonfiguration besitzen. Daher können sie an ein zentrales Metallion in klar unterscheidbaren Oxidationsstufen, sowie Protonierungsgraden koordinieren. So ist es möglich, die geschlossenschalige, dianionische *o*-Aminophenolatform, die einfach oder zweifach deprotoniert koordinieren kann, durch Oxidation in das Radikalmonoanion und schließlich in die neutrale Chinonform zu überführen. Diese unterschiedlichen Oxidationsstufen des Liganden werden durch unterschiedliche C-O-, C-N- und C-C-Bindungslängen charakterisiert. Durch röntgenkristallographische Strukturanalysen bei tiefen Temperaturen kann die Oxidationsstufe des Liganden in einem vorliegenden Übergangsmetallkomplex identifiziert werden.

Auch *cis*-1,2-disubstituierte Ethylene-1,2-dithiolatliganden gehören zur Klasse der nicht-unschuldigen Liganden. Die Oxidation des dianionischen Dithiolates zur monoanionischen Radikalspezies wird von einer Verlängerung der C=C-Doppelbindung im Ethylenrückgrat, sowie einer Verkürzung der C-S-Bindung begleitet.

Die genaue Zuordnung der Oxidationsstufen von Metall und Ligand in Komplexen mit nicht-unschuldigen Liganden ist häufig umstritten. Daher sollten einige Analoga dieser Komplexe erneut synthetisiert und charakterisiert werden, um ein genaueres Verständnis ihrer elektronischen Struktur zu entwickeln.

Eine Serie von quadratisch-planaren Komplexen des Co, Ni und Pd mit dem sterisch anspruchsvollen, *N,O*-koordinierten, nicht-unschuldigen 2-(2-Trifluormethyl)anilin-4,6-di-*tert*-butylphenol-Liganden wurden synthetisiert. Des Weiteren wurden Goldkomplexe mit *S,S*-koordinierten Dithiolenliganden hergestellt.

Die Tieftemperatur-Kristallstrukturen der quadratisch-planaren Cobaltkomplexe beseitigen alle bestehenden Unklarheiten bezüglich der formalen Oxidationsstufen. Dem zentralen Cobaltion konnte eindeutig eine spektroskopische Oxidationsstufe von +III zugeordnet werden. Die genaue Elektronenstruktur der quadratisch-planaren Ni-, Pd- und Au-Komplexe mit nicht-unschuldigen *o*-Aminophenol- bzw. Dithiolenliganden in verschiedenen Oxidationsstufen konnte mit Hilfe struktureller Informationen, in Kombination mit verschiedenen spektroskopischen Methoden, aufgeklärt werden.