
Synthese und Charakterisierung mehrkerniger Organometallkomplexe mit nichtlinear optischen Eigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
am Fachbereich Chemie, der Fakultät für
Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften,
der Universität Hamburg

Elisabeth Anna Ziemann

Hamburg 2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2010 bis April 2015 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jürgen Heck angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Heck
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Maison
Datum der Disputation: 12.06.2015
Datum der Druckfreigabe: 16.07.2015

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 22. Juli 2015

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Grundlagen der linearen Optik	3
2.2	Grundlagen der nichtlinearen Optik (NLO)	4
2.3	NLO-Effekte zweiter Ordnung	5
2.4	Design von NLO-Chromophoren	6
2.4.1	Dipolare NLO-Chromophore	8
2.4.2	Oktopolare NLO-Chromophore	9
2.4.3	Das Zwei-Niveau-Modell	11
2.4.4	Einflussfaktoren auf die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit . . .	12
2.4.4.1	ΔE , μ_{ga} und $\Delta\mu_{ga}$	13
2.4.4.2	Konjugationslänge	13
2.4.4.3	Konjugationseffizienz	13
2.4.4.4	Donator-/Akzeptorstärke	15
2.4.4.5	Lösungsmittel	15
2.4.5	Magnetization-induced second harmonic generation	16
2.5	Experimentelle Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β	18
2.5.1	Hyper-Rayleigh-Streuung zur Bestimmung von β	18
2.5.1.1	Experimenteller Aufbau	18
2.5.1.2	Prinzipien	19
2.5.1.3	Referenzmethoden	20
2.5.1.4	Problem der Zwei- bzw. Dreiphotonenabsorptions-induzierten Fluoreszenz	21
3	Kenntnisstand	23
3.1	Metallorganische Verbindungen als NLO-Chromophore	23
3.1.1	Metallkomplexe als Donatoreinheit	24
3.1.2	Metallkomplexe als Akzeptoreinheit	26
3.1.3	Metallkomplexe als π -Brücke bzw. Template	27
3.2	Metallorganische NLO-Chromophore aus der Arbeitsgruppe Heck	28
3.2.1	Sesquifulvalenkomplexe	28
3.2.2	Borabenzolkomplexe	31
3.2.3	Drei- und vierkernige metallocenylsubstituierte Arenkomplexe	32
3.3	Kationische Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplexe	34

3.3.1	Reaktivität	34
3.3.2	Darstellung kationischer Cyclopentadienylruthenium-Arenkom- plexe	35
3.3.3	$[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]^+$ als CpRu^+ -Transferreagenz	37
3.3.3.1	Katalytische Aktivität von $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]^+$	38
3.3.4	Isovalenzelektronische Fragmente zu CpRu^+	40
3.3.4.1	Reaktion mit Nukleophilen	40
3.3.4.2	Reaktion mit Elektrophilen	41
3.3.4.3	Kreuzkupplungsreaktionen	41
4	Zielsetzung	43
5	Ergebnisse und Diskussion	45
5.1	Teil 1: Der vierkernige D- π -A-Sandwichkomplex	45
5.1.1	Reaktionsstrategie 1: Schützen der Alkinfunktion durch eine Silyl-Schutzgruppe	46
5.1.1.1	Die Trimethylsilyl-Schutzgruppe	47
5.1.1.2	Die Triisopropylsilyl-Schutzgruppe	49
5.1.1.3	Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung	53
5.1.1.4	Hiyama-Kreuzkupplung	56
5.1.2	Reaktionsstrategie 2: Schützen der Alkinfunktion mit einer $\text{Co}_2(\text{CO})_6^-$ - Funktion	60
5.1.2.1	Weitere Umsetzung	67
5.1.3	Zwischenfazit	68
5.1.4	Reaktionsstrategie 3: Einführen der Alkinfunktion über das Metalocen - „Inverse“ Stille-Kreuzkupplung	68
5.1.4.1	Die Akzeptorfunktion	70
5.1.4.2	Inverse Stille-Kreuzkupplung	71
5.1.4.3	Mikrowellenassistierte inverse Stille-Kreuzkupplung	75
5.1.5	Zwischenfazit	77
5.1.6	Reaktionsstrategie 4: Einführen der Alkinfunktion über das Metalocen - Klassische Stille-Kreuzkupplung	77
5.1.6.1	Die dreifach-halogenierte Akzeptorfunktion	78
5.1.6.2	Die Stille-Reaktion	79
5.1.7	Reaktionsstrategie 5: Einführen der Alkinfunktion über den Zwi- schenschritt der nukleophilen Addition	82
5.1.7.1	Der halogenierte $(\eta^5\text{-Cyclohexadienyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})$ ruthenium-Komplex	83
5.1.7.2	Versuch einer Stille-Kreuzkupplung am neutralen Kom- plex 16	85
5.1.8	Zwischenfazit	85
5.1.9	Der tetranukleare, dreifach Ferrocenyl-substituierte Komplex 1	86
5.1.10	Fazit	92
5.2	Teil 2: Paramagnetische NLO-Chromophore	92

5.2.1	Nukleophile Addition	94
5.2.2	Reduktion	103
5.2.3	Fazit	104
5.3	Teil 3: Linear und nichtlinear optische Eigenschaften	104
5.3.1	UV-(Vis-)Spektren	105
5.3.2	Nichtlinear optische Aktivitäten	108
6	Zusammenfassung	113
7	Summary	117
8	Experimenteller Teil	121
8.1	Analytische Methoden	121
8.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	123
8.3	Darstellung von $[(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-Tris(trimethylsilyl)ethindyl)benzol}](\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium(II)]PF}_6$ (4)	123
8.4	Darstellung von 1,3,5-Tris(triisopropylsilyl)ethindylbenzol (5)	124
8.5	Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-tris(triisopropylsilyl)ethindyl)benzol}]\text{ruthenium(II)]PF}_6$ (6)	125
8.6	Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-tris(triethinyl)benzol})\text{ruthenium(II)]PF}_6$ (8)	126
8.6.1	Aus 4 mit Kaliumfluorid ^[162]	126
8.6.2	Aus 6 mit Silberfluorid ^[148]	126
8.7	Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-tris(4-methyl-1-ethindyl)benzol})\text{ruthenium(II)]PF}_6$ (9)	127
8.8	Darstellung von 1,3,5-Tris[(dicobalthexacarbonyl)(ethindylferrocenyl)]benzol (10)	127
8.9	Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-tris(trimethylstannyl)benzol})\text{ruthenium(II)]PF}_6$ (12)	128
8.10	Darstellung von $[(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-Trichlorbenzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium(II)]PF}_6$ (14)	129
8.11	Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-triiodbenzol})\text{ruthenium(II)]PF}_6$ (15)	130
8.12	Darstellung von $[(\eta^5\text{-}1,3,5\text{-Trichlorcyclohexadienyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium(II)]}$ (16)	131
8.13	Darstellung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[1,3,5\text{-(tris(ethindylferrocenyl)-}\eta^6\text{-benzol)}]\text{ruthenium(II)]PF}_6$ (1)	132
8.13.1	Aus $[\text{RuCp}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{SnMe}_3)_3)]\text{PF}_6$ (12) mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	132
8.13.2	Aus $[\text{RuCp}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{SnMe}_3)_3)]\text{PF}_6$ (12) mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, mikrowellenunterstützt	132
8.13.3	Aus $[\text{RuCp}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{SnMe}_3)_3)]\text{PF}_6$ (12) mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{AsPh}_3$	133
8.13.4	Aus $[\text{RuCp}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{SnMe}_3)_3)]\text{PF}_6$ (12) mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{XPhos}$	133
8.13.4.1	Charakterisierung von 13	134
8.13.5	Aus $[\text{RuCp}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3)]\text{PF}_6$ (14) mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{XPhos}$	134

8.13.6 Aus $[\text{RuCp}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3)]\text{PF}_6$ (14) mit $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{DIBAL-H}/\text{PPh}_3$. . .	134
8.13.7 Aus $[\text{RuCp}(\text{C}_6\text{H}_3\text{I}_3)]\text{PF}_6$ (15) mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{AsPh}_3$	135
8.14 Darstellung von 1,3,5-Tris $[(\eta^5\text{-2,4-cyclopentadien-1-yl})(\eta^4\text{-2,4-cyclopentadien-1-ethindiy})\text{cobalt(I)}]\text{benzol}$ (20)	136
8.15 Darstellung von $[1,3,5\text{-Tris}[(\eta^5\text{-2,4-cyclopentadien-1-yl})(\eta^5\text{-2,4-cyclopentadienyl-1-ethindiy})\text{cobalt(III)}]\text{benzol}] 3(\text{PF}_6)$ (22)	137
8.16 Darstellung von 1,3,5-Tris $[(\eta^5\text{-2,4-cyclopentadien-1-yl})(\eta^5\text{-2,4-cyclopentadienyl-1-ethindiy})\text{cobalt(II)}]\text{benzol}$ (2)	138
Literatur	139
Anhang	153
Gefahrstoffverzeichnis	153
Kristallographische Daten	157
NMR-Spektren	166
IR-Spektren	175

Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
Alox	Aluminiumoxid
APT	<i>Attached Proton Test</i> (-Verfahren)
ber.	berechnet
BLA	Bindungslängenalternanz
CHN	Elementaranalyse
Cp	Cyclopentadienyl-
CSD	<i>Cambrige Structural Database</i>
CT	Charge-Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl-
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DFG	<i>difference-frequency generation</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie (<i>density functional theory</i>)
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
E	Elektrophil
EI	Elektronenstoßionisation
EIF	<i>Equivalent Internal Field Model</i>
ESI	Elektrosprayionisation
EtOH	Ethanol

FAB	<i>fast atom bombardment</i>
Fc	Ferrocenyl-
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HE	hoch energetisch (<i>high energy</i>)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
HR	hochauflösend (<i>high resolution</i>)
IR	Infrarotspektroskopie
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LE	niedrig energetisch (<i>low energy</i>)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (<i>matrix-assisted laser desorption/ionization</i>)
MPAF	Multiphotonenabsorptions-induzierte Fluoreszenz (<i>multi-photon absorption-induced fluorescence</i>)
MS	Massenspektrometrie
MSHG	magnetisierungsinduzierte Erzeugung der zweiten Harmonischen (<i>magnetization-induced second harmonic generation</i>)
NLO	nichtlineare Optik
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (<i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>)
Nu	Nukleophil
PE	Petrolether 60/70
Ph	Phenyl-
SFG	<i>sum-frequency generation</i>
SHG	<i>second harmonic generation</i>
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl

TASF	Tris(diethylamino)sulfoniumdifluorotrimethylsilikat
TBA	Tetrabutylammonium-
TBAH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TEAP	Tetraethylammoniumperchlorat
TIPS	Triisopropylsilyl-
TMS	Trimethylsilyl-
TPAF	Zweiphotonenabsorptions-induzierte Fluoreszenz (<i>two-photon absorption-induced fluorescence</i>)
VT-NMR	<i>Variable Temperature</i> NMR-Spektroskopie
XPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl

Abbildungsverzeichnis

1	Zwei Statistiken zur Entwicklung der Breitbandanschlüsse in Deutschland. . .	1
2	Vergleich des idealen Parabelpotentials mit einem typischen, realen Potential.	4
3	Darstellung der Entstehung des SHG-Effekts anhand einer Fourier-Zerlegung.	7
4	Jablonski-Diagramm der SHG, SFG und DFG.	8
5	Dipolare 1D- und 2D-NLO-Chromophore.	9
6	Oktopolare NLO-Chromophore mit D_{3h} , D_3 und T_d -Symmetrie.	10
7	(a) Resonanzformen eines D- π -A-Systems. (b) Charakteristische Pa- rameter eines 1D-NLO-Chromophors.	12
8	Hybridisierung und konformelle Stabilität als Einflussfaktoren der Kon- jugationseffizienz.	14
9	Einflussfaktor Donator-/Akzeptorstärke.	16
10	Beispiel eines MSHG-Experiments.	17
11	Aufbau des Femtosekunden-HRS-Experiments.	19
12	Bestimmung von β_{Analyt}	20
13	SHG vs. TPAF	21
14	Übersicht metallocenylhaltiger NLO-Chromophore.	25
15	Metallkomplexe als Donatorfunktion	26
16	Metallkomplexe als Akzeptorfunktion	27
17	Metallkomplexe als π -Brücke	28
18	Metallkomplexe als Templat	29
19	Sesquifulvalenkomplexe des AK Heck	30
20	Borabenzolkomplexe des AK Heck	31
21	3D-NLO-Chromophore	32
22	Drei- und vierkernige Metallocenylkomplexe	33
23	Aufgabenstellung 2	44
24	IR-Spektren von 5 und 6	51
25	Ausschnitt des Cyclovoltammogramm von 6	51
26	Molekülstrukturen von 5 und 6	52
27	IR-Spektrum von Komplex 10	63
28	Cyclovoltammogramme von Komplex 10	64
29	Molekülstruktur von 10	67

30	Molekülstruktur von 12	71
31	Molekülstruktur von 13	73
32	Temperaturprofile einer Mikrowellen-/Ölbadreaktion.	76
33	Molekülstruktur von 14	79
34	Der Buchwald-Ligand SPhos.	81
35	Molekülstruktur von 16	84
36	Cyclovoltammogramm von 1	87
37	Molekülstruktur von 1	90
38	Kristallstruktur von 1	91
39	Potentieller, trinuklearer NLO-Chromophor 2	94
40	Cyclovoltammogramme von Komplex 22	99
41	Literaturbekannte π -verbrückte Cobaltocenkomplexe.	99
42	Molekülstruktur von 22	101
43	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 22	102
44	VT-NMR von 2	105
45	Auswertung der VT- ^1H -NMR-Spektren.	106
46	UV-Vis-Spektren der Komplexe 6 , 1 und 28a	106
47	UV-Vis-Spektren der Komplexe 20 und 22	108
48	NLO-Aktivitäten oktopolarer 2D-NLOphore.	111

Schemataverzeichnis

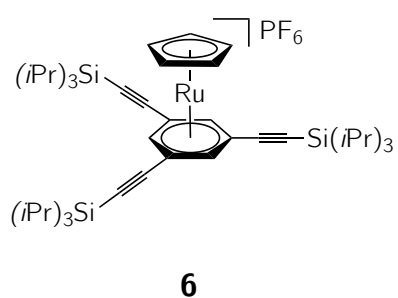
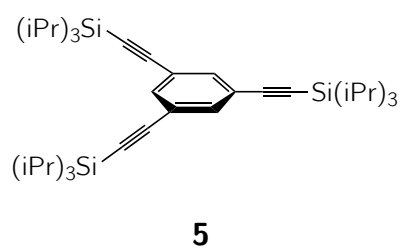
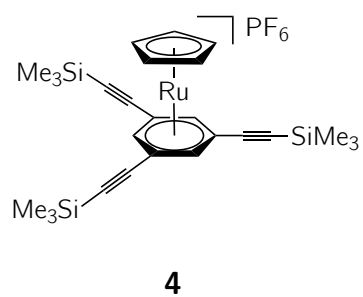
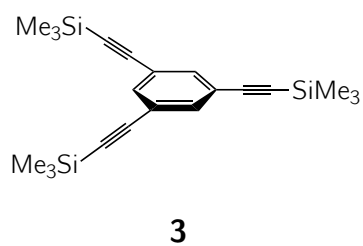
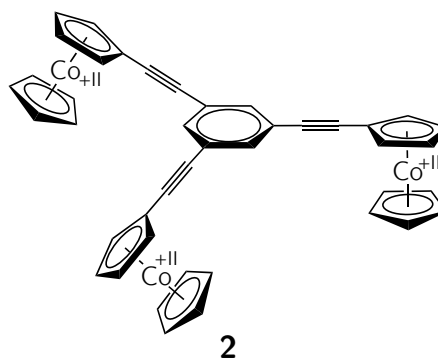
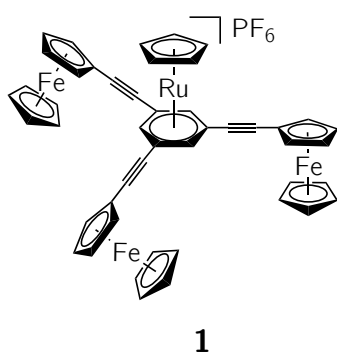
1	Typ 1-NLO-Chromophor	24
2	Reaktivität von kationischen CpRu-Arenkomplexen	34
3	Darstellung von kationischen [CpRu(Aren)] ⁺ -Komplexen.	36
4	Photolytische Bildung des CpRu ⁺ -Transferreagenzes.	38
5	Mechanismus der rutheniumkatalysierten Alder-En-Reaktion.	39
6	Rutheniumkatalysierte Cyclotrimerisierung	40
7	Reaktion mit Nukleophilen/Elektrophilen an Metall-Aren-Komplexen. . . .	40
8	Kreuzkupplung an [Mn(CO) ₃] ⁺ -Komplexen	42
9	Aufgabenstellung 1	43
10	Retrosynthese des vierkernigen D- π -A-Sandwichkomplexes	45
11	Konzept des Einsatz von Silylfunktionen als Alkylschutzgruppen.	47
12	Synthese von Komplex 4	48
13	Synthese von Komplex 6	50
14	Geplante Synthese von 1 nach Sonogashira-Hagihara.	54
15	Mechanismus der Spaltung einer Trialkylsilyl-Alkylschutzgruppe.	55
16	Geplante Synthese von 1 nach Hiyama.	57
17	Mechanismus der nukleophil aktivierten Kreuzkupplung von Silicium- organen.	58
18	Mechanismus der Cu-aktivierten „Sila“-Sonogashira-Reaktion.	59
19	Hiyama-Kreuzkupplung an 4	60
20	Konzept des Einsatz von Co ₂ (CO) ₆ als Alkylschutzgruppen.	61
21	Zweistufige Synthese von 10	62
22	Alkinverbrückte Ferrocenylkomplexe und ihre Co ₂ (CO) ₆ -Derivate.	65
23	Umsetzung von 10 mit [CpRu(NCMe) ₃]PF ₆ 34	68
24	Inverse Stille-Kupplung zu 1	69
25	Dreistufige Synthese von Komplex 12	70
26	Inverse Stille-Kreuzkupplung.	72
27	Der Ligand XPhos.	73
28	Möglicher Bildungsmechanismus von 13	75
29	Stille-Kupplung zu 1	78
30	Synthese von 14 bzw. 15	78
31	Geplante Synthese von 1 über 16	83
32	Synthese von 16	83
33	Versuchte Kreuzkupplung von 16	85
34	Synthese von 1	86

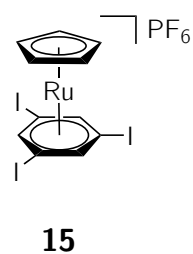
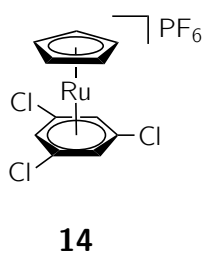
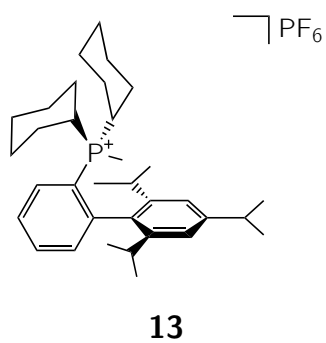
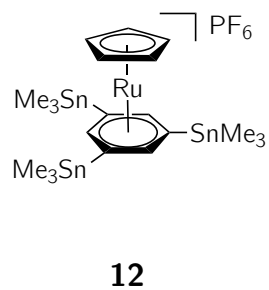
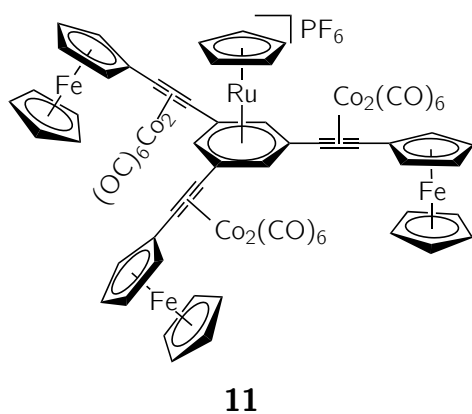
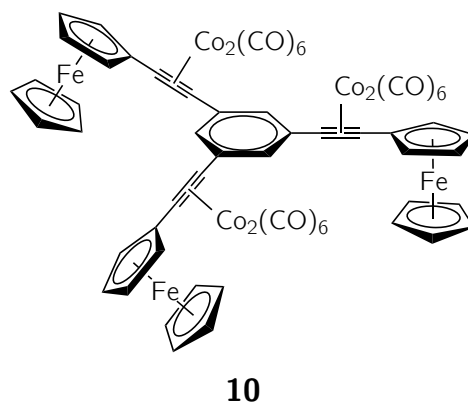
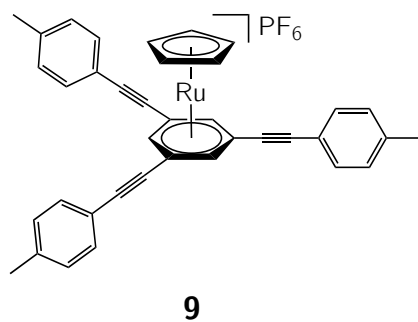
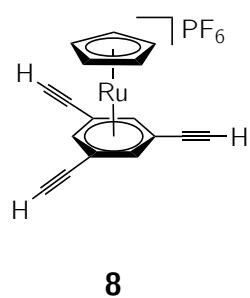
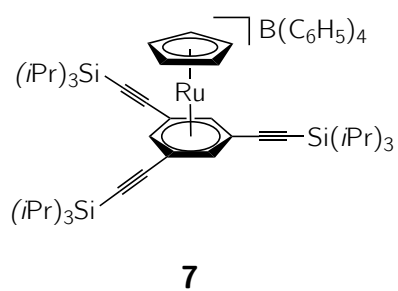
35	¹ H-NMR-Verschiebung von 1 und 28a im Vergleich.	87
36	Übersicht der ausgewählten Literaturverbindungen sowie Komplex 1	88
37	Grundlegende Reaktivitäten von Cobaltocen(-Derivaten).	93
38	Schema der Synthese von 20	95
39	Schema der Synthese von 22	97
40	Schema der bekannten Nebenreaktion von Tritylium-Verbindungen.	98
41	Schema der Synthese von 2	103
42	Synthesestrategien zur Darstellung von 1	114
43	Overview of the synthetic strategies towards 1	118

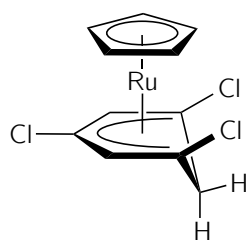
Tabellenverzeichnis

1	Vor- und Nachteile der (an)organischen NLO-Chromophore.	23
2	Versuche zur Synthese von 8 durch Abspaltung der Silylschutzgruppe aus 4 bzw. 6	55
3	Versuche zur Synthese von 1 durch Hiyama-Kupplung.	57
4	Cyclovoltammetrische Daten von 10 und anderen.	66
5	Durchschnittliche Bindungslängen von 10 und 38b im Vergleich.	66
6	Durchschnittliche Bindungslängen in Komplex 12	71
7	Inverse Stille-Kreuzkupplung von 12	72
8	Mikrowellen-assistierte inverse Stille-Kreuzkupplung von 12	76
9	Durchschnittliche Bindungslängen von Komplex 14 und 15	80
10	Stille-Kreuzkupplung von 14 bzw. 15	80
11	Durchschnittliche Bindungslängen von Komplex 16	84
12	Cyclovoltammetrische Daten von 1	89
13	Durchschnittliche Bindungslängen von Komplex 1 und 28a	90
14	Geometrische Parameter der π - π -Wechselwirkungen in der Kristall- struktur von 1	92
15	Cyclovoltammetrische Daten von 22 und ausgewählter Literaturver- bindungen.	100
16	Geometrische Parameter der π - π -Wechselwirkungen in der Kristall- struktur von 22	102
17	Standardreduktionspotentiale vs. FcH/FcH^+	103
18	UV-(Vis-)Spektroskopische Daten.	107
19	Erste Hyperpolarisierbarkeiten.	109
20	Reaktionszeiten zu AAV 8.13.2.	133

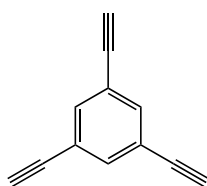
Verbindungsverzeichnis



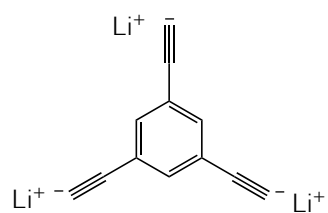




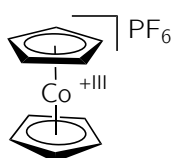
16



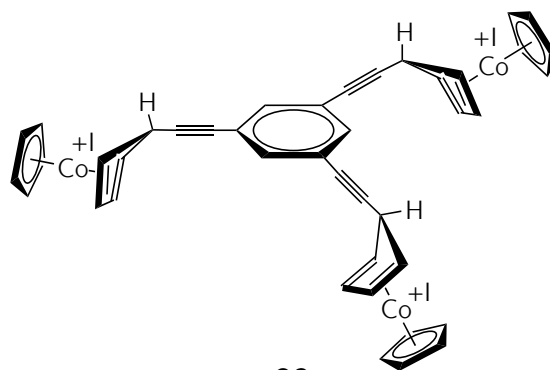
17



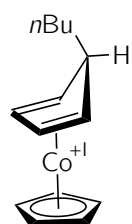
18



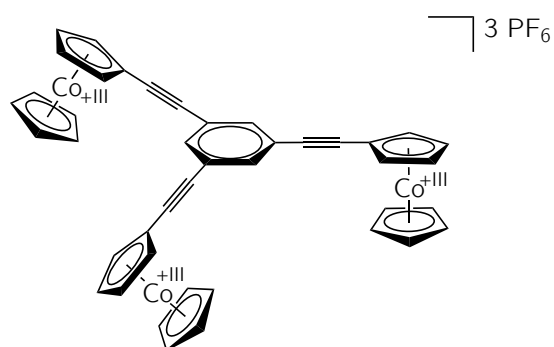
19



20



21



22

1 Motivation

„Leistungsfähige Breitbandnetze zum schnellen Informations- und Wissensaustausch sind für Wirtschaft und Gesellschaft eine ebenso bedeutende Infrastruktur wie gut ausgebaute Straßen oder Schienennetze.“^[1] Diese Aussage stammt von der deutschen Bundesnetzagentur und verdeutlicht den enormen Stellenwert den ein schneller, effizienter Datentransfer heutzutage hat. Dies unterstreichen die von der EU-Kommission veröffentlichten Daten zur Entwicklung der Breitbandanschlüsse in Deutschland in den letzten 10 Jahren (Abb. 1).^[2]

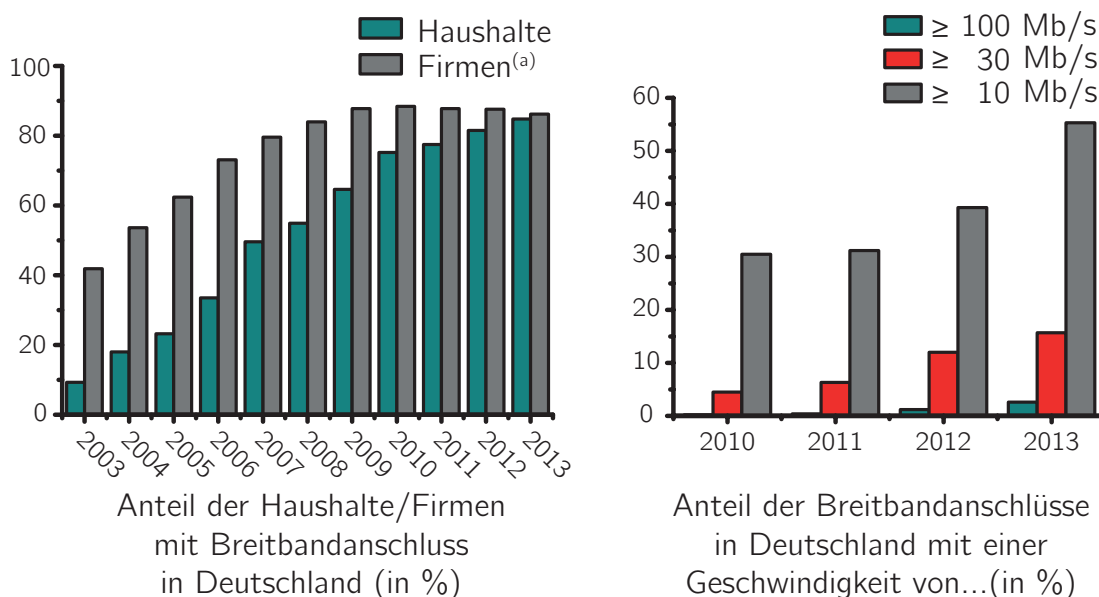


Abbildung 1: Zwei Statistiken zur Entwicklung der Breitbandanschlüsse in Deutschland. (a) Es wurden nur Unternehmen mit mehr als 10 Mitarbeitern berücksichtigt, der Finanzsektor wurde komplett ausgeschlossen.^[2]

Bei den zu übermittelnden Daten handelt es sich um Informationen in elektronischer Form. Diese wurden früher ausschließlich mit Hilfe von Kupferdrähten transportiert und dann beim Empfänger ausgelesen. Heutzutage benutzt man stattdessen zunehmend die wesentlich effizienteren Glasfaserkabel, die weniger stör anfällig sind und eine deutlich größere Datenmenge pro Zeit transportieren können (aktuell bis zu 1 Petabit/s).^[3]

Innerhalb der Glasfaserkabel erfolgt der Transport der Information nämlich nicht in Form von Elektronen, sondern Photonen fungieren als Informationsträger. Diese Technologie entstammt dem Gebiet der Optoelektronik, stellt also eine Schnittstelle zwischen Elektronik und Optik dar - die Daten werden optisch übertragen, aber elektronisch verarbeitet.

Um die zu übermittelnde elektronische Information für den Transport in ein optisches Signal umzuwandeln, benötigt man sogenannte Transmitter. Diese basieren auf dem elektrooptischen Effekt, wandeln also das elektrische Signal in eine optische Modulation um. Beim Empfänger erfolgt der umgekehrte Vorgang mit Hilfe von, auf dem photoelektrischen Effekt, beruhenden Photodioden.

Mit dem stetig steigenden Anspruch an die modernen Informationstechnologien und der Vision einer rein auf Photonen basierenden Datenverarbeitung steigt naturgemäß gleichzeitig der Bedarf an effizienten optischen Bauteilen, wie Modulatoren, Detektoren, Verstärkern, u. ä. und dementsprechend auch der Bedarf an entsprechenden Materialien für diese Bauteile.

Bei dem z. B. in Transmittern genutzten elektrooptischen Effekt handelt es sich um einen nichtlinear optischen (NLO) Effekt zweiter Ordnung, welcher nur in nicht-zentrosymmetrischen Materialien auftreten kann (siehe Kapitel 2.2).^[4]

Industriell bisher hauptsächlich eingesetzt werden hier ferroelektrische anorganische Materialien.^[5] Aufgrund der hohen Anforderungen an das einzelne Material bestehen jedoch stetige Bestrebungen diese durch effizientere, kostengünstigere Alternativen zu ersetzen.

Für ein zielführendes molekulares Design geeigneter elektrooptischer bzw. NLO-Materialien benötigt man detaillierte Kenntnisse der Einflussfaktoren des NLO-Effekts, ein anwendungsspezifisches Anforderungsprofil und muss Kosten und Nutzen gegeneinander abwägen. Sowohl anorganische, aber vermehrt auch organische und metallorganische Verbindungen werden daher, sowohl im Hinblick auf industrielle Anwendungen, aber auch im Rahmen von Grundlagenforschung, intensiv erforscht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der linearen Optik

In der klassischen, der linearen, Optik können Effekte, wie die Brechung oder Schwächung des Lichtes durch Wechselwirkung mit einem Medium, als Konstanten dieses jeweiligen Mediums angegeben werden. Ihre Größe ist lediglich abhängig von der Frequenz des Lichts, nicht aber von der Bestrahlungsstärke (im Bereich bis ca. 1 V/cm).

Daraus ergeben sich zwei wichtige Prinzipien der linearen Optik, zum einen das Superpositionsprinzip und zum anderen die Frequenzerhaltung.

Das Superpositionsprinzip besagt, dass zwei Lichtwellen, die sich in demselben Medium ausbreiten, sich ungestört überlagern können. Dabei verstärken und schwächen sie sich gegenseitig. Es kommt daher nie zu einer Änderung der Frequenz des Lichts durch die Wechselwirkung mit Materie (Gesetz der Frequenzerhaltung).

Wenn sich Licht in einem Medium ausbreitet, übt die elektrische Feldstärke E der Lichtwelle auf die Elektronen des Materials eine Kraft aus, durch die die Elektronen aus ihrer Ruhelage ausgelenkt werden. Aus dieser Elektronendichteverchiebung resultiert dann eine Polarisation P des Materials, die proportional zur angelegten elektrischen Feldstärke E ist (Gl. 2.1). μ steht für das dabei entstehenden Dipolmoment, α entspricht der Proportionalitätskonstante, auch lineare Polarisierbarkeit genannt.^[6]

$$P = \mu = \alpha E \quad (2.1)$$

Die potentielle Energie des Elektrons, in Abhängigkeit von seiner Auslenkung d , kann in diesem idealen Fall als Parabelpotential beschrieben werden (Abb. 2). Allerdings stellt dieses Modell nur eine Näherung des realen Bindungszustandes dar, wie im Folgenden erläutert werden wird.

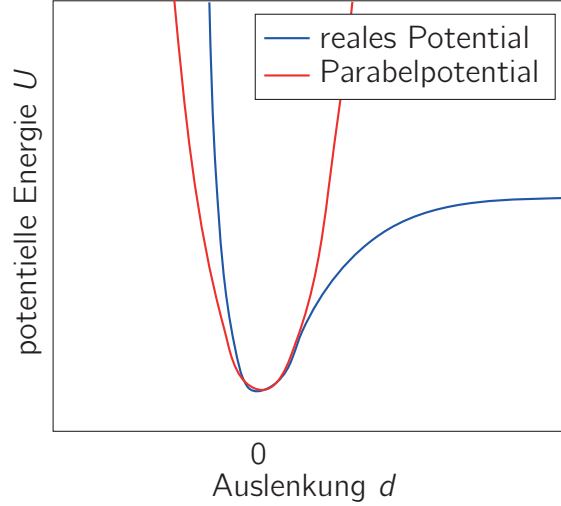


Abbildung 2: Vergleich des idealen Parabelpotentials mit einem typischen, realen Potential.

2.2 Grundlagen der nichtlinearen Optik (NLO)

Im Bereich geringer elektrischer Feldstärken können die meisten optischen Effekte anhand der Gesetze der linearen Optik erklärt werden. Kommt man allerdings zu höheren Feldstärken, wie sie seit der Entdeckung des Lasers 1961^[7,8] zur Verfügung stehen, reicht diese Betrachtung nicht länger aus. Es zeigte sich, dass die Energie des wechselwirkenden Elektrons hier besser durch eine Exponentialfunktion beschrieben wird. Der Unterschied zwischen diesen beiden Näherungen zeigt sich vor allem für große Auslenkungen (Abb. 2), die mit einer großen elektrischen Feldstärke gleichzusetzen sind. Die Polarisierung kann dann nicht länger durch Gleichung 2.1 beschrieben werden, sondern muss mit Hilfe in einer Taylorreihe ausgedrückt werden (Gl. 2.2). Die Terme höherer Ordnung beschreiben dabei die NLO-Effekte zweiter (β) und dritter (γ) Ordnung. Betrachtet man die makroskopische Polarisierung werden die Proportionalitätsfaktoren α (lineare Polarisierbarkeit), β (erste Hyperpolarisierbarkeit) und γ (zweite Hyperpolarisierbarkeit) durch die (nicht)linearen Suszeptibilitäten n -ter Ordnung χ^n ersetzt (Gl. 2.4, P_0 : statischer Dipol der Probe).^[4,6]

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (2.2)$$

$$\alpha \gg \beta, \gamma \quad (2.3)$$

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (2.4)$$

Während sich die lineare Polarisierbarkeit α für Festkörper in der Größenordnung von ≈ 1 bewegt, sind β ($\approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm/V}$) und γ ($\approx 1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{V}^2$) mehrere Größenordnungen kleiner (Gl. 2.3),^[6] sodass beträchtliche Feldstärken erforderlich sind, um messbare nicht-linear optische Effekte zu erzielen. Ansonsten geht die Polarisierung in die lineare (Gl. 2.1) über.

2.3 NLO-Effekte zweiter Ordnung

Alle NLO-Effekte zweiter Ordnung werden durch die nichtlineare Suszeptibilität χ^2 bzw. die erste Hyperpolarisierbarkeit β quantifiziert (Gl. 2.4 bzw. 2.2). Voraussetzung für einen solchen NLO-Effekt zweiter Ordnung ist, dass das Molekül bzw. die makroskopische Probe kein Inversionszentrum aufweist, also nicht zentrosymmetrisch ist. Um dies zu verstehen, muss zunächst die Abhängigkeit der Polarisierung von der elektrischen Feldstärke betrachtet werden. Sowohl im linearen, als auch im nichtlinear-symmetrischen Fall gilt für die Polarisierung in Abhängigkeit vom Vorzeichen des elektrischen Feldes die Beziehung 2.5.

$$P(+E) = -P(-E) \quad (2.5)$$

Setzt man diese nun in die Gleichung 2.2 ein, so ergibt sich

$$\beta E^2 = -(\beta(-E)^2). \quad (2.6)$$

Diese Bedingung ist nur erfüllt, wenn

$$\beta = 0 \quad (2.7)$$

gilt, so dass in zentrosymmetrischen Medien keine NLO-Effekte zweiter Ordnung beobachtet werden können.^[4]

In nichtzentrosymmetrischen Medien hingegen ergibt sich ein anderer Zusammenhang für die Polarisierung (Gl. 2.8 bzw. Abb. 3, ③).

$$P(+E) \neq P(-E) \quad (2.8)$$

Unter dem Aspekt, dass sich die Feldstärke E eines wechselwirkenden Lichtstrahls mit der Frequenz ω als eine reine Kosinuswelle

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad (2.9)$$

beschreiben lässt, ergibt sich für die Polarisierung, durch Einsetzen in Gleichung 2.2,

$$P = \alpha E_0 \cos(\omega t) + \beta E_0^2 \cos^2(\omega t) + \gamma E_0^3 \cos^3(\omega t) + \dots \quad (2.10)$$

beziehungsweise analog für eine makroskopische Probe (aus Gl. 2.4)

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) + \dots \quad (2.11)$$

Durch trigonometrische Umformung mit

$$\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \quad (2.12)$$

ergibt sich daraus dann

$$P = \left[P_0 + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \right] + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) + \dots \quad (2.13)$$

Gleichung 2.13 beschreibt die nichtharmonische Schwingung, eines Elektron bzw. der Polarisation P des Mediums, nachdem es in Wechselwirkung mit der elektrischen Feldstärke einer Lichtwelle trat. Diese lässt sich durch Fourier-Zerlegung in mehrere Anteile zerlegen (Gl. 2.14), einen statischen Anteil $P^{(0)}$, die Grundwelle $P^{(1)}(\omega)$ mit der ursprünglichen Frequenz ω und eine Schwingung $P^{(2)}(2\omega)$ mit der doppelten Frequenz (Abb. 3).^[6]

$$P = P^{(0)} + P^{(1)}(\omega) + P^{(2)}(2\omega) \quad (2.14)$$

Dieses sogenannte „Drei-Wellen-Mischen“, bei dem zwei Photonen der Frequenz ω zu einem Photon der Frequenz 2ω führen, nennt man auch *second harmonic generation* (SHG).

Allgemeiner betrachtet lassen sich NLO-Effekte zweiter Ordnung als Wechselwirkung diskreter Wellen der Frequenz ω_1 und ω_2 mit den Elektronen des NLO-Materials beschreiben. Dadurch wird die Beschreibung der Polarisation deutlich komplizierter als im bisher betrachteten Spezialfall der SHG. Mit

$$E = E_1 + E_2 = E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t) \quad (2.15)$$

statt wie bisher mit Gl.2.9 ergibt sich für den Term zweiter Ordnung der Gleichung 2.13 durch mathematische Umformungen, dass ein Anteil der entstehenden Polarisation als

$$P^{(2)} = \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_1 E_2 \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_1 E_2 \cos[(\omega_1 - \omega_2)t] \quad (2.16)$$

ausgedrückt werden kann.^[6,9] Mit diesem allgemeinen Zusammenhang (Gl. 2.16) lassen sich nun alle NLO-Effekte zweiter Ordnung beschreiben.

Treten zwei Strahlen unterschiedlicher Frequenz mit dem nicht-zentrosymmetrischen Material in Wechselwirkung, so tritt bei den Frequenzen $(\omega_1 + \omega_2)$ und $(\omega_1 - \omega_2)$ (siehe Term 1 bzw. 2 von Gl. 2.16) eine Polarisierung auf. Dabei wird Licht mit einer neuen Frequenz ω_3 erzeugt, welche sich als Summe oder Differenz von ω_1 und ω_2 ergibt. Man spricht in diesem Fall von *sum-frequency generation* (SFG), beziehungsweise *difference-frequency generation* (DFG, Abb. 4).

Sind die eingestrahlteten Frequenzen identisch, ergibt sich, sowohl aus Gleichung 2.11, als auch aus Gleichung 2.16, die Entstehung von Licht mit genau der doppelten Frequenz 2ω und man spricht von einem SHG-Effekt (Abb. 4).^[10]

2.4 Design von NLO-Chromophoren

Ausgeprägte NLO-Aktivität zweiter Ordnung wurde in der Vergangenheit insbesondere bei Substanzen beobachtet, die folgende Eigenschaften aufweisen:^[9]

- polarisierbare Substanzen

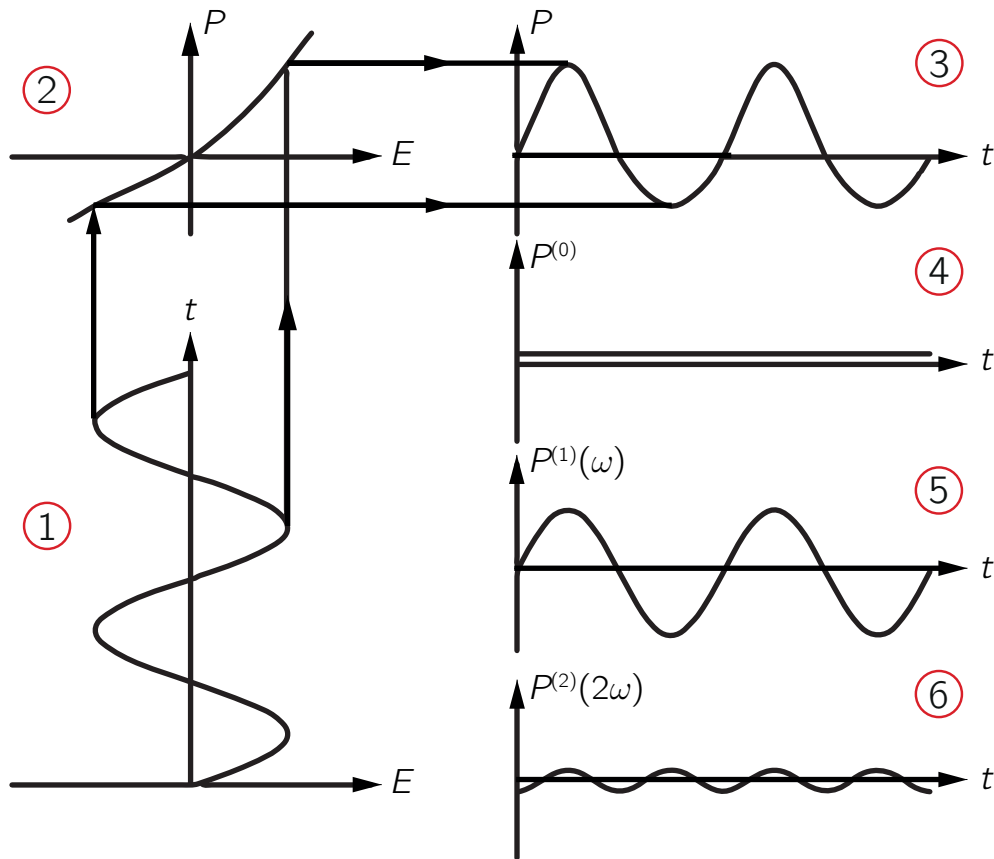


Abbildung 3: Darstellung der Entstehung des SHG-Effekts anhand einer Fourier-Zerlegung: Das elektrische Feld des Lichts ① tritt in Wechselwirkung mit der Polarisierung des NLO-Materials ②. Die sich daraus ergebende neue Polarisierung des Materials ③, lässt sich durch Fourier-Zerlegung in einen statischen Anteil $P^{(0)}$ ④, die Grundwelle $P^{(1)}(\omega)$ mit der ursprünglichen Frequenz ω ⑤ und eine Schwingung $P^{(2)}(2\omega)$ mit der doppelten Frequenz ⑥ zerlegen.

- asymmetrische Ladungsverteilung
- mobile, konjugierte π -Elektronen
- nicht zentrosymmetrische Packung im Kristall
- nicht zentrosymmetrische Moleküle (z. B. mit C_3 -Symmetrie)

Dies sind somit auch wichtige Kriterien zum Design neuer NLO-Chromophore. Die asymmetrische Ladungsverteilung, die eine starke Polarisierung erleichtert, wird dabei in den allermeisten Fällen durch ein Donator- π -Akzeptor-System gewährleistet.

Abhängig von der Symmetrie des jeweiligen Moleküls werden NLO-Chromophore heutzutage in drei Klassen unterteilt. Während die dipolaren Chromophore (D- π -A) die größte Klasse bilden, unterscheidet man noch die quadrupolaren (u. a. D- π -D, A- π -A, D- π -A- π -D,

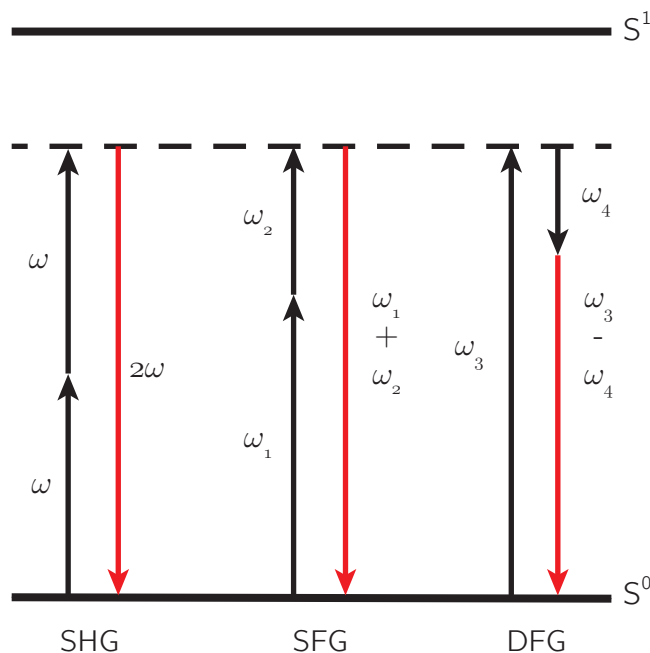


Abbildung 4: Jablonski-Diagramm der SHG, SFG und DFG. Die gestrichelte Linie stellt einen virtuellen Zustand dar, der sich aus Energieeigenzuständen des Moleküls, sowie einem oder mehreren Photonen des Strahlungsfeldes zusammensetzt. Bei S^1 bzw. S^0 handelt es sich um das Energieniveau des angeregten bzw. Grundzustands.^[10,11]

...) und die oktopolaren (D_3 oder T_d/D_{2d} -Symmetrie) Chromophore. Jedoch weisen nur die dipolaren und die oktopolaren Chromophore keine Zentrosymmetrie auf und können daher einen NLO-Effekt zweiter Ordnung zeigen.^[11]

2.4.1 Dipolare NLO-Chromophore

Charakteristisch für die dipolaren NLO-Chromophore ist, dass sie ein Dipolmoment besitzen, welches durch die Verknüpfung von Donator- bzw. Akzeptorfunktionen entsteht. Allerdings existiert nicht nur die Möglichkeit diese linear anzuordnen, wie im Falle des *p*-Nitroanilin **1** oder Dispers Rot 1 **2**, sondern auch Moleküle, bei denen Donator- und Akzeptorfunktionen eine Fläche aufspannen (häufig C_{2v} -symmetrisch) zählen zu den dipolaren NLO-Chromophoren. Die weitere Unterteilung in 1D- und 2D-dipolare NLO-Chromophore (Abb. 5) ergibt sich dabei allerdings weniger aus der räumlichen Anordnung der Donator- und Akzeptorfunktionen, sondern vielmehr aus den signifikanten Komponenten der ersten Hyperpolarisierbarkeit β .^[15,16]

Bei β (Gl. 2.10) handelt es sich um einen Tensor dritter Stufe.^[6] Für dipolare 1D-NLO-Chromophore kann dieser, z. B. anhand von Symmetrieregeln, fast ausschließlich auf eine Komponente β_{zzz} reduziert werden, die dann für die NLO-Eigenschaften des Moleküls maßgeblich ist. Sie verläuft entlang der Achse des Dipolmoments.^[6,17] Im Falle der 2D-NLO-Chromophore tragen auch Komponenten des Tensors bei, die nicht parallel zu dieser Achse verlaufen.^[16]

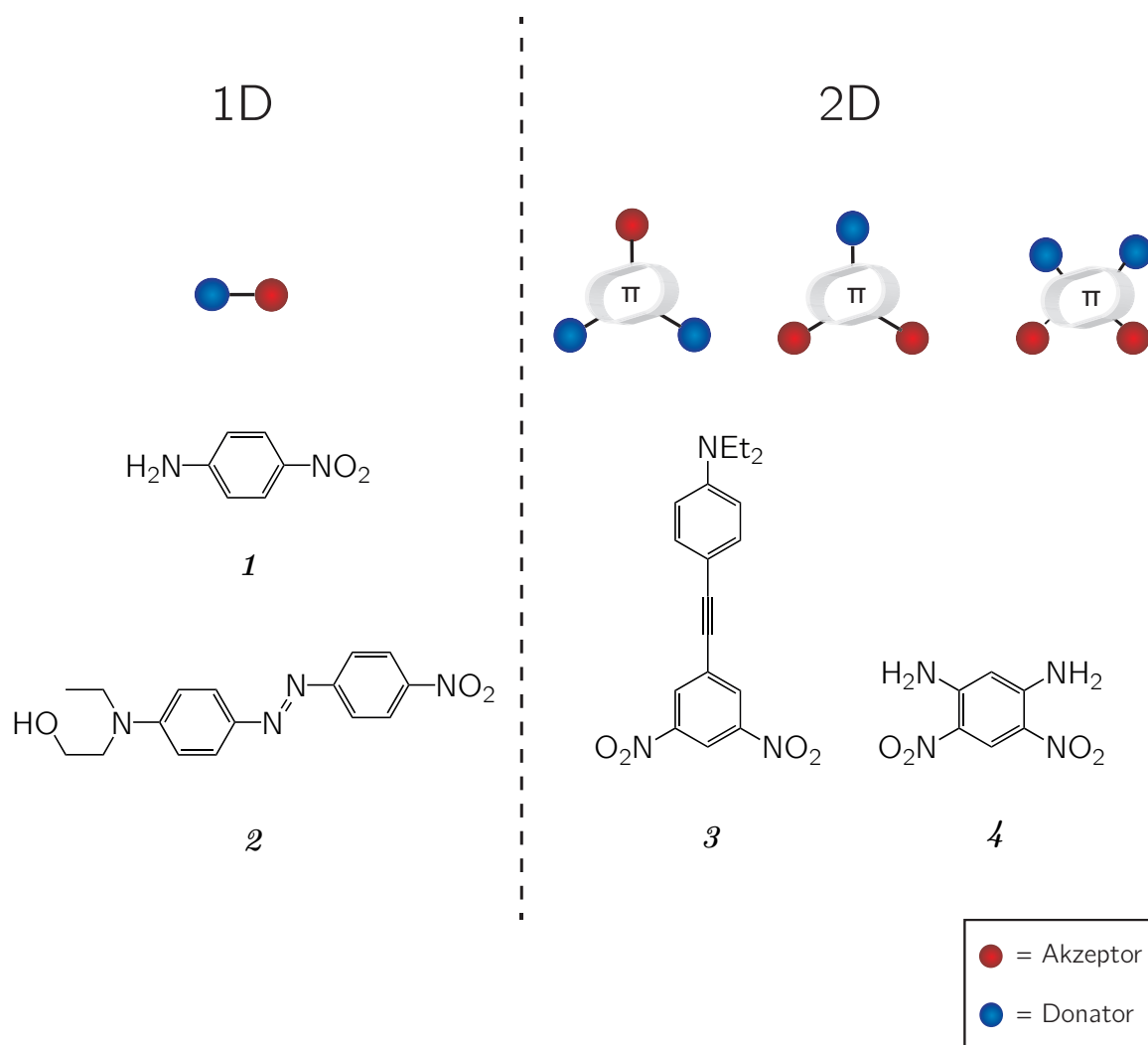


Abbildung 5: Dipolare 1D^[12,13]- und 2D^[14]-NLO-Chromophore.^[11]

Die Untersuchungen zur Hyperpolarisierbarkeit von dipolaren 1D-NLO-Chromophoren (Nitroanilinen) durch *Oudar* und *Chemla* 1976^[18] und das daraus resultierende Zwei-Niveau-Modell (Kap. 2.4.3), ermöglichen eine Abschätzung der Größe von β und ein entsprechend gezieltes molekulares Design.

2.4.2 Oktopolare NLO-Chromophore

Die oktopolaren NLO-Chromophore lassen sich, wie der Name schon sagt, alle auf die Grundform eines Würfels zurück führen, dessen Ecken jeweils mit Donator- bzw. Akzeptoreinheiten besetzt sind. Daraus leiten sich NLO-Chromophore mit D_3 , D_{3h} oder T_d/D_{2d} -Symmetrie ab, die unpolar sind (Abb. 6).

Je nach Symmetrie sind unterschiedlich viele Komponenten des β -Tensors signifikant. Um diese gewünschte Symmetrie jedoch zu erreichen, bedarf es der Wahl eines geeigneten zentralen Strukturmotivs. Eine zentrale Herausforderung liegt in der Notwendigkeit

das konjugierte System in mindestens zwei Raumrichtung auszudehnen, woraus sich die

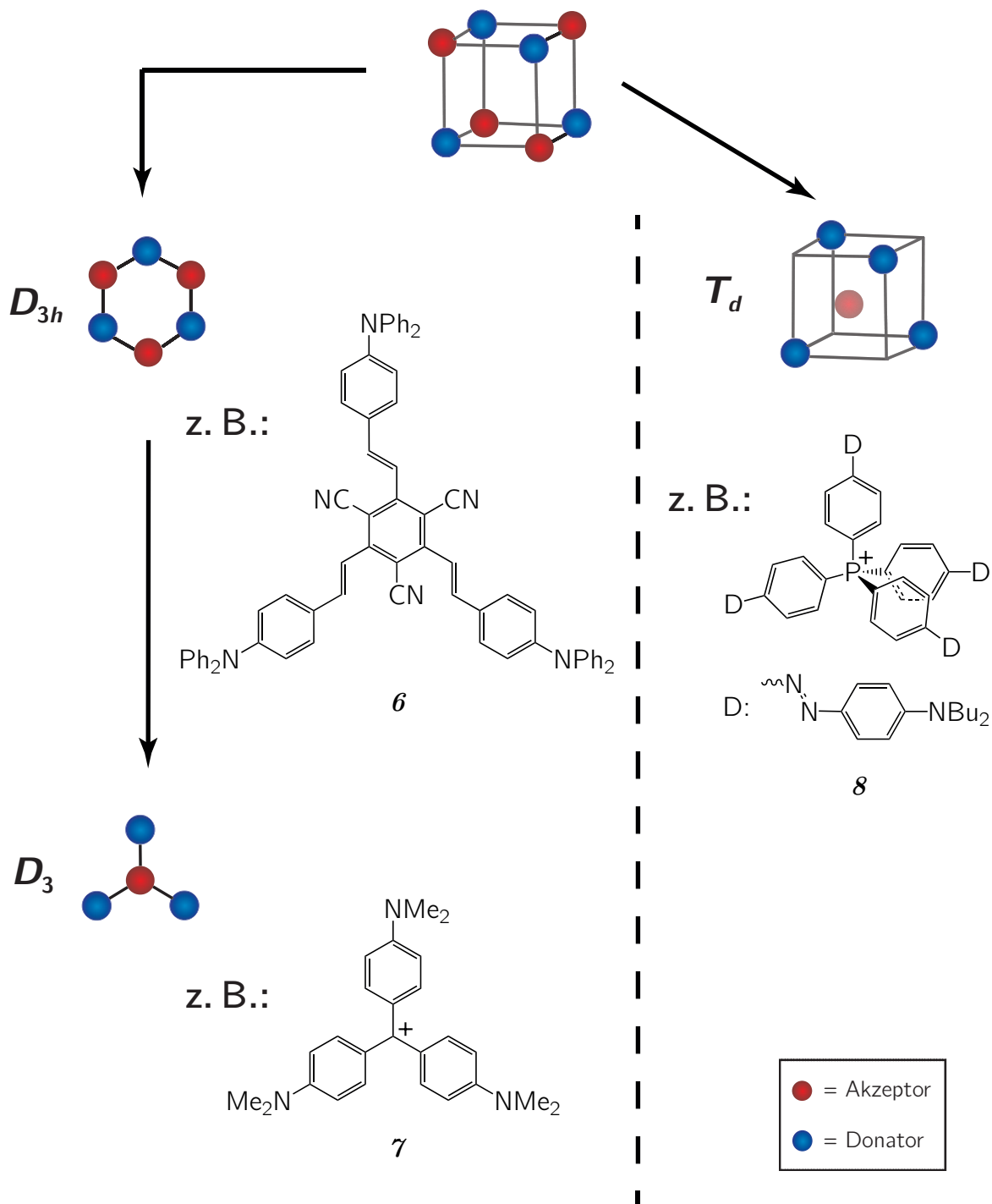


Abbildung 6: Oktopolare NLO-Chromophore mit D_{3h} ,^[14] D_3 ^[19] und T_d ^[20]-Symmetrie.

Problematik der Durchführung einer gleichzeitigen Reaktion mehrere Funktionalitäten an ein und demselben Molekül, möglicher sterischer Hinderungen und eventueller Löslichkeitsprobleme ergibt. Auch zeigen solche großen, starren π -Systeme häufig Fluoreszenz, was die exakte Bestimmung von β enorm erschwert.^[16]

Von Vorteil ist bei dieser Chromophorklasse die, im Vergleich zu ihren dipolaren Konkurrenten, bessere Transparenz und der Umstand, dass sie eher in einer azentrischen Raumgruppe kristallisieren als die dipolaren Chromophore. Diese Annahme wird von Zyss damit begründet, dass die dipolaren Chromophore im Kristall häufig eine antiparallele Ausrichtung annehmen, um das Nettodipolmoment zu verringern, was bei den unpolaren Verbindungen nicht auftreten sollte.^[15]

2.4.3 Das Zwei-Niveau-Modell

1976 gelang es Oudar und Chemla anhand von Untersuchungen der ersten Hyperpolarisierbarkeiten von Nitroanilinen, dass ebenfalls von ihnen entwickelte EIF-Modell^[21] abzulösen und das sogenannte Zwei-Niveau-Modell einzuführen. Im Gegensatz zum vorherigen Modell, war dieses in der Lage nicht nur für schwach (σ -)gekoppelte, sondern auch für push/pull- π -Chromophore mit entsprechenden CT-Übergängen gute Vorhersagen über die Größe von β zu treffen.

Die erste Hyperpolarisierbarkeit β setzt sich demnach aus der Summe zweier Beiträge zusammen:

$$\beta = \beta_{add} + \beta_{CT} \quad (2.17)$$

Der Term β_{add} wird dabei durch die Wechselwirkung der individuellen Substituenten des Moleküls mit dem konjugierten π -System interpretiert, während β_{CT} durch die Wechselwirkung der Donator- und Akzeptorfunktionen bestimmt wird.^[21] Der Beitrag von β_{add} kann, im Vergleich zu β_{CT} häufig vernachlässigt werden.^[22]

Unter der Annahme, dass die elektronischen Eigenschaften eines Moleküls durch seinen Grundzustand und einen energetisch tief liegenden ersten angeregten Zustand bestimmt werden, resultiert die Polarisierung beim Einwirken eines elektrischen Feldes $E(\omega)$ hauptsächlich aus dem entsprechenden Charge-Transfer-Übergang.^[4] Der Grundzustand ähnelt dabei näherungsweise der ungeladenen Resonanzform (ist aber dennoch polar) und der angeregte mehr der geladenen (Abb. 7, (a)).

Ausgehend von dieser Annahme lässt sich β_{CT} folgendermaßen beschreiben:

$$\beta_{CT} = \frac{3\Delta\mu_{ga}\mu_{ga}^2}{\Delta E_{ga}^2} \cdot \left(\frac{\lambda_{ga}^2}{(1 - \frac{4\lambda^2}{\lambda_{ga}^2})(\lambda_{ga}^2 - \lambda^2)} \right) \quad (2.18)$$

Die erste Hyperpolarisierbarkeit lässt sich hiernach korrelieren mit der Energie des CT-Übergangs ΔE , dem Übergangsdipolmoment μ_{ga} und der Differenz der Dipolmomente des Grund(g)- und des angeregten (a) Zustandes $\Delta\mu_{ga}$ (Abb. 7, (b))^[11]. Es lässt sich ableiten, dass der Wert für β_{CT} sehr groß wird, wenn die Wellenlänge des anregenden Lichts λ bzw. die durch SHG generierte Strahlung mit $\lambda/2$ annähernd die Größe der Wellenlänge des CT-Übergangs λ_{ga} annimmt. Man spricht in diesem Fall von einer Resonanzverstärkung,

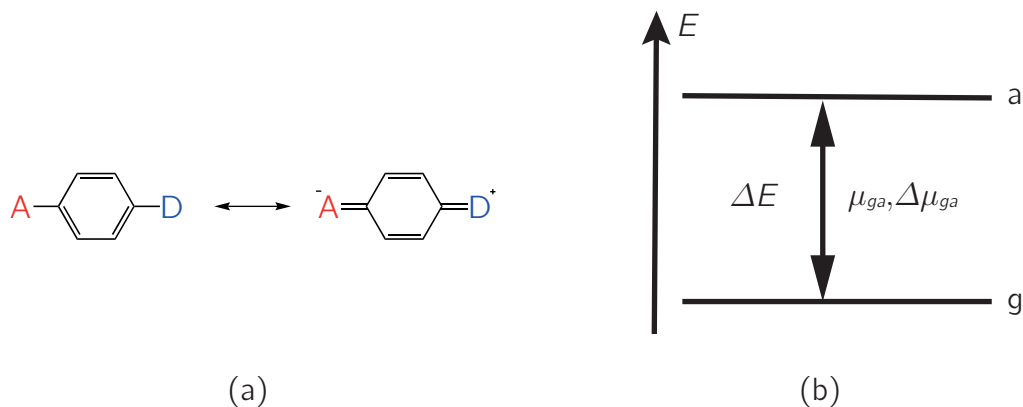


Abbildung 7: (a) Resonanzformen eines D- π -A-Systems.^[23] (b) Charakteristische Parameter eines 1D-NLO-Chromophors.^[16]

welche die Vergleichbarkeit der bestimmten Werte für β herabsetzt. Um diese zu gewährleisten wird daher aus den experimentell bestimmten Werten für β_{CT} , sowie λ_{ga} und λ , die sogenannte statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 berechnet.^[24] Diese ist ebenfalls proportional zu ΔE , μ_{ga} und $\Delta\mu_{ga}$ (Gl. 2.19). Im Folgenden wird nur noch von β im Allgemeinen gesprochen, es ist jedoch zu beachten, dass bei der Angabe von absoluten Werten in jedem Fall zu benennen ist, ob es sich dabei um β_{CT} oder das bereits korrigierte β_0 handelt (siehe auch Kap. 3.1).

$$\beta_0 \propto \frac{\Delta\mu_{ga}\mu_{ga}^2}{\Delta E_{ga}^2} \quad (2.19)$$

Anhand der formulierten Näherung (Gl. 2.19) lassen sich außerdem gute Vorhersagen zur NLO-Aktivität von organischen 1D-NLO-Chromophoren treffen, da hier die Annahme berechtigt ist, dass die Größe von β hauptsächlich durch den HOMO-LUMO-Übergang ($S_0 - S_1$) bestimmt wird. So konnte z. B. anhand von Retinal-Derivaten^[25] gezeigt werden, dass die theoretischen Werte gut mit den experimentell bestimmten übereinstimmen. Für kompliziertere Wechselwirkungen mehrerer Donator- und Akzeptorfunktionen oder auch im Falle von Organometallverbindungen müssen für eine verlässliche Vorhersage auch andere Übergänge berücksichtigt werden, was den Einsatz des sogenannten Drei-Niveau-Modells bzw. quantenmechanischer Rechnungen erfordert.^[26] Hinzu kommt, dass auch die starke Abhängigkeit der NLO-Aktivität vom umgebenden Medium (Kapitel 2.4.4.5) im Zwei-Niveau-Modell nicht berücksichtigt wird. Die Angabe von β_0 -Werten, die anhand des Zwei-Niveau-Modells korrigiert wurden, wird daher häufig in Frage gestellt.^[27] Allgemeine Ansatzpunkte zur Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β solcher Verbindungen liefert Gl. 2.19 aber trotzdem.^[16]

2.4.4 Einflussfaktoren auf die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit

Alle der im Folgenden angestellten Betrachtungen gelten streng genommen nur für die Beurteilung von dipolaren, eindimensionalen NLO-Chromophoren. Viele Trends lassen sich jedoch qualitativ auf NLO-Chromophore im Allgemeinen übertragen.

2.4.4.1 ΔE , μ_{ga} und $\Delta\mu_{\text{ga}}$

Aus dem bereits besprochenen Zwei-Niveau-Modell ergeben sich die oben genannten Einflussfaktoren auf die Größe von β .^[16]

- μ_{ga} : Das Übergangsdipolmoment μ_{ga} geht quadratisch in Gleichung 2.19 ein und stellt ein Maß für die Intensität des Übergangs dar. Daraus ergibt sich, dass Chromophore mit einem großen Extinktionskoeffizienten des CT-Übergangs eine große erste Hyperpolarisierbarkeit aufweisen sollten.
- $\Delta\mu_{\text{ga}}$: Die Differenz der Dipolmomente des Grund- und des angeregten Zustandes $\Delta\mu_{\text{ga}}$ sollte ebenfalls möglichst groß sein. Da sich das Dipolmoment jeweils als Produkt aus Ladung und Länge ergibt, sollte somit eine Kombination aus möglichst starken Donator- und Akzeptorfunktionen, verbunden durch ein langes π -System, zu einem großen Effekt führen. Es zeigte sich jedoch, dass diese Vorhersage nur bedingt zutrifft (Abb. 9).
- ΔE : Da die Energie des CT-Übergangs ΔE laut Gl. 2.19 umgekehrt quadratisch proportional zur Größe von β ist, ergibt sich, dass eine möglichst kleine HOMO-LUMO-Lücke, verbunden mit einer kleinen Übergangsenergie, eine große erste Hyperpolarisierbarkeit β ergibt. Beobachtbar wird dieser Einflussfaktor anhand eines, gegenüber anderen verwandten NLO-Chromophoren, entsprechend bathochrom verschobenen Absorptionsspektrums.

2.4.4.2 Konjugationslänge

Wie oben erwähnt, ergibt sich bereits anhand des Einflusses von $\Delta\mu_{\text{ga}}$ auf die Größe von β , dass die Größe des nichtlinear optischen Effekts mit steigender Konjugationslänge L zunehmen sollte. Der logarithmische Zusammenhang, der diesen Sachverhalt beschreibt, beinhaltet neben einer Konstante κ den exponentiellen Faktor η (Gl. 2.20).

$$\beta = \kappa L^\eta \quad (2.20)$$

Der Wert von η ist individuell für jeden NLO-Chromophor, für eine Reihe von Donator-Akzeptor-disubstituierten Phenylpolyenen ergaben sich z.B. theoretische bzw. experimentelle Werte von $\eta = 1.7 - 3.2$.^[28]

Nachdem diese lange nur theoretisch beschrieben worden war,^[29] konnte die Existenz einer Sättigungskonjugationslänge, bei der die NLO-Aktivität trotz zunehmender Konjugationslänge nicht mehr weiter steigt, inzwischen z. B. anhand von dipolaren Alkinylruthenium-Komplexen experimentell belegt werden.^[30] Vorhersagen bei welcher Anzahl konjugierter Bindungen eine Sättigung eintritt sind allerdings kaum möglich.^[31]

2.4.4.3 Konjugationseffizienz

Die Konjugationseffizienz stellt ein Maß für die Effizienz dar, mit der das konjugierte System eine Wechselwirkung von Donator- und Akzeptorfunktion ermöglicht und sich da-

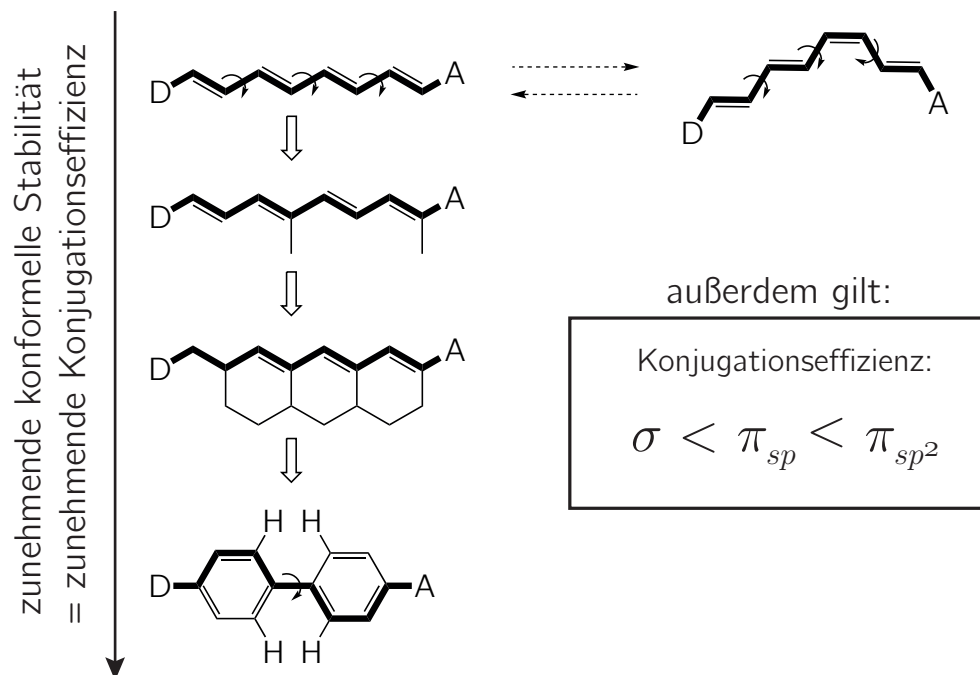


Abbildung 8: Hybridisierung und konformelle Stabilität als Einflussfaktoren der Konjugationseffizienz.^[16]

durch ebenfalls auf den Betrag von β auswirkt. Auch hier haben sich in Jahrzehnten der Forschung einige allgemeine Einflussfaktoren herausgestellt:^[16]

- Im Gegensatz zu D-A-Systemen mit σ -Bindungen, ermöglichen D- π -A-Systeme, durch die hohe anisotrope Polarisierbarkeit der π -Elektronen einen deutlich größeren NLO-Effekt zweiter Ordnung.
- Es ist bekannt, dass die Fähigkeit, lange ungesättigte Ketten zu bilden, die stabil sind und über eine hohe Konjugationseffizienz verfügen, beim Kohlenstoffatom am stärksten ausgeprägt ist. Dadurch wird die Darstellung von Molekülen mit CT-Übergängen über eine große Distanz erst möglich und dementsprechend wächst $\Delta\mu_{ga}/\mu_{ga}$ (siehe 2.4.4.1).
- Die π -Brücke kann aus sp^2 - oder sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen, sowie ali- und heterozyklischen Aromaten aufgebaut sein. sp^2 -C-C-Bindungen zeigen dabei die größte Konjugationseffizienz, sind aber häufig zu flexibel, so dass es innerhalb des Materials zu konformellen Inhomogenitäten durch Isomerisierungen und ähnlichem kommt. Um die Stabilität zu erhöhen können Alkylsubstituenten eingeführt werden bzw. ein Einbau in Ringstrukturen, bis hin zum Aromaten, erfolgen (Abb. 8). Daraus ergeben sich allerdings eventuelle Nachteile durch unerwünschte Fluoreszenz-Effekte, sowie eine Abschwächung der

π -Konjugationseffizienz im Aromaten.

sp-C-C-Bindungen weisen häufig eine größere konformelle Stabilität auf, können aber bei großen Konjugationslängen nicht mehr mit den sp²-hybridisierten Strukturen konkurrieren, da ein sp-hybridisiertes Kohlenstoffatom, aufgrund seiner größeren Elektronegativität, eine geringere Konjugationseffizienz bedingt.^[16]

2.4.4.4 Donator-/Akzeptorstärke

Es ist in diesem Zusammenhang wichtig zu verstehen, dass die Größe von β durch das konjugierte System als ganzes, bestimmt wird. Die Donator- und Akzeptorfunktionen sind daher nicht als Substituenten, sondern als Teil des π -Systems zu sehen.^[16]

- Es stellte sich heraus, dass nicht zwangsläufig die Kombination des stärksten Akzeptors mit dem stärksten Donator den größten NLO-Effekt gibt. Vielmehr konnten z. B. theoretische Betrachtungen von Marder *et al.* zeigen,^[22] dass jeder der oben besprochenen Einflussfaktoren aus dem Zwei-Niveau-Modell (ΔE , μ_{ga} und $\Delta\mu_{ga}$) ein charakteristisches Maximum für eine bestimmte Donator/Akzeptor-Kombination zeigt (Abb. 9).
- Untersuchungen von Risser *et al.* ergaben, dass für eine gegebene Konjugationslänge β sein Maximum erreicht, wenn die Orbitalenergien der isolierten Akzeptor- und Donatoreinheit ähnlich dem energetischen Mittelpunkt der Energie des HOMO und LUMO des entsprechenden D- π -A-Moleküls sind. Auch vergrößert eine asymmetrische π -Brücke den Betrag von β .^[32]
- Einen Anhaltspunkt für die Bestimmung der für einen hohen β -Wert optimalen Donator-/Akzeptorstärke liefert die Bindungslängenalternanz (BLA), welche die Differenz der durchschnittlichen Längen der Einfach- und Doppelbindungen in einem konjugierten linearen System beschreibt. Abhängig von der, durch die Donator-/Akzeptorstärke bestimmten, dominierenden Resonanzform des Systems, kann die Bindungslängenalternanz positive oder negative Werte annehmen. Bourhill *et al.* konnten auch diesen Wert mit der Größe von ΔE , μ_{ga} und $\Delta\mu_{ga}$ korrelieren.^[33]

2.4.4.5 Lösungsmittel

Für den Bereich der linearen Optik ist der Effekt der Solvatochromie, also der Beeinflussung der Lage des Absorptionsmaximums einer Substanz durch die Wahl des Lösungsmittels detailliert erforscht und beschrieben. Anhand dieses Effektes lassen sich aber auch Rückschlüsse auf die Größe von ΔE und die entsprechend geeignete D-A-Kombination eines NLO-Chromophors ziehen.

- Marder *et al.* beschrieben, dass sich mit steigender Polarität des Lösungsmittels die Struktur des Chromophors vom Grenzfall der neutralen Resonanzform zum Grenzfall der zwitterionischen Form (beides siehe Abb. 7 (a)) verändert, dies ist verfolgbare anhand der Bindungslängenalternanz beziehungsweise eines entsprechenden solvatochromen Effekts.^[34,35]

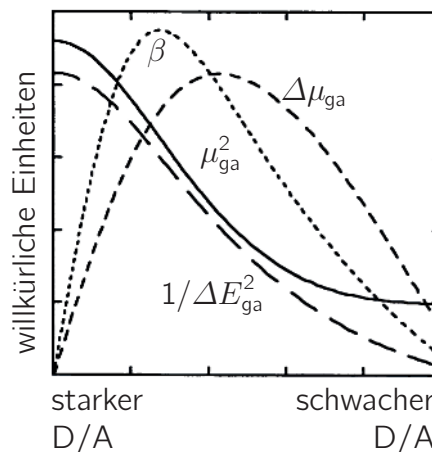


Abbildung 9: Abhängigkeit der Parameter β , $1/\Delta E_{ga}^2$, μ_{ga}^2 und $\Delta\mu_{ga}$ von der Donator- bzw. Akzeptorstärke der Substituenten.^[22]

- Vorhersagen der Lösungsmittelabhängigkeit von β , die auf dem Zwei-Niveau-Modell beruhen (wie z. B. anhand der BLA), stehen häufig in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Trends, können aber im Einzelfall auch komplett gegenläufig sein und auf die Notwendigkeit anderer theoretischer Modelle hindeuten.^[36]

Allgemein lässt sich festhalten, dass das umgebende Medium einen großen Einfluss auf die Geometrie und die Ladungstrennung eines Chromophors und damit auf seine erste Hyperpolarisierbarkeit hat. Ein allgemein gültiges Modell der Vorhersage existiert nicht.^[16]

Die Lösungsmittelabhängigkeit von β lässt sich gut anhand des Beispiels von *p*-Nitroanilin zeigen:^[37]

$$\beta(\text{MeOH}) = 2\beta(1,4\text{-Dioxan}) \quad (2.21)$$

2.4.5 Magnetization-induced second harmonic generation

Nicht nur die chemische Struktur des Chromophors und das umgebende Medium können die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit beeinflussen, sondern auch die Magnetisierung der Probe.

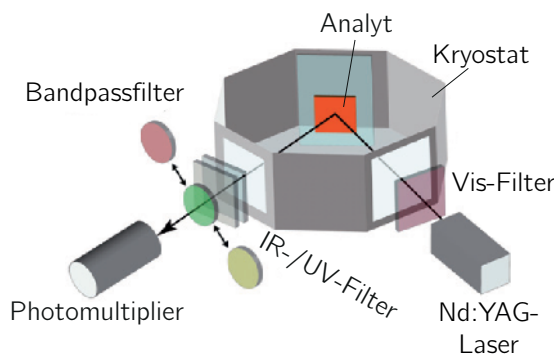
Im Zuge der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften dünner Filme und Oberflächen, aber auch von Nanocompositen und Bulk-Materialien hat sich dabei die magnetisierungsinduzierte Erzeugung der zweiten Harmonischen (MSHG) als geeignete Methodik etabliert.^[38–40] Diese beruht darauf, dass sich das SHG-Signal eines Materials beim Anlegen eines externen Magnetfelds oder auch durch eine eintretende intrinsische Magnetisierung signifikant ändert.

Begründet wird das dadurch, dass einige Terme des β -Tensors im Falle einer internen/externen Magnetisierung nicht länger verschwinden, sondern zur ersten Hyperpolarisierbarkeit beitragen.^[41] Die nichtlineare Polarisierung zweiter Ordnung $P(2\omega)$ lässt sich dann folgendermaßen ausdrücken:

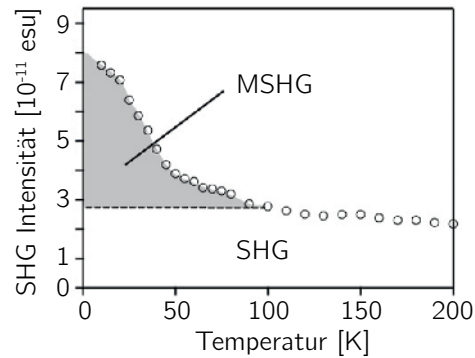
$$P(2\omega) \propto (\chi_0^{(2)} \pm \chi_{mag}^{(2)}) E^2(\omega) \quad (2.22)$$

Während der erste Term $\chi_0^{(2)}$ den von der Magnetisierung unabhängigen Beitrag der Suszeptibilität angibt (vgl. Gl. 2.4), beschreibt der zweite $\chi_{mag}^{(2)}$ den magnetisierungsabhängigen Beitrag. Je nach Richtung des magnetischen Feldes ($\pm$ in Gl. 2.22) kann aus ihm eine Verstärkung oder eine Verringerung der Intensität der zweiten Harmonischen resultieren.^[38,42]

Die Wechselwirkung der Polarisierung mit einem externen und/oder internen magnetischen Feld vermag jedoch nicht die Symmetriebedingungen für einen SHG-Effekt (= keine Zentrosymmetrie) zu verändern, sondern ermöglicht lediglich einen zusätzlichen Beitrag, den des MSHG.^[39] Dies macht sich zum Beispiel die oberflächensensitive SHG zunutze. Da nur die ersten zwei bis drei Atomschichten eines symmetrisch aufgebauten Bulkmaterials nicht-zentrosymmetrisch sind, sind es auch nur diese wenigen Schichten an der Oberfläche des Materials, die für das erhaltene Signal von Bedeutung sind.^[38,41]



(a) Experimenteller Aufbau



(b) Temperaturabhängigkeit der Intensität des SHG-Effekts

Abbildung 10: Beispielhaftes MSHG-Experiment nach Tsunobuchi *et al.* anhand eines Mn(II)-Nb(IV)-Ferrimagneten (ohne zusätzliche Verstärkung durch ein äußeres Magnetfeld).^[43]

Durch den magnetisierungsabhängigen Beitrag ist die erste Hyperpolarisierbarkeit auch temperaturabhängig. Untersuchungen an einem dreidimensionalen Mn(II)-Nb(IV)-Ferrimagneten (= Bulk-Material) konnten zeigen, dass die Größe des SHG-Effektes mit sinkender Temperatur, zunächst aufgrund des eintretenden Superparamagnetismus, steigt. Unterhalb der Curie-Temperatur, tritt eine spontane Magnetisierung des Materials ein, wodurch weitere Tensorelemente von β zum Tragen kommen und ein starker Anstieg der SHG-Intensität resultiert (Abb. 10).^[43]

Anhand von MSHG-Effekten ist es also möglich, durch Anlegen eines externen Magnetfeldes nicht nur die Oberfläche von zentrosymmetrischen Bulk-Materialien zu untersuchen, sondern auch die SHG-Intensität eines nicht-zentrosymmetrischen, magnetischen Materials deutlich zu steigern. Dies geschieht aufgrund des Beitrags der magnetischen Ordnung zur Suszeptibilität (Gl. 2.22), besonders ausgeprägt im Bereich tiefer Temperaturen.^[43–45]

2.5 Experimentelle

Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β

Zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β eines erfolgreich synthetisierten, potentiellen NLO-Chromophors wurden im Laufe der Jahrzehnte verschiedene Techniken entwickelt.

Die älteste Methode ist die Kurtz-Pulver-Methode,^[46] die die Bestimmung der Größe von β im Feststoff ermöglicht. Allerdings handelt es sich dabei um eine halbquantitative Methode, die aufgrund des großen Einflusses der Probenpräparation keine Korrelation der bestimmten Größe von β mit der Molekülstruktur zulässt.

Zur quantitativen Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit in Lösung wurden verschiedene Verfahren entwickelt. Dazu gehören z. B. die *Electric-field-induced second-harmonic generation* (EFISHG)^[47] und das *Hyper-Rayleigh-Scattering* (HRS).^[48]

Um allerdings aus einem EFISHG-Experiment die Größe von β zu erhalten müssen andere Faktoren, wie das Dipolmoment oder auch die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ bereits bekannt sein. Dies ist für eine Bestimmung mit Hilfe von HRS nicht nötig. Ein weiterer Vorteil der HRS-Methode ist, dass sie in der Lage ist, die NLO-Aktivität sowohl von Salzen als auch von unpolaren Verbindungen zu bestimmen.

Die Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit der in der vorliegenden Arbeit dargestellten potentiellen NLO-Chromophore erfolgte daher ausschließlich mit Hilfe von HRS-Messungen. Im Folgenden wird diese Technik näher beleuchtet.

2.5.1 Hyper-Rayleigh-Streuung zur Bestimmung von β

2.5.1.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau (Abb. 11) besteht aus einem Laser, in diesem Fall einem Titan:Saphir-Laser, der durch einen Argon-Laser optisch gepumpt wird. Mit Hilfe einer $\lambda/2$ -Platte wird die Ausgangsintensität der Strahlung kontinuierlich variiert. Ein Beam Sampler (B) teilt einen kleinen Teil des Hauptstrahls ab und leitet ihn auf eine Photodiode (PD), welche dazu dient die Stabilität und Intensität der Ausgangsstrahlung zu detektieren ($I(\omega)$).

Der restliche Lichtstrahl wird auf eine Zelle mit der zu untersuchenden Lösung (L) fokussiert und das in der Probenküvette senkrecht zur Einstrahlung austretende Streulicht dann gesammelt. Durch den Durchtritt durch einen Interferenzfilter (IF) wird dann die gewünschte (halbierte) Wellenlänge abgetrennt und mit Hilfe eines Photomultipliers (PMT) verstärkt. Der Photomultiplier wandelt das Lichtsignal dabei in ein elektronisches Signal um, welches dann über einen Lock-In Amplifier (LIA) auf den Computer übertragen wird (PC).

Durch den Lock-In Amplifier, der gleichzeitig auch ein Referenzsignal des Lasers empfängt, erfolgt eine phasensensitive Detektion, so dass Hintergrundstrahlung vollständig eliminiert werden. Auch die hohe Pulsfrequenz und der daraus resultierende quasi-kontinuierliche Photonenstrom verbessern das Signal-Rausch-Verhältnis der Methode.^[9,50,51]

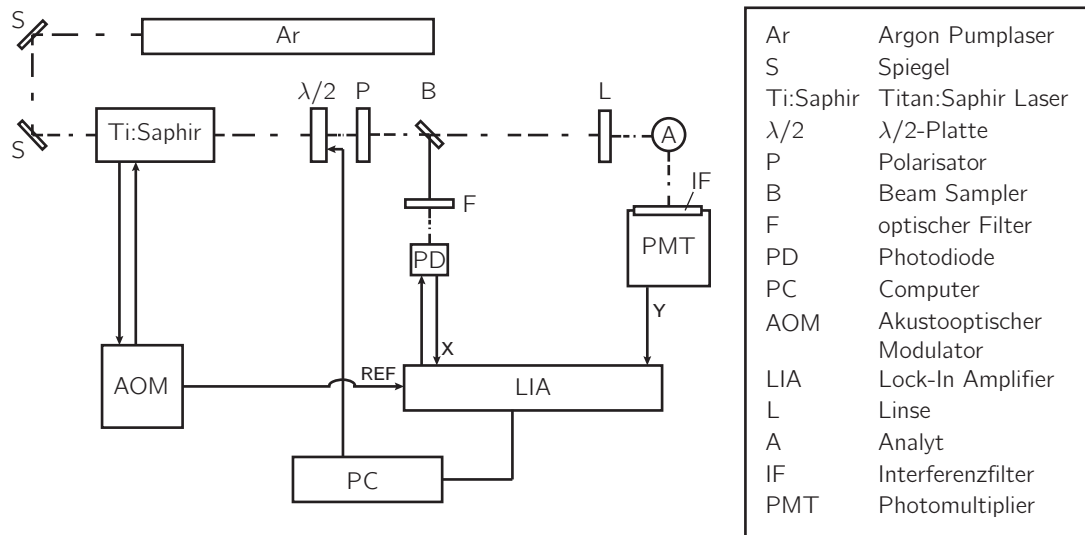


Abbildung 11: Experimenteller Aufbau einer HRS-Messung am Beispiel des Femtosekunden-Experiments.^[49]

In dem Fall, dass statt des Titan:Saphir-Lasers ein Nd:YAG-Laser eingesetzt wird spricht man von einem Nanosekundenexperiment. Durch die deutlich geringere Pulsfrequenz ist hier eine deutlich aufwendigere Detektion unter Einsatz eines Boxcar-Averagers (gated integrator) notwendig. Mit diesem muss, unter Einsatz eines Oszilloskops, sichergestellt werden, dass die Messung der Intensität der Fundamental- und der Streustrahlung mit der Frequenz des anregenden Laserpulses synchronisiert ist. Trotz dieser, im Vergleich zum Femtosekunden-Experiment kostspieligen und aufwendigen Detektionseinheit, bleibt das Signal-Rausch-Verhältnis oft hinter dem des Femtosekundenexperiments zurück.^[50,51]

2.5.1.2 Prinzipien

Bei der Wechselwirkung von Strahlung mit einer Materie kann es zu deren Streuung kommen. Dabei unterscheidet man die lineare Streuung, auch Rayleigh-Streuung genannt, und die nichtlineare Streuung, auch Hyper-Rayleigh-Streuung genannt.

Die Intensität der Rayleigh-Streuung ist u.a. abhängig von der linearen Polarisiertbarkeit α des Materials, die Wellenlänge bleibt bei diesem Vorgang unverändert.^[5]

Die Hyper-Rayleigh-Streuung hingegen tritt nur auf, wenn die Materie, mit der die Wechselwirkung eintritt, nicht-zentrosymmetrisch ist. Dies kann sowohl durch ein azen-trisches Molekül, als auch durch eine zeitliche bzw. räumliche Fluktuation, die zu einem zeitweise nicht-zentrosymmetrischen Zustand der Lösung führt, hervorgerufen werden. Hyper-Rayleigh-Streuung wird bei der Wellenlänge der zweiten Harmonischen, also der halben Wellenlänge der ursprünglichen Strahlung, detektiert und seine Intensität $I(2\omega)$ ist quadratisch-proportional zur Intensität des Ausgangslichtstrahls $I(\omega)$ (Gl. 2.23).^[5]

$$I(2\omega) = QK \cdot I(\omega)^2 \quad (2.23)$$

Der in Gl. 2.23 angeführte quadratische Koeffizient QK ist gleichzeitig proportional zur Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit der Substanz (β_{Analyt}), aber auch die erste Hyperpolarisierbarkeit des Lösungsmittels (β_{LM}), die jeweilige Teilchenanzahl N und ein Proportionalitätsfaktor G fließen in die Relation ein (2.24).

$$QK = I(2\omega)/I(\omega)^2 = G(N_{\text{LM}}\beta_{\text{LM}}^2 + N_{\text{Analyt}}\beta_{\text{Analyt}}^2) \quad (2.24)$$

Der Beitrag des Lösungsmittels N_{LM} bzw. β_{LM} wird daran deutlich, dass im Falle eines nicht-zentrosymmetrischen Lösungsmittels, auch bei einer Analytkonzentration von Null, noch immer ein NLO-Effekt zu detektieren ist. Kennt man nun die Kenngrößen des Lösungsmittels, kann anhand der Steigung m und des Achsenabschnitts b der Auftragung von $I(2\omega)/I(\omega)^2$ gegen die Analytkonzentration die erste Hyperpolarisierbarkeit β_{Analyt} bestimmt werden. Dies ist in Abbildung 12 verdeutlicht.

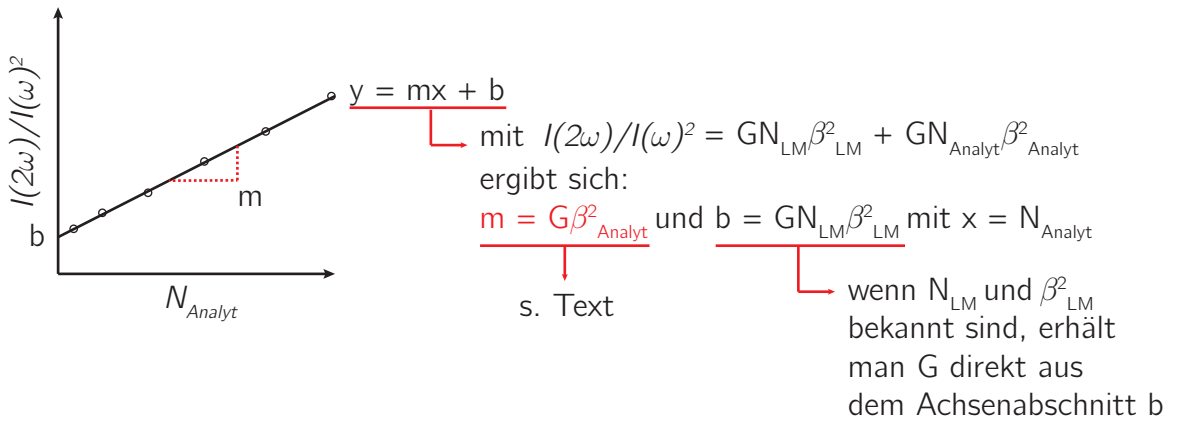


Abbildung 12: Bestimmung von β_{Analyt} anhand eines HRS-Experiments.

2.5.1.3 Referenzmethoden

Um die tatsächliche Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit β des Analyten nun aus der Steigung m zu bestimmen, muss dieser wie bereits erwähnt, im Falle eines nicht-zentrosymmetrischen Lösungsmittels noch um dessen möglichen Beitrag bereinigt werden.

Man nutzt also die bekannte Größe von β_{LM} um β_{Analyt} zu bestimmen. In diesem Fall spricht man von der internen Referenzmethode.^[48] Der Proportionalitätsfaktor G, welcher hauptsächlich ein Gerätefaktor ist, muss dazu natürlich ebenfalls bestimmt werden. Wurden beide Hyperpolarisierbarkeiten mit dem selben Versuchsaufbau in kurzem, zeitlichen Abstand bestimmt, bedient man sich der Näherung, dass beide β -Werte gleichermaßen durch G beeinflusst sind und dessen exakte Größe daher nicht bekannt sein muss. Darüber hinaus geht man davon aus, dass die Konzentration an N_{LM} aufgrund der hohen Verdünnung des Analyten konstant ist.

Bräuchle und Mitarbeiter schlugen vor, die Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung $I(2\omega)_{\text{Analyt}}$ direkt mit der Intensität von $I(2\omega)_{\text{LM}}$ zu normalisieren und erzielten da-

mit vor allem bei auftretenden Problemen, wie z. B. einem starkem Signalrauschen, gute Ergebnisse. Diese Methode ist als normalisierte interne Referenzmethode bekannt.^[52]

Gebräuchlicher und auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde die externe Referenzmethode. Wird ein zentrosymmetrisches Lösungsmittel verwendet ist sie sogar unverzichtbar, da nun eine interne Referenzierung nicht mehr möglich ist.^[53,54]

Bei dieser Methode erfolgt die Referenzierung, wie der Name schon sagt, anhand einer zusätzlichen Verbindung, nämlich einem NLO-Chromophor mit bekannter Größe von β (β_{Referenz}). Beide Substanzen werden in einem HRS-Experiment vermessen und sowohl für die Referenz- als auch für die Analytsubstanz werden nun die Steigungen der Auftragung von $I(2\omega)/I(\omega)^2$ gegen die jeweilige Konzentration ermittelt.

Wiederum wird der Gerätefaktor für beide Messungen als konstant angenommen und man erhält die gesuchte Größe β_{Analyt} durch:^[54]

$$\beta_{\text{Analyt}}^2 = \frac{m_{\text{Analyt}}}{m_{\text{Referenz}}} \beta_{\text{Referenz}}^2 \quad (2.25)$$

Ist es nicht möglich Analyt und Referenzsubstanz im selben Lösungsmittel zu vermessen, muss dieses durch lokale Feldkorrekturfaktoren (häufig in Form der Lorentz-Korrekturfaktoren^[21]) berücksichtigt werden.^[5]

2.5.1.4 Problem der Zwei- bzw. Dreiphotonenabsorptions-induzierten Fluoreszenz

Trotz erfolgter Korrektur der Messwerte und der Bereinigung des Lösungsmittelanteils kann es sein, dass die mit HRS bestimmten Werte für β noch immer größer ausfallen, als sie in der Realität sind. Häufige Erklärung hierfür ist eine parallel zur SHG ablaufender Multiphotonenabsorptions-induzierter Fluoreszenzvorgang (MPAF).

In Kapitel 2.4.4 wurde bereits erwähnt, dass die erste Hyperpolarisierbarkeit steigt, wenn die Energiedifferenz zwischen dem Grund- und angeregten Zustand abnimmt. Je dichter die Energie des virtuellen Zustand $E_{2\omega}$ der Energie des CT-Übergangs E_{CT} kommt, umso wahrscheinlicher wird allerdings auch, dass es parallel zum SHG-Vorgang zu einem Multiphotonenabsorptions-induzierten Fluoreszenzvorgang, wie dem TPAF, kommen kann (Abb. 13).

Unterscheidbar sind die beiden Vorgänge durch ihre zeitlichen Charakteristika. Der im Zuge von SHG populierte, virtuelle Zustand $E_{2\omega}$ besitzt nämlich eine unendlich kurze

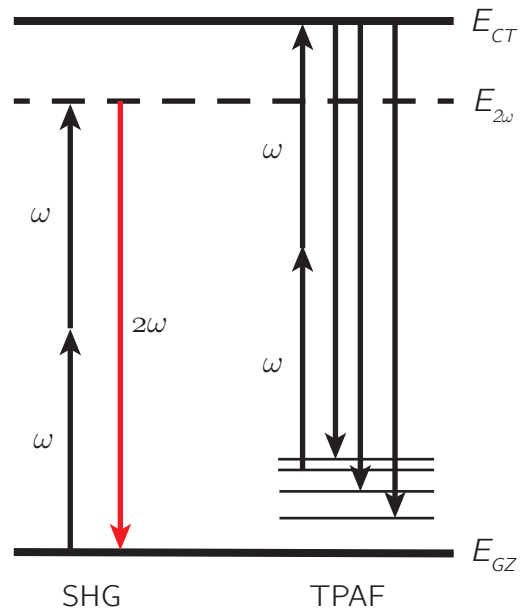


Abbildung 13: Schematische Darstellung der *second harmonic generation* (SHG) und Zweiphotonenabsorptions-induzierter Fluoreszenz (TPAF).

Lebensdauer. Daher ist die Entstehung der auf diesem Wege frequenzverdoppelten Strahlung ein zeitlich sehr kurzlebiger Prozess und die dabei generierte Streustrahlung ist annähernd monochromatisch. Wird jedoch durch die Absorption zweier bzw. dreier Photonen der Frequenz ω das Energieniveau des CT-Übergangs E_{CT} erreicht, so hat dieser Zustand eine endliche Lebensdauer und es kommt im Anschluss zu einer als Fluoreszenz bekannten Relaxation in die verschiedenen Schwingungszustände des energetischen Grundzustands E_{GZ} . Die dabei emittierten Photonen besitzen entsprechend unterschiedliche Energien und damit unterschiedliche Wellenlängen, was das MPAF-Signal im Gegensatz zum SHG-Signal sehr breit macht.^[24]

Durch die Überlagerung dieser beiden Vorgänge kann das mittels HRS bestimmte SHG-Signal deutlich zu groß ausfallen. Durch den gezielten Einsatz von Interferenzfiltern bzw. eines Monochromators ist es aber möglich zu bestimmen, ob es einen Fluoreszenzbeitrag zum SHG-Signal gibt. Mit Hilfe des Monochromators kann es dann möglich sein, die beiden Signale voneinander zu trennen.^[51]

Eine weitere Option ist die zeitliche Diskriminierung der beiden Vorgänge mit Hilfe des Femtosekundenexperiments.

Durch die geringe Effizienz der Hyper-Rayleigh-Streuung werden hohe Pulsenergien des Lasers zur Bestimmung von β benötigt. Der am häufigsten verwendete Laser ist hierbei der Nd:YAG-Laser mit Pulsen im Nanosekundenbereich. Die Anregungswellenlänge von 1064 nm kann durch den Einsatz eines optisch parametrischen Oszillators (OPO) zu längeren Wellenlängen hin verschoben werden.

Im Zuge des technischen Fortschritts ist es inzwischen auch möglich für das HRS-Experiment einen Laser mit Pulsen im Femtosekundenbereich einzusetzen, hier kommt der bereits erwähnte Titan-Saphir-Laser zum Einsatz. Dieser ist bereits in einem breiten Bereich durchstimmbar und dieses Fenster kann durch die Kopplung mit einem OPO ebenfalls erweitert werden. Durch seine deutlich höhere Repetitionsrate, ist es, trotz der geringeren Pulsenergie, möglich auch sehr geringe NLO-Aktivitäten zu bestimmen.^[5]

Wie bereits angedeutet ist es mit dem Femtosekundenexperiment außerdem möglich den Streu- (HRS) vom Fluoreszenzprozess (z. B. TPAF) zu trennen. Dabei nutzt man, dass die typische Lebensdauer von Fluoreszenzvorgängen im Bereich von Nanosekunden liegt, diese also noch deutlich nach dem erfolgten Anregungspuls auftritt, während die Streuung nur sofort stattfindet. Durch geschickte Wahl des Messzeitfensters kann es so gelingen ein rein durch HRS generiertes Signal zu detektieren.^[5,51]

3 Kenntnisstand

3.1 Metallorganische Verbindungen als NLO-Chromophore

Bereits seit der ersten Beobachtung des Kerr-Effekts 1875^[55] und spätestens nach Entdeckung des Lasers 1960,^[7,8] sowie den dadurch möglichen Untersuchungen von Franken *et al.*,^[56] sind nichtlinear optische Effekte rein anorganischer Verbindungen zu einem intensiv bearbeiteten Forschungsgebiet geworden. Mit den ersten beobachteten SHG-Effekten an organischen D- π -A-Systemen durch Davydov *et al.* 1970^[57] rückten dann auch die rein organischen Verbindungen zunehmend in den Fokus.

Als Folge der von Green *et al.* 1987^[58] erfolgten ersten Publikation einer Organometallverbindung mit hoher SHG-Effizienz (Abb. 14, **9a**), entwickelte sich seitdem auch ein zunehmendes Interesse an dieser Substanzklasse für den Einsatz als potentielle NLO-Chromophore.

Während die Vor- und Nachteile der rein anorganischen bzw. organischen Chromophore in Tabelle 1 kurz zusammengefasst sind, sollen die der metallorganischen Verbindungen im Folgenden näher erläutert werden.

So verfügen viele Organometallkomplexe über energetisch tief liegende CT-Übergänge oder große Dipolmomente welche mit hohen ersten Hyperpolarisierbarkeiten verbunden sein können (Kap. 2.4.3).

Zur gezielten Modifikation der potentiellen NLO-Chromophore z. B. in den Bereichen der Donator-/Akzeptorstärke, des konjugierten Systems und der Symmetrieeigenschaften bieten sich dem Organometallchemiker zahlreiche Möglichkeiten. So kann nicht nur der

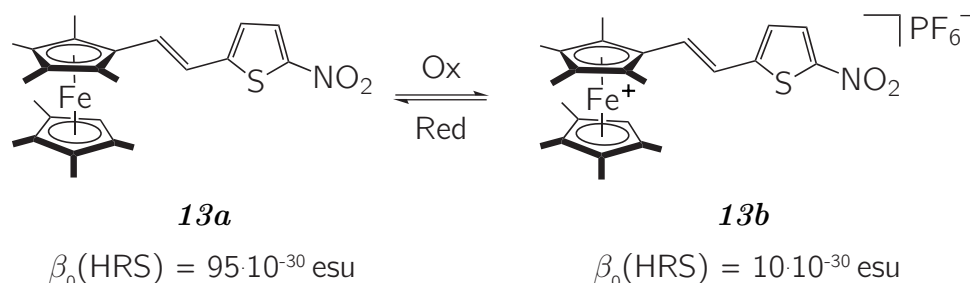
Tabelle 1: Vor- und Nachteile der (an)organischen NLO-Chromophore.^[9]

	Vorteile	Nachteile
rein anorganische NLO-Chromophore	stabiler	Reaktionszeit & Größe des NLO-Effekts nicht gleichzeitig optimierbar
	größere kristalline Reinheit	starke Absorption im sichtbaren Bereich
rein organische NLO-Chromophore	leichte Modifizierbarkeit	geringe thermische Stabilität
	niedrige Kosten	oft flüchtig

Ligand vielfach modifiziert werden, sondern auch die Oxidationsstufe der Metallionen bzw. die Elektronenkonfiguration des Metalls.

Häufig ist z. B. ein Austausch beteiligter 3d-Metalle gegen 4d- und 5d-Metalle leicht möglich. Untersuchungen von Calabrese^[59] und Blanchard-Desce^[60] an Ferrocenyl- und Ruthenocenylderivaten ergaben, dass die Donatorstärke von Ferrocen vergleichbar ist mit der einer Methoxyphenyl-Gruppe (**10/9b**, Abb. 14)^[61] und die Ruthenocenylderivate zwar im Vergleich mit ihren Eisenanaloga kleinere Hyperpolarisierbarkeiten (**11/12**, Abb. 14), aber dafür eine deutlich bessere Transparenz, zeigen. Dies macht sie vor allem für den Einsatz in zahlreichen elektrooptischen Anwendungen, wie z. B. als Modulatoren im Bereich der Telekommunikation, interessant.

Aber nicht nur ein Austausch des Metallzentrums, sondern auch ein Oxidations-/Reduktionsprozess, kann die NLO-Eigenschaften einer Organometallverbindung entscheidend verändern. Untersuchungen eines Octamethylferrocenyl(D)- π -nitrothiophenyl(A)-Chromophors (**13**, Schema 1) ergaben, dass die erste Hyperpolarisierbarkeit durch Oxidation der Donatoreinheit zum Octamethylferrocenium (**13b**) deutlich kleiner wird.^[27]



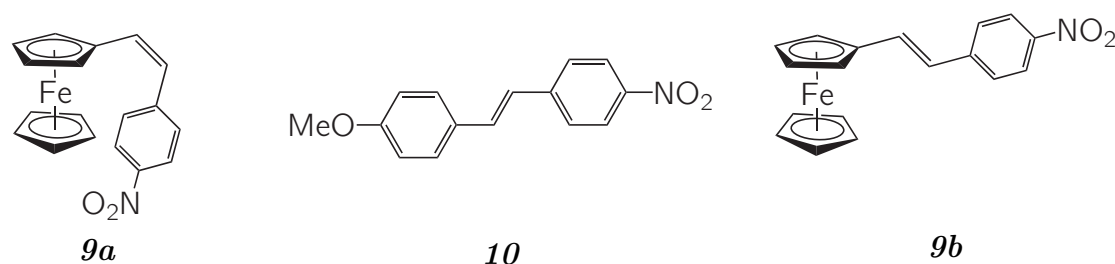
Schema 1: Typ 1-NLO-Chromophor: Die NLO-Aktivität ist veränderbar durch Oxidation der Donatorfunktion.^[27,62]

Die Kapazität der Donatorfunktion wird durch die Oxidation so weit herab gesetzt, dass sie nun als konkurrierende Akzeptorfunktion eingestuft werden muss. Damit gehört dieser Chromophor zu Typ 1 der von Coe postulierten Chromophorklassen.^[62] Er unterteilt dabei die Möglichkeit, die NLO-Aktivität dipolarer D- π -A-Systeme zu beeinflussen, in drei Typen. Typ 1 wird durch Oxidation des Donators, oder einen Protonentransfer auf diesen, bestimmt, während Typ 2, analog dazu, durch Reduktion oder Protonenabstraktion der Akzeptorfunktion realisiert wird. Typ 3 beinhaltet alle Veränderungen durch Modifikation der π -Brücke, wie z. B. eine *cis-trans*-Isomerisierung (Abb. 14, **9a** bzw. **9b**).^[62]

Die oben genannten Beispiele deuten bereits an, welche riesige Variationsmöglichkeiten sich aus der Mannigfaltigkeit der Koordinationschemie für das Design von NLO-Chromophoren ergeben. Im Folgenden sollen kurz die unterschiedlichen Einsatzmöglichkeiten eines Metallzentrums zusammengefasst werden.

3.1.1 Metallkomplexe als Donatoreinheit

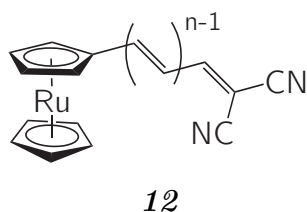
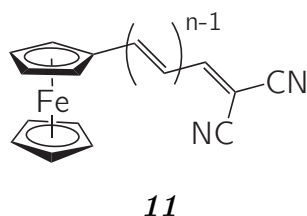
Sowohl in dipolaren, als auch in oktopolaren Chromophoren wurden Metallkomplexe bereits als Donatoreinheit eingesetzt. Neben den Metallocenylderivaten (s. z. B. Abb. 14,



$$\beta_{1.91}(\text{EFISH}) = 13 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

$$\beta_{1.91}(\text{EFISH}) = 28 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

$$\beta_{1.91}(\text{EFISH}) = 31 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$



	n	$\mu\beta(2\omega)_{1.91}^{[a]}$
11a	1	92
11b	2	420
11c	3	1120
12a	1	65
12b	2	410
12c	3	750

^[a] bestimmt mit EFISH;
Werte in 10^{-48} esu

Abbildung 14: Übersicht metallocenylhaltiger Chromophore und ihrer NLO-Aktivitäten. Die angegebenen Werte für β von **9a/9b** und **10**^[59,61] sind aufgrund unterschiedlicher Messbedingungen nicht mit denen für **11** und **12**^[60] zu vergleichbar.

sowie Schema 1) sind dabei auch Cyclopentadienyl-Metall-Acetylide $[\text{CpM}-\text{C}\equiv\text{C}-]$, sowie Phosphin-Metall-Acetylide $[(\text{PR}_3)_n\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-]$ ein häufig verwendetes Strukturmotiv (Abb. 15). Vor allem σ -Acetylid-Komplexe mit Ruthenium als Metallzentrum wurden häufig eingesetzt. Diese zeichnen sich durch intensive Metall-Ligand-Charge-Transfer-Absorptionen aus, welche mit einem großen μ_{ag} und damit auch einer großen ersten Hyperpolarisierbarkeit (s. Kap. 2.4.3) verbunden sind. Im Gegensatz zu den Metallocenyl-Derivaten, bei denen aufgrund der Geometrie der π -Orbitale die effektive Donatorkapazität des Metallzentrums verringert wird,^[59] können hier die d-Orbitale des Metalls besser mit den π^* -Orbitalen der Alkinbrücke wechselwirken und führen so zu einer großen qua-

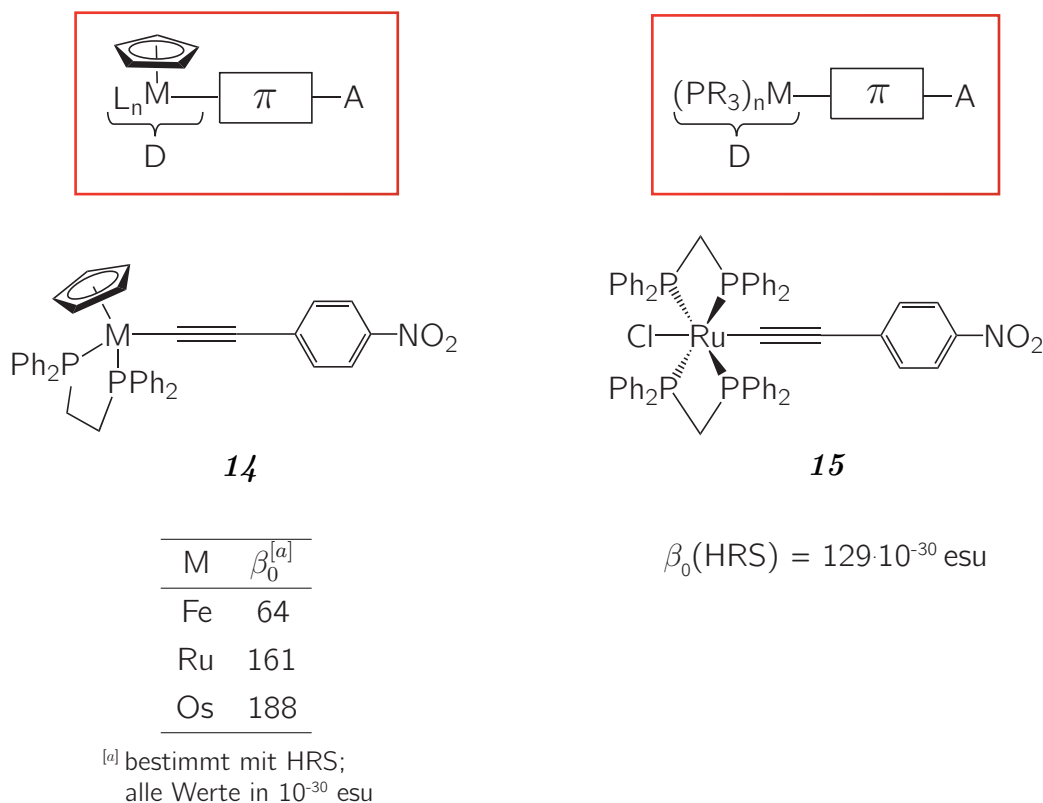


Abbildung 15: $[\text{CpM}-\text{C}\equiv\text{C}-]$ -^[63] und $[(\text{PR}_3)_n\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-]$ -Komplexe^[64] als Donatorfunktion.

dratischen Nichtlinearität.^[11] Interessanterweise kehren sich hier auch die Trends um, die für die Metallocenyllderivate beobachtet wurden (Abb. 14). So zeigen die Eisenkomplexe ähnliche bzw. sogar kleinere statische Hyperpolarisierbarkeiten als ihre Rutheniumanaloge. Die der Osmiumverbindungen sind entsprechend größer. Auch wenn die Umrechnung der experimentell bestimmten Werte für β zur statischen Hyperpolarisierbarkeit β_0 anhand des Zwei-Niveau-Modells erfolgte, und dieses für Komplexe dieser Art nur begrenzt gültig ist, so ist doch anzunehmen, dass der Trend $\text{Fe} \leq \text{Ru} \leq \text{Os}$ für die Cyclopentadienyl-Metall-Acetylid-Komplexe verlässlich ist.^[63] Weitere bekannte NLO-Chromophore mit Metallkomplexen als Donatoreinheit sind Metall-Amin-Komplexe, hauptsächlich mit Ruthenium als Metallzentrum, sowie cyclometallierte Komplexe, z. B. mit Iridium und Diimin-Liganden.^[11]

3.1.2 Metallkomplexe als Akzeptoreinheit

Auch als Akzeptoreinheiten wurden bereits vielfach Organometallfragmente eingesetzt und Metallkomplexe mit *N*-heterozyklischen Liganden stellen eine bedeutende Klasse der NLO-Chromophore dar. Vor allem zu Pyridin- und Stilbazolderivaten gibt es zahlreiche

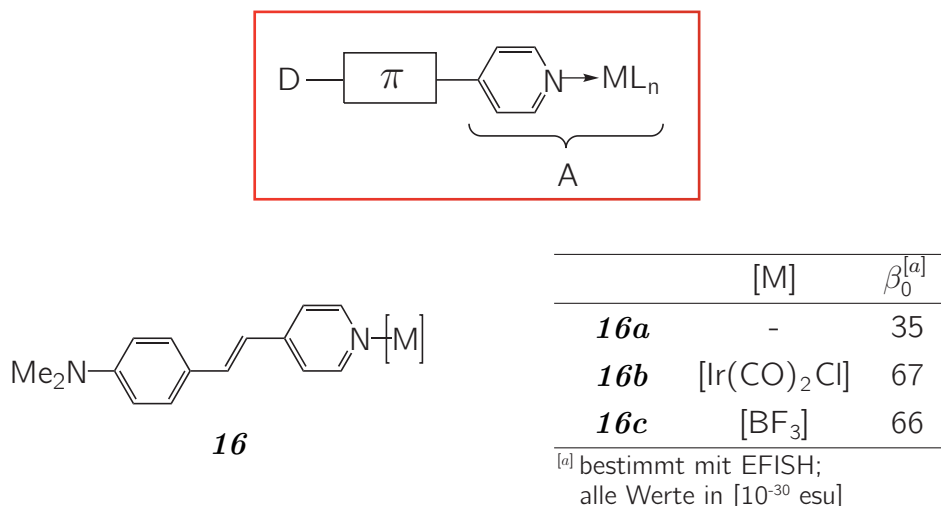


Abbildung 16: Beispiele für einen Metallkomplex als Akzeptoreinheit: Stilbazolderivate.^[11,65,66]

Publikationen. Anhand der Untersuchung von *trans*-Stilbazol-Komplexen konnte eine signifikante Verstärkung der NLO-Aktivität durch Koordination von $[\text{M}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ an den Pyridin-Ring festgestellt werden (vgl. **16a,b**, Abb. 16).^[67] Abgeleitet aus dieser Aktivität lässt sich die Akzeptorstärke von $[\text{M}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) ungefähr mit der der Lewis-Säure BF_3 (**16c**, Abb. 16) vergleichen.^[65,66] Untersuchungen von Bruce sprechen von einer mit $-\text{NO}_2$ vergleichbaren Akzeptorstärke, IR-Untersuchungen geben aber auch Hinweise darauf, dass es sich, im Gegensatz zur Nitrogruppe, bei $[\text{M}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) eher um einen σ -Akzeptor handelt.^[68]

3.1.3 Metallkomplexe als π -Brücke bzw. Template

Das Metallzentrum eines metallorganischen NLO-Chromophors kann auch Teil der konjugierten π -Brücke sein. Bekannte Literaturbeispiele sind u. a. Schiff'sche Base-, Phthalocyanin- und Porphyrin-Komplexe. Für die Schiff'sche Base-Komplexe konnte eine deutliche Erhöhung des NLO-Effektes durch das Einbringen des Metallzentrums belegt werden (Abb. 17, **17a-d**).^[69] Im Falle der Porphyrin-Komplexe **18a,b** wird diese Erhöhung vor allem mit der nun planaren Anordnung der π -Brücke mit den Donator-/Akzeptorfunktionen begründet, die einen effektiven Elektronen Charge-Transfer ermöglicht.^[71] Allerdings wurden die ursprünglich von Therien^[70] berichteten Hyperpolarisierbarkeiten mehrfach, mit unterschiedlichen Methoden, korrigiert, ein direkter Vergleich der Ergebnisse ist schwierig. Es bleibt aber die Erkenntnis, dass Porphyrine ein effizienter π -Linker sind.^[11]

In oktopolaren NLO-Chromophoren eignen sich Metalle auch als Template, um die Liganden in einer vorbestimmten Geometrie zu fixieren. Auf diese Weise können die bereits thematisierten (Kap. 2.4.2) D_{2d} - (hauptsächlich mit $\text{M} = \text{Zn(II)}, \text{Cu(I)}$ und Ag(I)) und D_3 -Symmetrien ($\text{M} = \text{Fe(II)}, \text{Ru(II)}, \text{Os(II)}, \text{Co(III)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$ und Zn(II)) erreicht werden (Abb. 18).^[11]

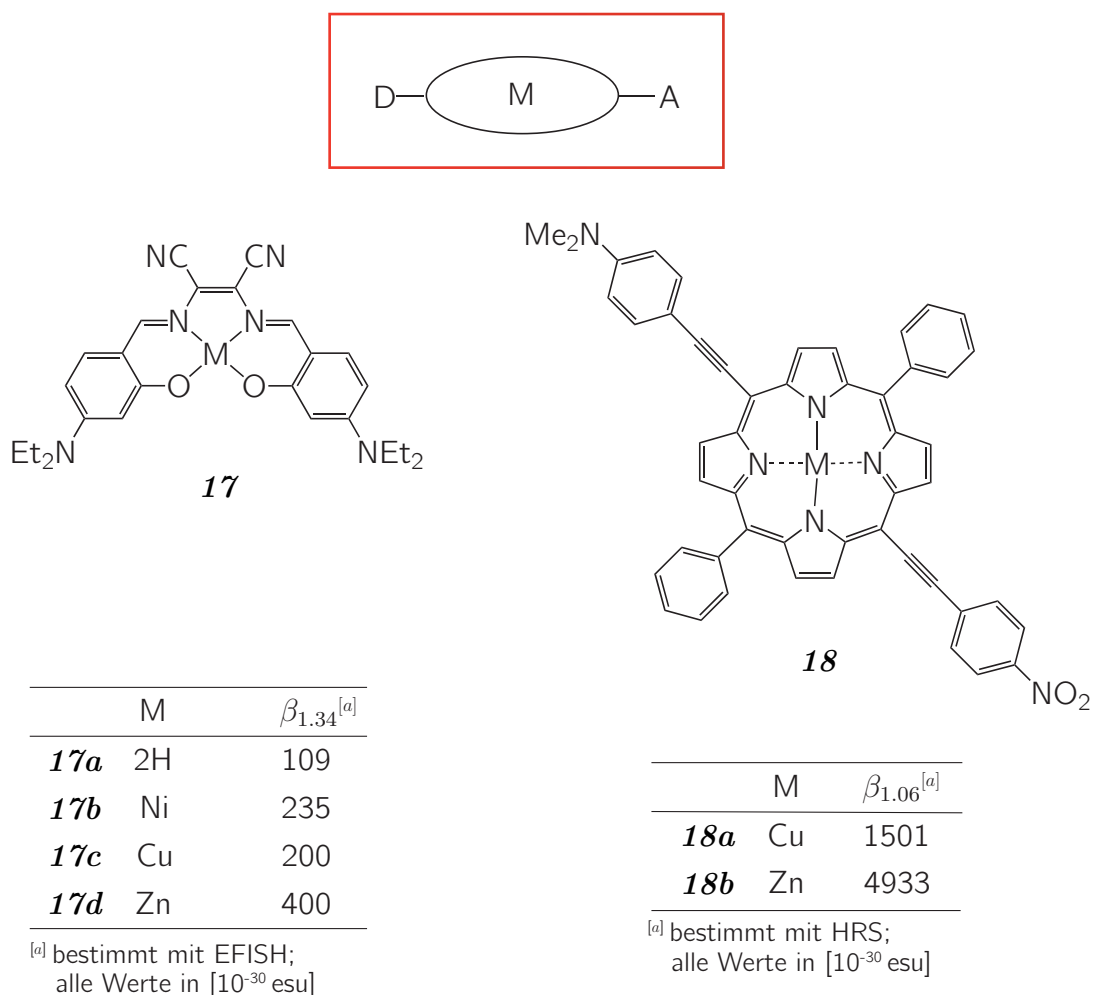


Abbildung 17: Beispiele für den Einsatz von Metallkomplexen als konjugierte π -Brücke.^[69,70]

3.2 Metallorganische NLO-Chromophore aus der Arbeitsgruppe Heck

In der Arbeitsgruppe Heck werden schon seit vielen Jahren Metallocene als Donatorfunktionen für NLO-Chromophore eingesetzt und mit Hilfe von HRS (Kapitel 2.5.1) auf ihre erste Hyperpolarisierbarkeit β untersucht.

3.2.1 Sesquifulvalenkomplexe

Mitte der 90er Jahre konzentrierte sich die Forschung an dipolaren NLO-Chromophoren in der Gruppe vor allem auf Sesquifulvalen-artige Komplexe. Dabei wurden nicht nur Ferrocen, sondern auch Ruthenocen und $(\eta^4\text{-Tetraarylcyclobutadien})(\eta^5\text{-formylcyclopentadienyl})\text{cobalt(I)}$ als Donatorfunktionen eingesetzt. Wobei letztere, vor allem aufgrund ihrer,

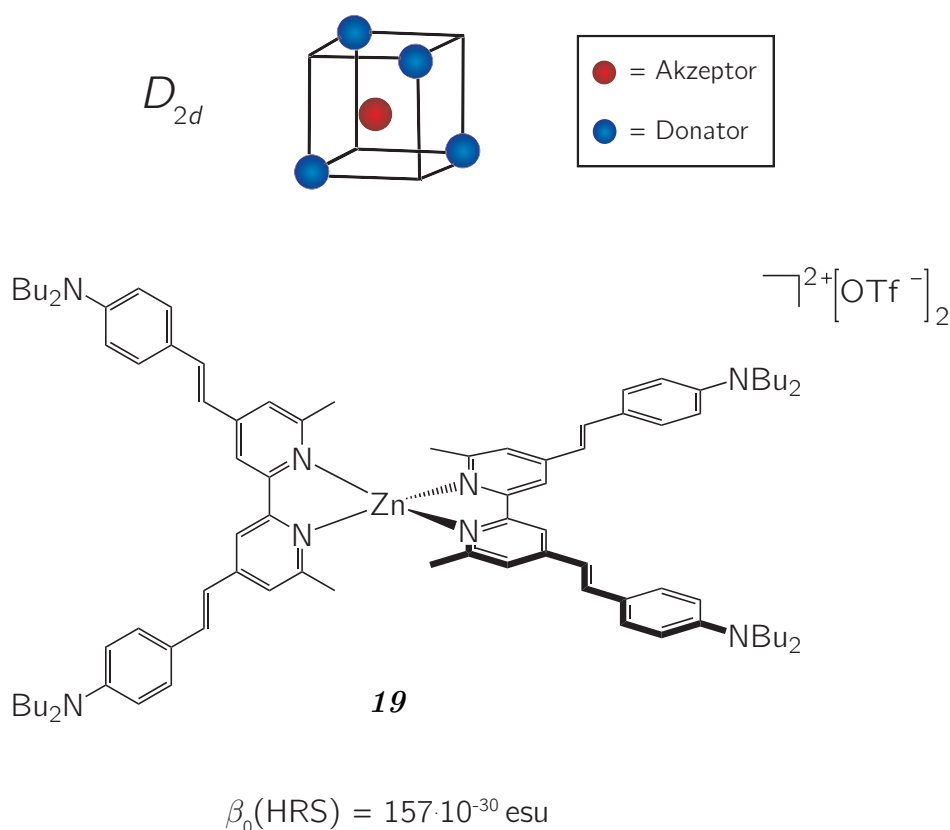


Abbildung 18: Beispiel für den Einsatz von Metallkomplexen als Templat in oktaedrischen NLO-Chromophoren.^[11,72]

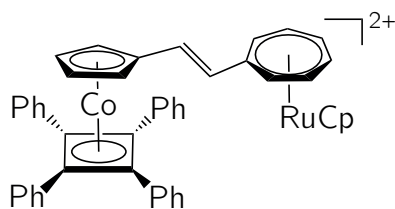
durch Modifikation der *para*-Substituenten am Arylring, leicht zu verändernden elektronischen Eigenschaften interessant war (Abb. 19, **20**).^[73] Darüber hinaus wurde versucht die Donorkapazität der Ferrocenyleinheiten durch Pentamethylierung zu erhöhen (Abb. 19, **21b**).^[24]

Als π -Brücke wurde neben zahlreichen Polyalken- und Alkinylbrücken, auch Thiophene eingesetzt (Abb. 19, **22a**). Grund hierfür war, dass die Reaktivität, z. B. gegenüber Isomerisierungen, von Verbindungen mit einer langen Kette konjugierter Doppelbindungen erhöht ist, was zu einer erschwerten Charakterisierung der NLO-Eigenschaften führen kann (vgl. auch Kap. 2.4.4.3 bzw. Abb. 8). Einen Ausweg bietet der Einsatz stabilerer Segmente, wie der Thiophene.^[24]

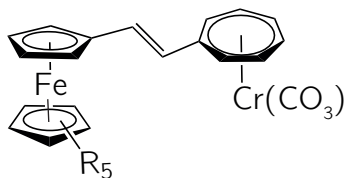
Auch im Bereich der Variation der Akzeptorfunktionen gab es zahlreiche Ansätze in der Arbeitsgruppe. Neben dem kationischen η^5 -Cyclopentadienylruthenium-Kation, wurde auch dessen permethyliertes Äquivalent $[\text{CpRu}^*]^+$, sowie das isovalenzelektronische $\text{Cr}(\text{CO})_3$ als Akzeptor eingesetzt (Abb. 19, **23**).^[74]

Die Untersuchungen ergaben u. a., dass die Ruthenocenyl-Sesquifulvalenkomplexe, im Gegensatz zu den Ferrocenyl-Derivaten keine Fluoreszenz zeigen, was die Quantifizierung der NLO-Aktivität deutlich erleichtert.^[75]

Die Pentamethylierung des distalen Cp-Rings (Komplex **21b**) führt zu keiner nennenswerten Erhöhung von β .^[76] Die Methylierung der Akzeptorfunktion (Komplexe **23b,c**) wirkt sich dagegen stärker aus. Die NLO-Aktivität halbiert sich nahezu durch die verringerte Akzeptorkapazität von Cp^*Ru^+ (im Vergleich zu CpRu^+).^[75]

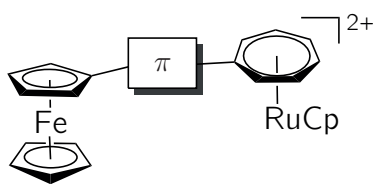
**20**

$$\beta_0(\text{HRS}) = 100 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

**21**

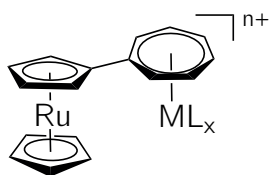
	R	$\beta_0^{[a]}$
21a	H	114
21b	CH ₃	113

^[a] bestimmt mit HRS; alle Werte in [10^{-30} esu]

**22**

	π	$\beta_0^{[a]}$
22a		175
22b		260

^[a] bestimmt mit HRS; alle Werte in [10^{-30} esu]

**23**

	ML _x	n	$\beta_0^{[a]}$
23a	Cr(CO ₃)	1	35
23b	RuCp	2	53
23c	RuCp*	2	26

^[a] bestimmt mit HRS; alle Werte in [10^{-30} esu]

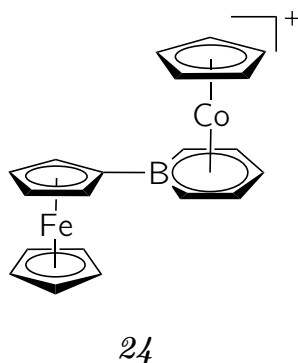
Abbildung 19: Ausgewählte Beispiele der Sesquifulvalenkomplexe des AK Heck. Eine vergleichende Diskussion der Werte von **20** ist aufgrund des nicht zu quantifizierenden Fluoreszenzanteils nicht möglich.^[24,74,76,77]

Anhand der bestimmten β_0 -Werte der Komplexe **22** kann kein Rückschluss auf den Einfluss der veränderten π -Brücke gezogen werden, da sich in beiden Fällen das Maximum des D-A-CT-Übergangs im Bereich des HRS-Signals befindet und so das Ergebnis verfälscht wird.^[24]

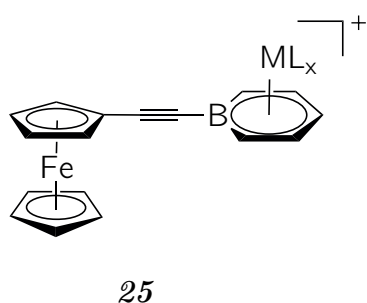
Strukturell lässt sich beschreiben, dass nahezu alle Komplexe (mit Ausnahme von **21a** und **23a**) in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisieren und daher im Feststoff nicht für SHG-Anwendungen eingesetzt werden können. Während die Komplexe ohne verlängertes π -System (**23**) im Kristall alle eine *trans*-Konformation einnehmen, zeigen die Komplexe **21** und **22** eine *cis*-Konformation der Metallzentren.

Die bisher besprochenen Sesquifulvalenkomplexe sind den dipolaren 1D-NLO-Chromophoren zuzuordnen. Ein später daraus abgeleiteter, 2D-NLO-Chromophor (1,3,5-(Trisferrocenyl)cycloheptatrienyliumhexafluoridophosphat) wurde von Steffens synthetisiert, aber seine NLO-Aktivität konnte bisher, evt. aufgrund der zu großen Farbigkeit der Verbindung, nicht bestimmt werden.^[78]

3.2.2 Borabenzolkomplexe



$$\beta_{1.06}(\text{HRS}) = 90 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$



	ML_x	$\beta_{1.06}^{[a]}$
25a	$(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}$	n.d.
25b	Cp^*Rh	59
25c	Cp^*Ir	46

^[a] bestimmt mit HRS; alle Werte in $[10^{-30} \text{ esu}]$; n.d. = nicht detektierbar

Abbildung 20: Ausgewählte Beispiele der Borabenzolkomplexe des AK Heck.^[79,80]

Ein weiteres Interesse der Gruppe galt Borabenzol-Derivaten mit unterschiedlichen Halbsandwich-Komplexfragmenten als Akzeptorfunktionen (Abb. 20). Die π -Acidität des Boratoms, verstärkt dabei die Akzeptorkapazität der kationischen Metallkomplexfragmente. Darüber hinaus sind kationische Borabenzol-Komplexe luftstabil, was ein Vorteil für eine

mögliche Anwendung ist. Die Untersuchung der NLO-Aktivitäten ergaben beim Einsatz der unterschiedlichen Akzeptorfunktionen eine Zunahme der NLO-Aktivität in der Reihenfolge $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru} < \text{CpIr} < \text{CpRh} < \text{CpCo}$. Diese ist aufgrund der nicht erfolgten Korrektur der Hyperpolarisierbarkeit $\beta_{1.06}$ mit Vorbehalt zu betrachten, steht jedoch in guter Übereinstimmung mit dem, anhand von NMR- und CV-Daten bestimmten, Umfang der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung der jeweiligen Verbindung.^[80]

3.2.3 Drei- und vierkernige metallocenylsubstituierte Arenkomplexe

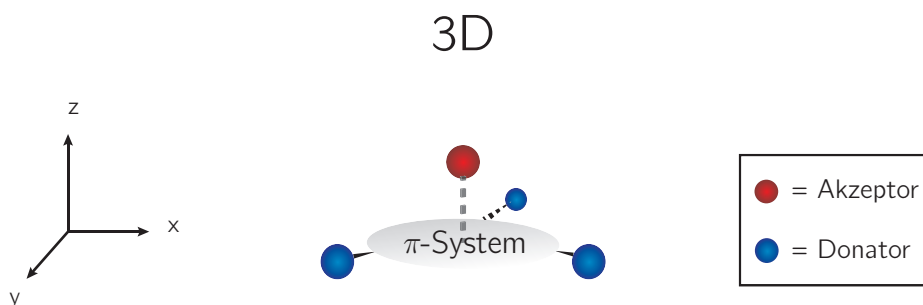


Abbildung 21: Konzept der 3D-NLO-Chromophore.^[78,81]

Bisher wurde das Konzept der dipolaren und der oktopolaren Chromophore vorgestellt, wobei die dipolaren bisher auf die 1D- und 2D-NLO-Chromophore beschränkt waren. Wie bereits erwähnt, beruht diese Einteilung nicht auf der simplen äußeren Struktur der Moleküle, sondern vielmehr auf dem Rang des Tensors (Kap. 2.4.1). In theoretischen Arbeiten, z. B. von Zyss^[82] wurde daher bereits der Ansatz der dreidimensionalen NLO-Chromophore verfolgt. Im Gegensatz zu den zweidimensionalen Chromophoren, werden hier nicht nur die Komponenten des Tensors von β berücksichtigt, die in der Molekülebene (xy) liegen, sondern auch Elemente die eine, dazu senkrechte, z-Komponente enthalten. Diese theoretische Beschreibung wurde dann in der Arbeitsgruppe praktisch umgesetzt. Die Idee war, das Konzept eines unpolaren (C_3 -symmetrischen) 2D-NLO-Chromophors mit dem des linearen, dipolaren 1D-NLO-Chromophors zu kombinieren und so daraus 3D-NLO-Chromophore zu erhalten (Abb. 21). Dazu wurden, in Fortführung der vorangegangenen Arbeiten, Metallocene als Donatorfunktionen eingesetzt. Durch anschließende Koordination eines kationischen CpRu^+ - bzw. Cp^*Ru^+ -Fragments (= Akzeptor) an den zentralen Arenring, wird dann aus dem unpolaren 2D- der dipolare 3D-NLO-Chromophor (Abb. 22).^[81]

Es konnten sowohl die 1,3- (**26**), die 1,4- (**27**) und auch die 1,3,5-metallocenylsubstituierten Komplexe (**28**) dargestellt werden (Abb. 22).

UV-Vis-Untersuchungen und Solvatochromie-Effekte lassen darauf schließen, dass bei den ferrocenylierten Komplexen nur der D-A-CT-Übergang zur ersten Hyperpolarisier-

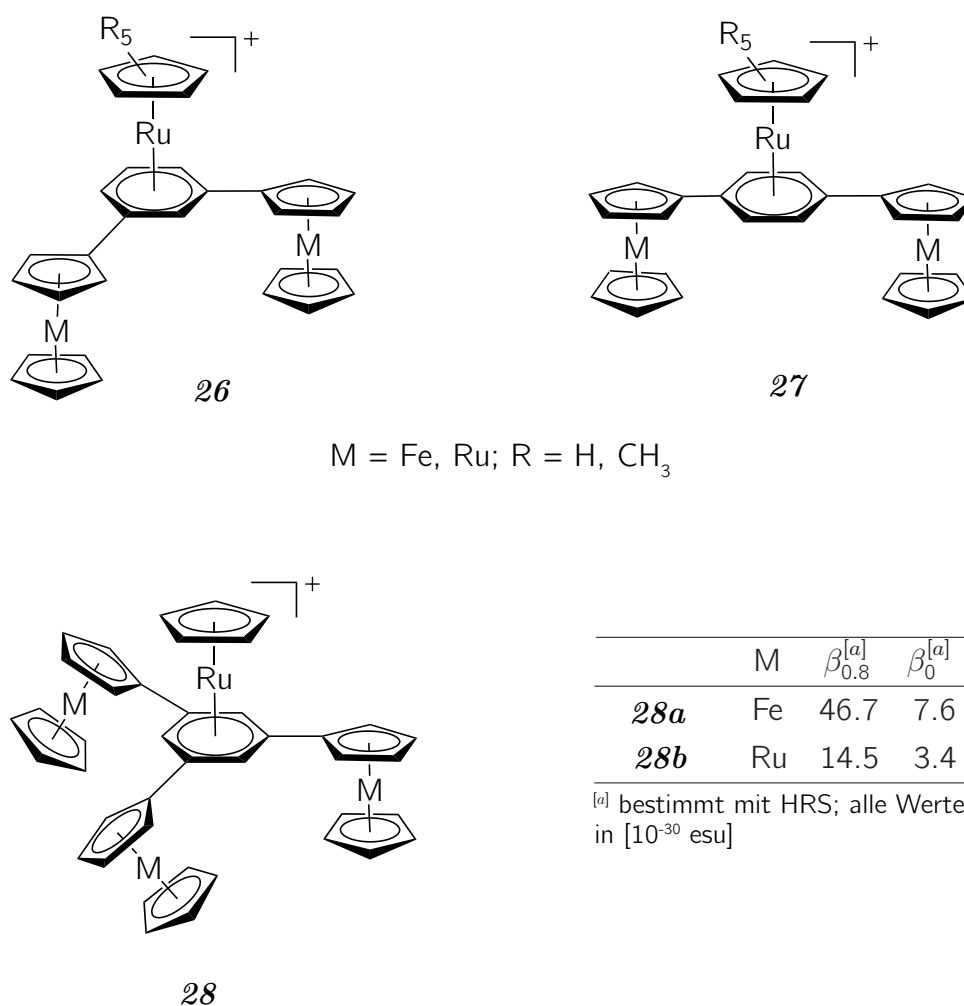


Abbildung 22: Drei- und vierkernige metallocenylsubstituierte Arenkomplexe.^[78,81]

barkeit beiträgt, während bei den ruthenocenylierten zwei Übergänge eine Rolle spielen. Alle Komplexe, sowie der durch Einsatz von Cp* statt Cp zu **28a** analoge Komplex, wurden mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht und belegen den elektronenziehenden Effekt der CpRu⁺-Einheit. Die vernachlässigbar große Peakseparation lässt auf eine ebenfalls zu vernachlässigende Kommunikation zwischen den einzelnen Metallocenen schließen. Die erste Hyperpolarisierbarkeit der 1,3,5-substituierten Komplexe (**28a,b**) wurden in einem HRS-Experiment (800 nm, Femtosekundenlaser) bestimmt. Es bestätigte sich, dass Ruthenocen aufgrund seines höheren Ionisationspotentials der deutlich schlechtere Elektronendonator ist,^[83] was sich nicht nur in der Lage der UV-Banden, sondern auch in der Größe von β niederschlägt (siehe Tabelle in Abb. 22).^[81]

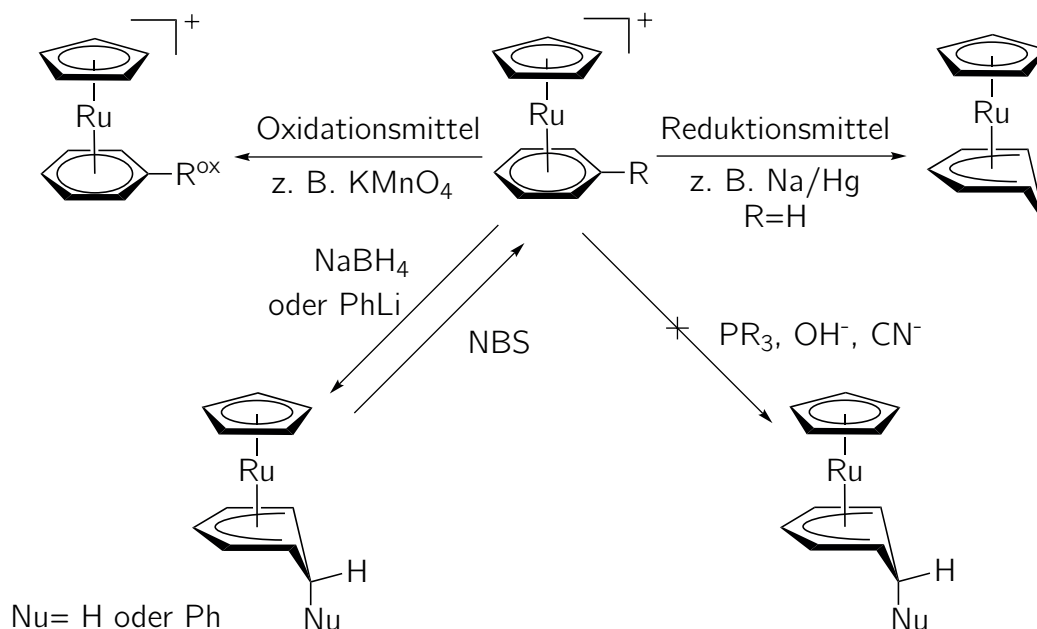
3.3 Kationische Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplexe

Das zentrale Strukturmotiv der 3D-NLO-Chromophore ist die kationische Akzeptorfunktion in Form des Cyclopentadienylruthenium-Fragments, welche an den aromatischen Sechsring koordiniert ist.

3.3.1 Reaktivität

Kationische Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplexe sind diamagnetisch, thermisch stabil und das Rutheniumzentrum wird selbst von starken Oxidationsmitteln, wie Kaliumpermanganat nicht angegriffen. Vielmehr erfolgt die Oxidation, wenn vorhanden, an den Substituenten der aromatischen Ringe.

Die Reduktion mit Natriumamalgam ist hingegen möglich und führt, vermutlich durch Addition eines Protons, vom zwischenzeitlich gebildeten Ru(I)-Komplex, zum entsprechenden, neutralen $[(\eta^5\text{-Cyclohexadienyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium(II)}]$.^[84]



Schema 2: Ausgewählte Reaktivitäten von kationischen Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplexen.

Die Komplexierung des Aromaten an das CpRu^+ -Fragment aktiviert diesen, aufgrund des elektronenziehenden Charakters, für einen nukleophilen Angriff.^[85] Daher ist die Darstellung der η^5 -Cyclohexadienyl-Komplexe auch durch direkte Hydridaddition mit NaBH_4 möglich, die entsprechende Hydridabstraktion unter Rückgewinnung des kationischen Arenkomplexes, gelingt ebenfalls.^[84,86] Die Addition anderer Nukleophile (formal durch die Substitution eines Wasserstoffatoms), wie $-\text{PR}_3$, $-\text{OH}^-$ oder $-\text{CN}^-$, führt hingegen nicht zum Erfolg, bzw. im Falle von $-\text{OH}^-$ und $-\text{CN}^-$ sogar zur Zersetzung des Komplexes

(Schema 2).^[86,87] Die klassische nukleophile aromatische Substitution (Substitution eines Halogenatoms) mit Aryloxiden, z. B. an monochlorierten Aromaten, verläuft hingegen sehr effizient (siehe auch Kapitel 3.3.4).^[87,88]

Aber nicht nur die Elektrophilie des aromatischen Ringes, sondern auch die Elektrophilie der Arylsubstituenten kann durch die Koordination der kationischen CpRu⁺-Funktion deutlich erhöht sein. So reagiert z. B. [(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -(1-ethinyl)benzol)ruthenium]hexafluoridophosphat mit Diethylamin in einer Hydroaminierungsreaktion zum entsprechenden *trans*-Enamin. Und das ohne Katalysatoreinsatz, innerhalb einer Stunde (bei 35 °C) und ohne die Bildung von Nebenprodukten (Ausbeute: 96 %).^[89] Zum Vergleich: Cheung *et al.* berichteten 2011 für die gleiche Reaktion, allerdings am freien Ethinylbenzol, unter Einsatz eines Rutheniumkatalysators nach 48 h (bei 120 °C) eine Ausbeute von 62 %.^[90]

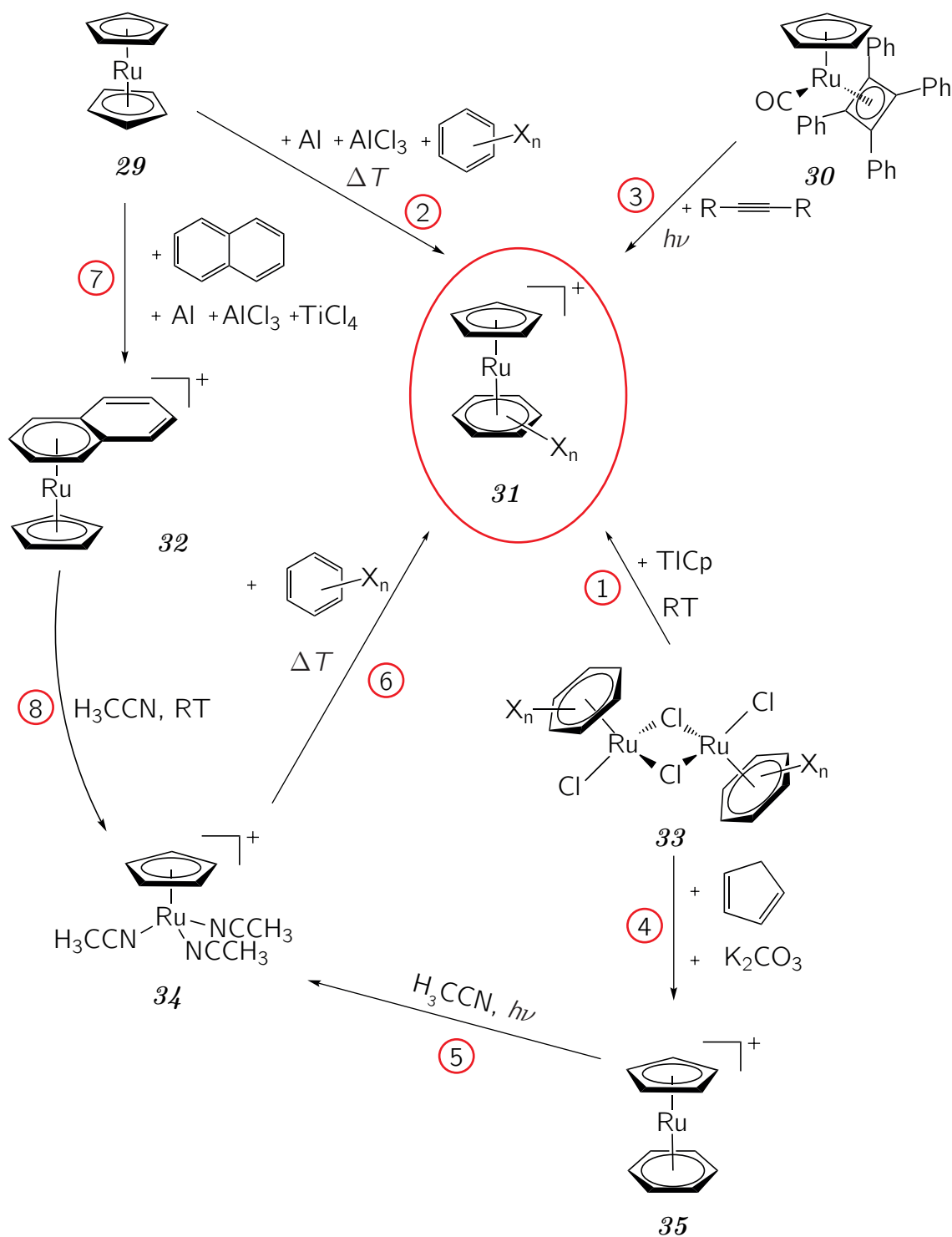
3.3.2 Darstellung kationischer Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplexe

Komplexe dieser Art wurden zum ersten Mal 1972 von Zelonka und Baird^[91] erwähnt und dann in den folgenden Jahren auf unterschiedlichste Weisen dargestellt. Einige dieser Synthesestrategien sind in Schema 3 zusammengefasst.

Die erstmalige Synthese nach Zelonka und Baird (Reaktion ①) besticht durch wenige Synthesestufen, nutzt aber zum einen das toxische Cyclopentadienylthallium, was eine Anwendung im großen Maßstab unattraktiv macht, und zum anderen muss das dabei eingesetzte Dimer **33** bereits alle Funktionalitäten des späteren Arenkomplexes tragen. Dieser dimere Ausgangskomplex **33** wird aus RuCl₃ und Cyclohexadien hergestellt^[92,93] und die geringe Vielfalt der verfügbaren Cyclohexadiene wird daher zum Manko dieser Syntheseroute.^[94]

Nesmeyanov entwickelte, in Anlehnung an die analoge Synthese der entsprechend CpFe-Arenkomplexe (Ausbeuten: 20 %–80 %), eine Reaktion ② die ausgehend von Ruthenocen **29**, unter sehr harschen Bedingungen (hohe Reaktionstemperaturen, lange Reaktionszeiten), nur geringe Ausbeuten an **31** liefert (<10 %). Ein weiteres Problem stellt die dabei auftretende Dehalogenierung beim Einsatz von halogenierten Aromaten dar. Dem kann, durch den Verzicht auf die Zugabe von elementarem Aluminium, zumindest im Falle von 1-Chlorbenzol, entgegengewirkt werden.^[95]

Crocker *et al.* gelang die Darstellung einiger kationischer Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplexe durch photoinduzierte Ringerweiterung des entsprechenden η^4 -Cyclobutadien-Komplexes **30** (Reaktion ③).^[96]



Schema 3: Übersicht der Darstellungswege von kationischen $[\text{CpRu}(\text{Aren})]^+$ -Komplexen. R=Ph, Me, CO_2Me ; X=R bzw. beliebig

Bereits im Jahre 1982 hatten Gill und Mann zum ersten Mal von einem CpRu^+ -Transferreagenz berichtet, welches, noch bis heute, den wohl am meisten genutzten Zugang zu

unterschiedlichsten $[\text{CpRu}(\text{Aren})]^+$ -Komplexen darstellt (siehe auch 3.3.3). Ausgehend von $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium(II)-hexafluoridophosphat } \mathbf{35}$ synthetisierten sie $\text{Tris}(\text{acetonitril})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium(II)-hexafluoridophosphat } \mathbf{34}$ (Reaktion ⑤), welches aufgrund der Labilität der Acetonitrilliganden in der Lage ist, das kationische CpRu^+ -Fragment auf Aromaten mit unterschiedlichsten Substituenten zu übertragen (Reaktion ⑥).^[97] Allerdings benutzten sie zur Synthese von $\mathbf{35}$, die bereits erwähnte Route ① unter Einsatz von CpTl . Erst später^[98] fand man heraus, dass dieses durch unbedenkliches Kaliumcarbonat, sowie frisch destilliertes 1,3-Cyclopentadien ersetzt werden kann (Reaktion ④), so dass der Einsatz von Thalliumverbindungen heutzutage nicht mehr nötig ist.

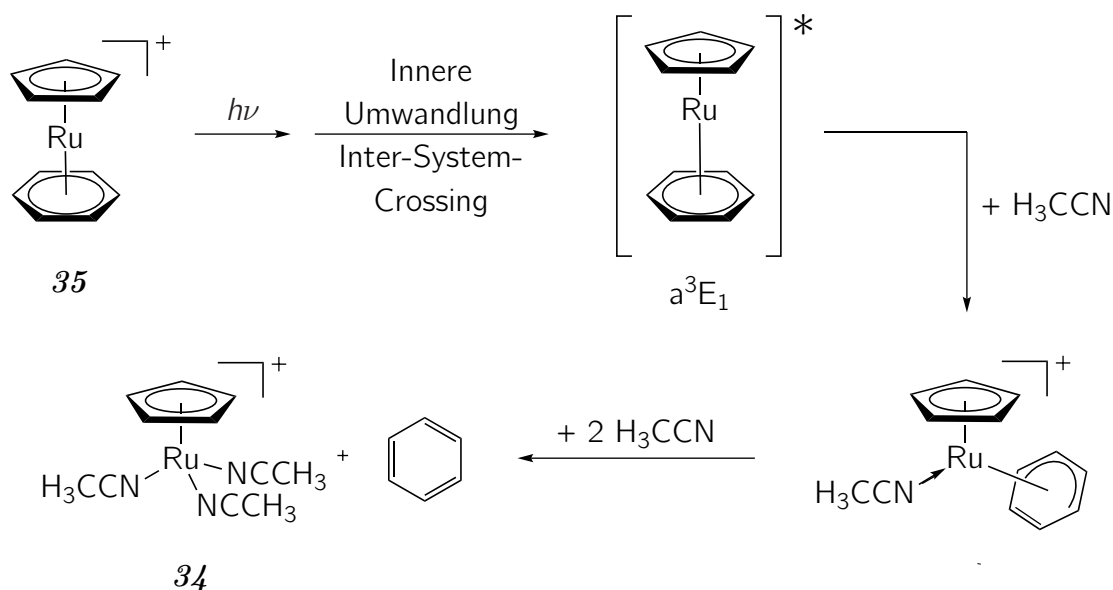
Eine andere Strategie zur Darstellung des Trisacetonitrilkomplexes geht vom $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-naphthalin})\text{ruthenium(II)-hexafluoridophosphat } \mathbf{32}$ aus. Dieses wird aus Ruthenocen dargestellt (Reaktion ⑦) und aufgrund der Substitutionslabilität binärer Komplexe kondensierter Sechsringaromaten (auch bekannt als sogenannter „Naphthalin-Effekt“^[99]) benötigt es in diesem Fall keine photochemische Aktivierung um den aromatischen Liganden bei Raumtemperatur gegen drei Acetonitrilliganden auszutauschen (Reaktion ⑧), was den apparativen Aufwand verringert. Allerdings müssen in diesem Fall geringe Verunreinigungen des Produkts mit der Ausgangsverbindung $\mathbf{34}$ (3 %–6 %) in Kauf genommen werden oder weitere Reinigungsschritte angefügt werden.^[100]

3.3.3 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]^+$ als CpRu^+ -Transferreagenz

Wie bereits erwähnt ist $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]^+ \mathbf{34}$ das wohl am häufigsten genutzte und vielseitigste Reagenz zur Übertragung des kationischen CpRu^+ -Fragments auf ein aromatisches System. Es ist im festen Zustand, sowie gelöst in Acetonitril, luftstabil, in anderen Lösungsmitteln zersetzt es sich jedoch an der Luft.

Die Substitution aller drei Acetonitrilliganden gegen einen η^6 -koordinierten Aromaten ist nicht die einzige Verwendungsart dieses Transferreagenzes. Je nach Art der verwendeten Liganden, sowie Temperatur und Lösungsmittel, werden ein, zwei oder eben alle drei Acetonitrilliganden substituiert.^[97]

Der Bildungsmechanismus des Transferreagenzes wurde von Gill und Mann intensiv untersucht und ergab, dass sich bei der Photolyse (313 nm) von $\mathbf{35}$ nach der Anregung und anschließender schneller Relaxation, zunächst ein verzerrter a^3E_1 -Zustand einstellt (Schema 4). Dieser ist durch eine, aufgrund der Besetzung eines σ^* -Ru-Aren-Orbitals, verlängerte Ru-Aren-Bindung charakterisiert. Darüber hinaus weist er ein „Loch“ in einem tiefliegenden d-Orbital auf, was einen nukleophilen Angriff durch ein Lösungsmittelmolekül oder ein Anion erleichtert.^[101,102]



Schema 4: Photolytische Bildung des CpRu^+ -Transferreagenzes **34**.^[102]

Ob der nukleophile Angriff auf das Rutheniumzentrum, an einem zuvor in einer Gleichgewichtsreaktion gebildeten, koordinativ ungesättigten η^4 -Arylkomplex oder direkt am η^6 -Arylkomplex erfolgt, ließ sich nicht klären.^[103] Sicher ist aber, dass der erste nukleophile Angriff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[102]

Der analoge permethylierte Cp^* -Komplex kann ebenfalls als Cp^*Ru -Transferreagenz verwendet werden, allerdings sinkt die Quantenausbeute der Arensubstitution mit steigendem Methylierungsgrad.^[103]

Im Jahr 2011 berichteten Gutierrez *et al.* die Darstellung von $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]^+$ in einer kontinuierlichen Durchflusssynthese, mit der sie die Ausbeute von 0.158 g/h (Batch-Verfahren) auf 1.56 g/h steigern konnten.^[104] Dieses anhaltende Interesse daran effiziente Synthesewege für **34** zu entwickeln, verdeutlicht die große Bedeutung dieses Komplexes, nicht nur als CpRu^+ -Transferreagenz, sondern auch als (Prä-)Katalysator für diverse Reaktionen.

3.3.3.1 Katalytische Aktivität von $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]^+$

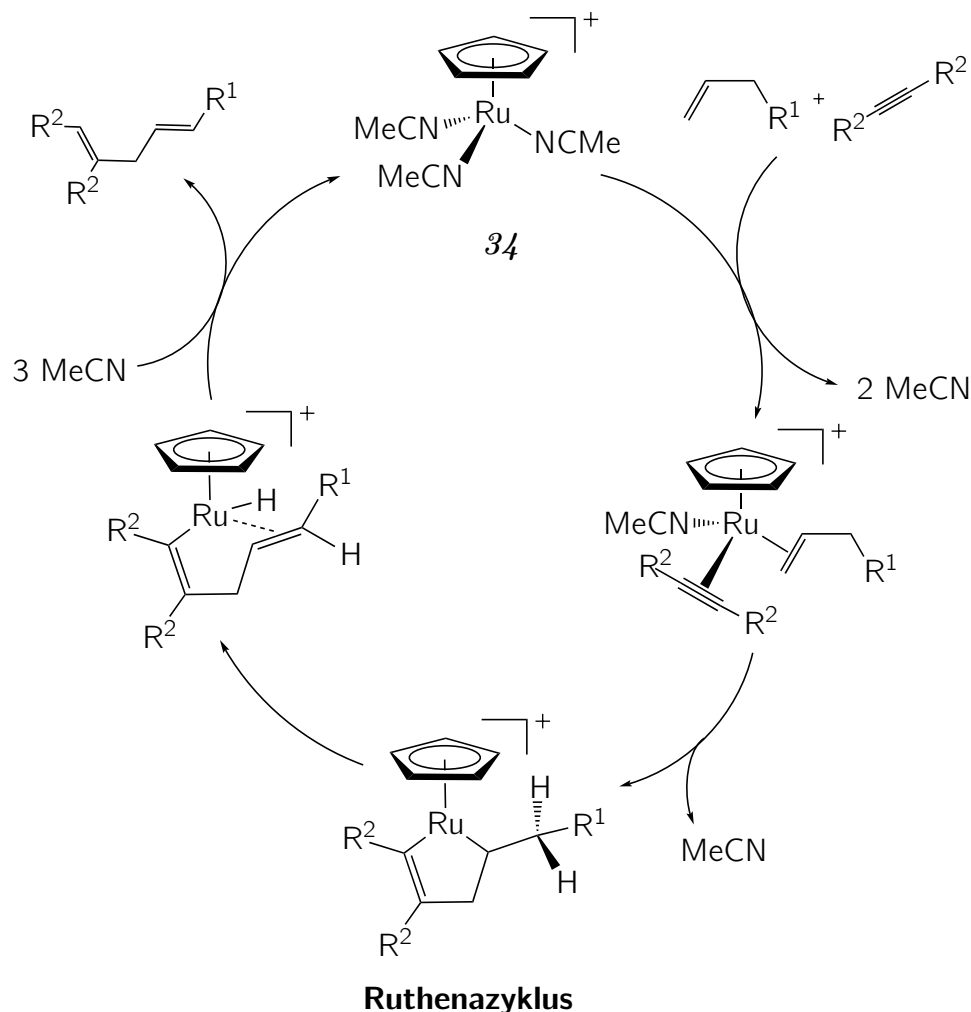
Viele Rutheniumkomplexe der allgemeinen Struktur $[\text{CpRuX}_3]^+$ sind dafür bekannt, dass sie eine Vielzahl von C-C-Bindungsknüpfungen ermöglichen bzw. als Katalysator bei Redox-Isomerisierungen oder auch als katalytisch aktive Lewisäure eingesetzt werden können.^[105]

Mit $\text{X}=\text{MeCN}$ ergibt sich daraus das bereits bekannte CpRu^+ -Transferreagenz **34**, das $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]^+$. Seine katalytische Aktivität resultiert dabei, wie auch seine Wirksamkeit als Transferreagenz, aus der Labilität der Acetonitrilliganden.

Bekannt ist es vor allem in der Katalyse von inter- und intramolekularen Alder-En-Kupplungen,^[106–109] aber auch in der Cyclotrimerisierung von Alkinen,^[110] der intermo-

lekularen Hydrosilylierung von internen Alkinen^[111] oder auch der OH-Insertions- und Kondensationsreaktionen an α -Diazocarbonylverbindungen^[112].

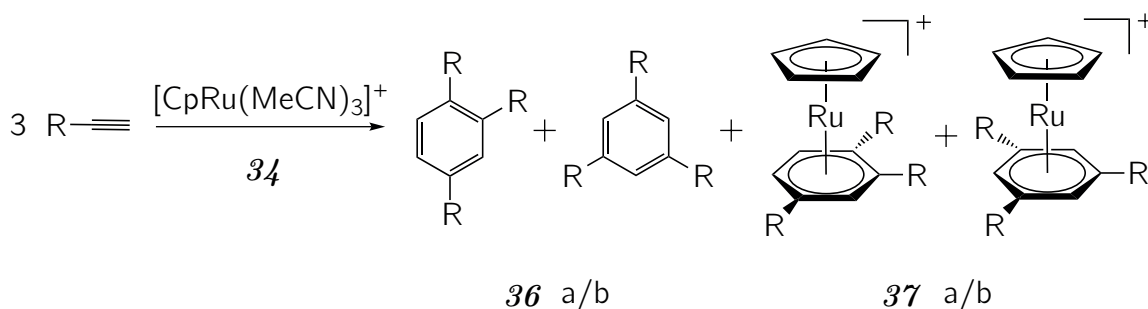
Alle diese Reaktionen haben gemein, dass mindestens ein Reaktand eine Alkinfunktion trägt, welche im Laufe der Reaktion umgesetzt wird. Durch die Labilität der Liganden ist das Rutheniumzentrum koordinativ stark ungesättigt und koordiniert daher gerne Alkinfunktionen. Von den klassischen Alder-En-Reaktionen ist bekannt, dass elektronenziehende Substituenten am Enophil die Reaktion beschleunigen,^[113] wie der exakte Mechanismus der rutheniumkatalysierten Reaktion ist, konnte allerdings nicht geklärt werden. Man nimmt jedoch an, dass er die Bildung eines Ruthenazyklus beinhaltet (Schema 5).^[105]



Schema 5: Wahrscheinlicher Mechanismus der durch $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]^+$ katalysierten Alder-En-Reaktion.^[105]

Die oben bereits genannte Cyclotrimerisierung von Alkinen ist im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls eine sehr interessante Reaktion, liefert sie doch, neben den rein organischen Produkten, auch direkt die entsprechenden kationischen Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplexe (Schema 6). Allerdings kann man $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]^+$ in diesem Fall

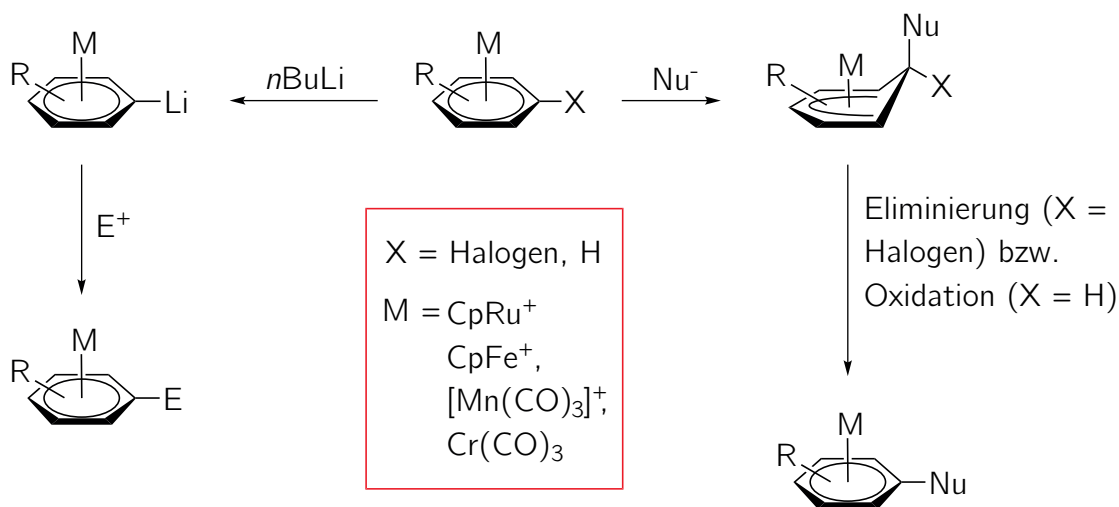
nicht mehr uneingeschränkt als „Katalysator“ bezeichnen, da die Bildung der kationischen Komplexe zu seinem irreversiblen Verbrauch führt.^[110]



Schema 6: Durch $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]^+$ katalysierte Cyclotrimerisierung von Alkinen.^[110]

3.3.4 Isovalenzelektronische Fragmente zu CpRu^+

Zusätzlich zu der, durch Koordination des kationischen CpRu^+ -Fragment gebildeten Gruppe von Komplexen, gibt es noch einige dazu verwandte, die ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigen. Sie werden aus den zu CpRu^+ isovalenzelektronischen Fragmenten CpFe^+ , $[\text{MnCO}_3]^+$ und CrCO_3 gebildet. Diese wirken als π -Lewissäure und beeinflussen durch ihre Koordination die Reaktivität gegenüber Nukleophilen und Elektrophilen, sowohl die des aromatischen Ringes, als auch die seiner Substituenten deutlich.^[114,115]



Schema 7: Elektrophile (links) bzw. nukleophile (rechts) Addition/Substitution an Metall-Arenkomplexen. Die Lithiierung und anschließende Reaktion mit Elektrophilen ist vor allem anhand der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe untersucht worden.^[87,116]

3.3.4.1 Reaktion mit Nukleophilen

Die Aktivierung des aromatischen Ringes für eine nukleophile Reaktion steigt in der folgenden Reihe: $\text{CrCO}_3 \ll \text{CpRu}^+ \approx \text{CpFe}^+ < [\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$.^[85] Die Regioselektivität wird dabei

durch die Substituenten des Ringes bestimmt. So gilt z. B. für FeCp^+ -Komplexe, dass Donatoren (wie $-\text{NR}_2$ oder $-\text{OMe}$) in *meta*-Position dirigieren, während Substituenten mit Akzeptoreigenschaften (z. B. $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$ oder $-\text{CN}$) zur Substitution in *ortho*-Position führen.^[87] Je nachdem ob es sich bei dem substituierten Atom formal um ein Wasserstoffatom oder um ein Halogen handelt, spricht man von einer nukleophilen Addition oder einer nukleophilen Substitution. Die dabei zunächst gebildeten η^5 -Komplexe (Schema 7) sind häufig stabil und können ebenfalls charakterisiert werden.^[84,117,118]

Einige Reaktivitätsunterschiede gibt es dann aber doch. Während z. B. eine Vielzahl unterschiedlich starker Nukleophile an CpFe^+ -Verbindungen addiert,^[87,119–121] sind die CpRu^+ -Komplexe im Vergleich etwas weniger elektrophil (vgl. 3.3.1). Sie haben aber den Vorteil, dass die Metall-Aren-Bindung unter milderen Reaktionsbedingungen geknüpft und auch wieder gelöst werden kann.^[87] Die photolytische Spaltung ist wiederum effizienter bei den CpFe^+ -Komplexen.^[114]

Die Spaltung der Mn- bzw. Cr-Aren-Bindung (unter Freisetzung des modifizierten Aromaten) erfolgt ausschließlich oxidativ (Schema 7), wobei die $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Komplexe deutlich robuster sind, als die analogen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Verbindungen.^[114]

3.3.4.2 Reaktion mit Elektrophilen

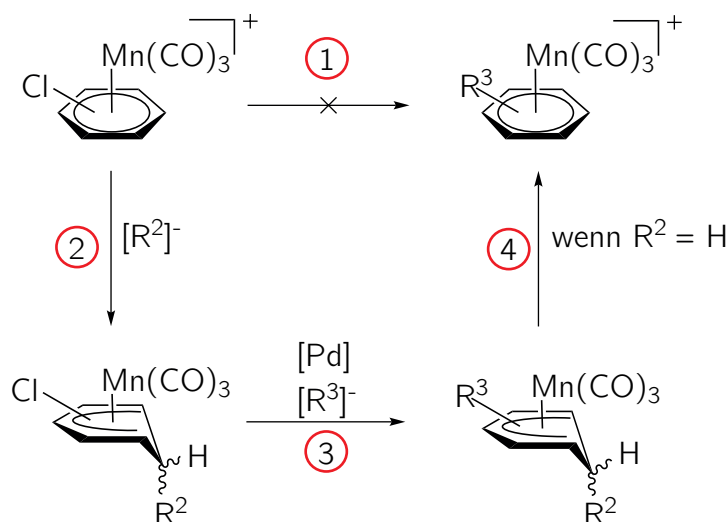
Durch die Koordination des Metallfragmentes wird aber nicht nur die Reaktion mit einem Nukleophil begünstigt, sondern gleichzeitig steigt auch die Acidität der aromatischen Wasserstoffatome. Diese können dann mit starken Basen, wie z. B. Lithiumdiisopropylamid oder *n*-Butyllithium, deprotoniert werden (Schema 7) und die entstehenden Nukleophile mit Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden (④, Schema 7). Im Gegensatz zur nukleophilen Addition verläuft dieser Mechanismus nicht über einen η^5 -Komplex, sondern die Haptizität bleibt durchgängig erhalten.^[87,116]

3.3.4.3 Kreuzkupplungsreaktionen

Der elektronenziehende Charakter der betrachteten Komplexfragmente beeinflusst logischerweise auch die Reaktivität der komplexierten Aromaten in Kreuzkupplungsreaktionen. Vor allem die Reaktion an chlorierten Aromaten, die, im Gegensatz zu den Iodiden und Bromiden, im Allgemeinen als eher unreaktiv in einer Kreuzkupplung angesehen werden, ist vielfach untersucht worden.

Im Fall kationischer η^6 -Tricarbonylmangan-Komplexe läuft die oxidative Addition an die $\text{Pd}(0)$ -Spezies, aufgrund des starken Elektronenzugs des $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ zwar sehr leicht (bei Raumtemperatur) ab, die dabei isolierten Mn-Pd-Komplexe sind aber völlig inaktiv in den weiteren Reaktionsschritten des Katalysezyklus (Schema 8, ①). Vermutlich verhindert die geringe Elektronendichte am Aromaten, die die oxidative Addition zuvor begünstigt hatte, nun die Insertion des CO.^[122]

Daher ist für $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ -Komplexe die Modifikation des Arens mit Hilfe einer Kreuzkupplungsreaktion bisher nur ausgehend von den jeweiligen neutralen η^5 -Komplexen durchgeführt worden (Schema 8, ② & ③). Die Arbeitsgruppe von Rose-Munch konnte hier neben Stille-, - und Sonogashira-Kupplungen,^[123] 2011 auch ein Suzuki-Syntheseprotokoll



Schema 8: Einzig mögliche Syntheseroute um $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Komplexe mit Hilfe einer Kreuzkupplung, über den Umweg der η^5 -Komplexe, zu modifizieren.^[123]

erfolgreich anwenden.^[124] Der eigentliche, nun modifizierte, η^6 -Komplex kann im Anschluss durch eine Hydridabstraktion erhalten werden (Schema 8, ④).

Die neutralen η^6 -Tricarbonylchrom-Komplexe lassen sich hingegen, vermutlich auch aufgrund des geringeren Elektronenzugs der neutralen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit, auch direkt, ohne den Umweg über die η^5 -Koordination, in einer Kreuzkupplungsreaktion modifizieren. Wie Untersuchungen an chlorierten Aromaten zeigten, soll die Koordination von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ dabei ähnlich aktivierend wirken, wie eine Nitrogruppe in *para*-Position zum Chlorid.^[125]

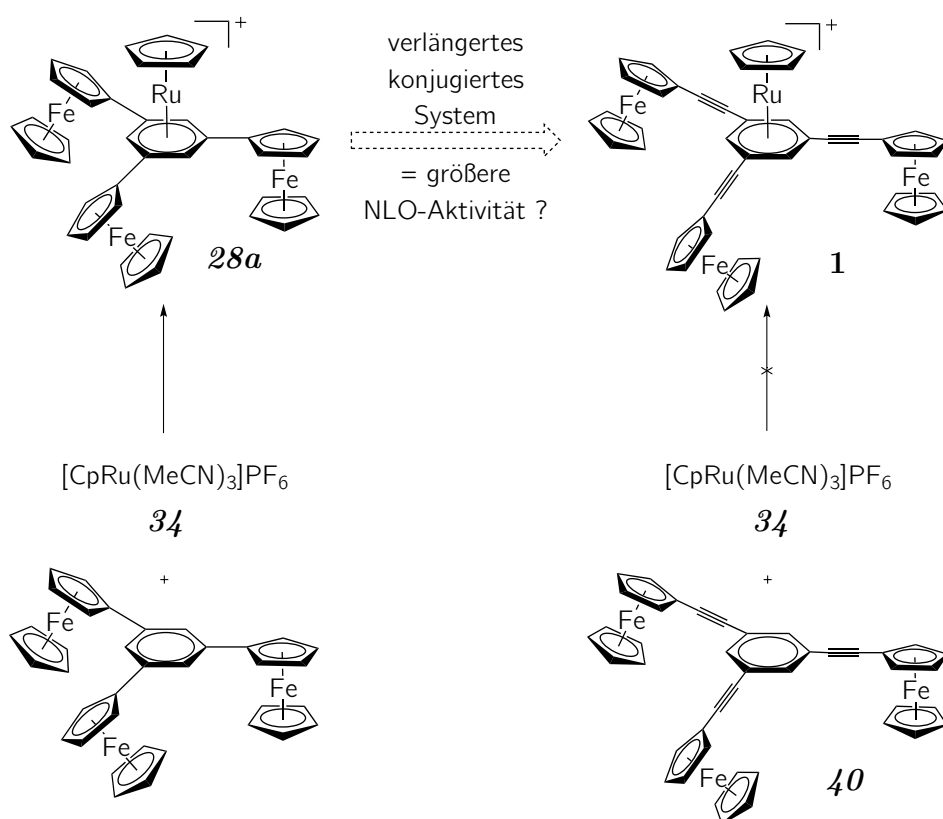
Bei den Komplexen mit Metallen der Gruppe 8 (CpFe^+ bzw. CpRu^+) schrumpft die Anzahl der erfolgreichen Kreuzkupplungen auf einige wenige zusammen. Die erste erfolgreiche Kreuzkupplung an einem kationischen CpFe^+ -Komplex gelang Aoki *et al.* 1991, allerdings nur unter Einsatz von 0.5 Äquivalenten „Katalysator“. Das Produkt der oxidativen Addition konnte isoliert werden, aber, im Gegensatz zum $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Additionsprodukt, gelang auch dessen weitere Umsetzung mit CO .^[126]

Die Kreuzkupplung eines kationischen CpFe^+ -Komplexes, unter Verwendung von tatsächlich katalytischen Mengen des Palladium-Katalysators, gelang schließlich zwei anderen Forschungsgruppen mit Hilfe einer Stille-^[127] bzw. einer Suzuki-Reaktion.^[128]

Für die Rutheniumkomplexe ist bisher kein erfolgreiches Syntheseprotokoll publiziert worden.

4 Zielsetzung

In Fortsetzung der Arbeiten von Steffens^[78] war Ziel dieser Arbeit den bereits bekannten vierkernigen NLO-Chromophor **28a** zu modifizieren und so möglicherweise dessen NLO-Aktivität zu steigern. In Kapitel 2.4.4.2 wurden die verschiedenen Einflussfaktoren auf die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit β bereits besprochen und es ist, anhand des in Gl. 2.20 dargelegten Zusammenhangs, bekannt, dass eine vergrößerte Konjugationslänge des D- π -A-Systems zu einer erhöhten NLO-Aktivität führen kann.



Schema 9: Aufgabenstellung 1: Synthese eines an **28a** angelehnten 3D-NLO-Chromophors mit verlängertem konjugierten π -System.

Daher sollte das π -System des dreifach Ferrocenyl-substituierten CpRu^+ -Komplex **28a** um jeweils eine Alkinfunktion pro Substituent erweitert werden und so den neuen, potentiellen NLO-Chromophor **1** liefern (Schema 9).

Eine analog zur Darstellung von **28a**^[81] gestaltete Synthesestrategie war nicht möglich, da das Vorhandensein der Alkinbrücken eine direkte Koordination des CpRu^+ -Fragments

unmöglich macht. Denn begründet in der Affinität bzw. katalytischen Aktivität des Transferreagens $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ **34** gegenüber Alkinfunktionen kommt es dabei zu dominierenden, aber unerwünschten Nebenreaktionen.^[78,129]

Aus diesem Grund sollte eine alternative Strategie erarbeitet werden, um **1** erfolgreich darstellen zu können. Die Herausforderung bestand vor allem darin, dass ähnliche Verbindungen in der Literatur nahezu unbekannt sind und es bisher z. B. kein erfolgreiches Syntheseprotokoll für die Kreuzkupplung an CpRu^+ -Komplexen gab.

Im Arbeitskreis Heck waren zwar bereits erste Erfolge auf diesem Gebiet, im Zuge der Darstellung von mono- und 1,4-disubstituierten alkinverbrückten Ferrocenyl-substituierten CpRu^+ -Komplexen, erzielt worden,^[130] allerdings gestaltete es sich zunächst schwierig diese Ergebnisse auf die tetranuklearen 1,3,5-substituierten Komplexe zu übertragen.^[130,131]

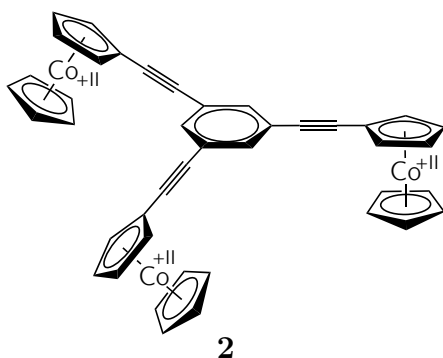


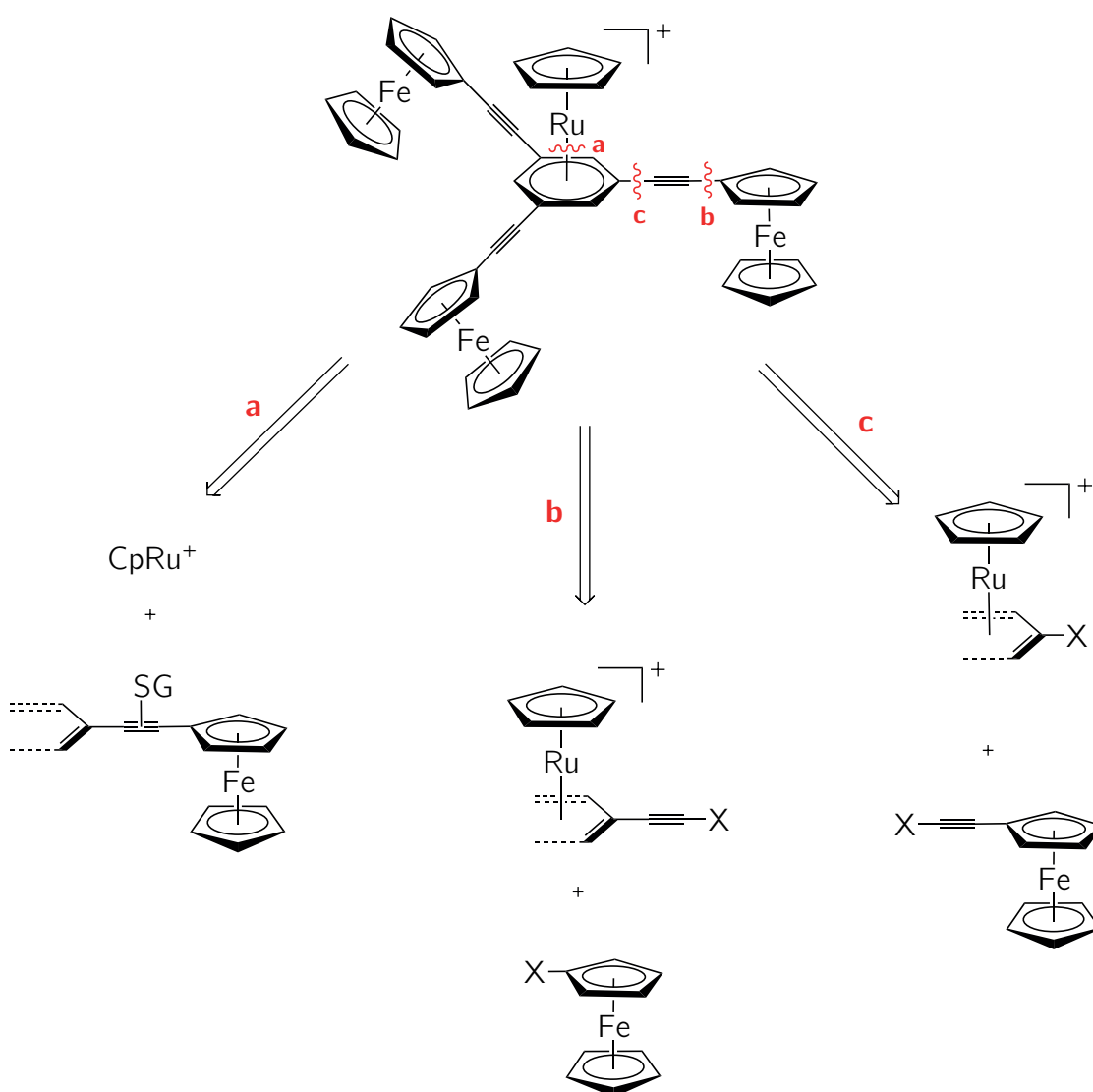
Abbildung 23: Aufgabenstellung 2: Synthese eines dreikernigen, alkinverbrückten Chromophors mit paramagnetischen Metalloceneinheiten.

Darüber hinaus sollte ein dreikerniger, ebenfalls alkinverbrückter potentieller NLO-Chromophor synthetisiert werden. Dieses sollte anstelle der diamagnetischen Ferrocenylsubstituenten, paramagnetische Cobaltocenylsubstituenten tragen (Abb. 23). Ein solcher paramagnetischer NLO-Chromophor wäre besonders vor dem Hintergrund von *Magnetization-induced second harmonic generation* (Kap. 2.4.5) interessant.

Die Bestimmung der nichtlinear optischen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen sollte dann mit Hilfe von Hyper-Rayleigh-Streuungs-Experimenten an der Universität Leuven in Belgien erfolgen.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Teil 1: Der vierkernige D- π -A-Sandwichkomplex



Schema 10: Retrosynthetische Darstellung der verfolgten Strategien zur Synthese des vierkernigen Zielkomplex. SG = Schutzgruppe, X = Abgangsgruppe

Ausgehend vom aktuellen Kenntnisstand erscheinen mehrere Synthesestrategien plausibel um die gewünschten Komplexe darzustellen. Im Rahmen dieser Dissertation wurden zwei Strategien ausgearbeitet.

In der ersten Strategie (Kapitel 5.1.1 und 5.1.2) erfolgt vor der Koordination des CpRu^+ -Fragments die Einführung einer Schutzgruppe für die Alkinfunktion, um so die unerwünschte Nebenreaktion des Transferreagenzes mit dieser Alkinfunktion zu verhindern (Schema 10, a und b). Alternativ dazu (Kapitel 5.1.4) erfolgt die Einführung der Alkinfunktion erst im letzten Reaktionsschritt über das Metallocenderivat (Schema 10, c).

Weitere Synthesestrategien sind denkbar, haben aber stets offenkundige Nachteile. So müsste zum Beispiel eine zu der in Abbildung 6 analoge 2+2+2-Cycloaddition von den entsprechenden Diinen ausgehen. Die Vielzahl der dabei theoretisch möglichen Produkte ist nicht nur mit inakzeptablen Ausbeuteverlusten, sondern auch mit einem außerordentlichen Trennproblem verbunden.^[132,133]

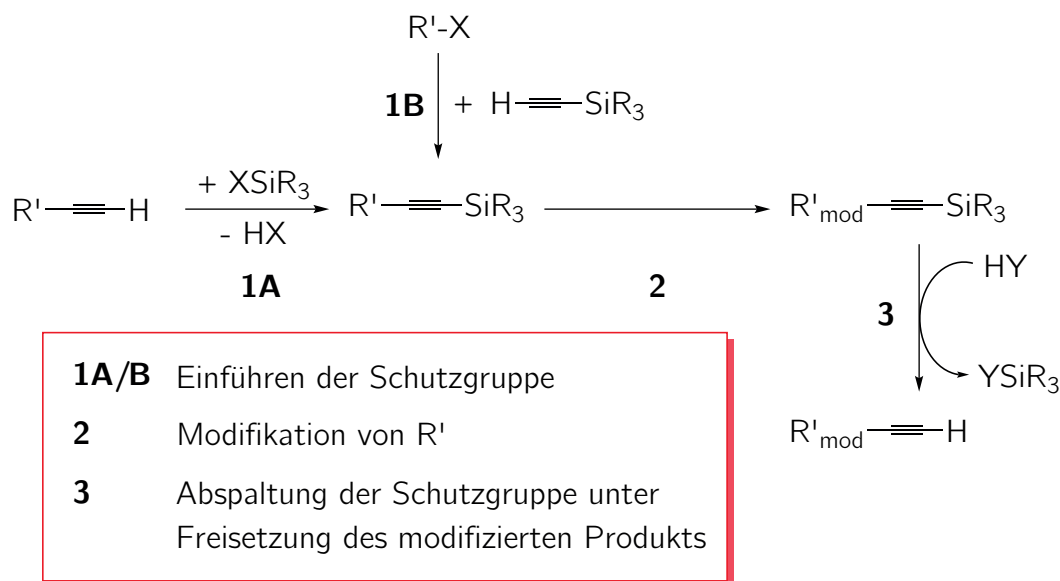
Kernproblem jeder Synthesestrategie ist es, die Reaktion eines, auf unterschiedliche Weise, labil gebundenen CpRu^+ -Fragments mit der Alkinfunktion zu verhindern (siehe auch Kap. 3.3.3.1). In den folgenden Abschnitten werden nun die unterschiedlichen Ansätze dazu und die daraus gewonnenen Erkenntnisse im Einzelnen dargestellt.

5.1.1 Reaktionsstrategie 1: Schützen der Alkinfunktion durch eine Silyl-Schutzgruppe

Abhängig davon ob endständige oder interne Alkine geschützt werden sollen, sind Silylgruppen ($-\text{SiR}_3$) und Dicobalthexacarbonyleinheiten ($\text{Co}_2(\text{CO})_6$) die gängigsten Schutzgruppen.^[134,135]

Trialkylsilylgruppen eignen sich dabei nicht nur zum Schutz terminaler Alkine (Schema 11, 1A), sondern werden oft genutzt um parallel auch die Alkineinheit einzuführen (Schema 11, 1B). Hagihara^[136] und Lau^[137] entwickelten dieses Prinzip anhand der Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Trimethylsilylacetylen und ermöglichten so einen präparativ einfachen Zugang zu den entsprechenden Alkinen. Der erste Schritt dieser Strategie, die durch Kupfer(I)-iodid und Dichloridobis(triphenylphosphin)palladium(II) katalysierte Kreuzkupplung, ist als Hagihara-Sonogashira-Reaktion bekannt. Abhängig von der Funktionalisierung des Moleküls muss die Reaktivität der eingesetzten Silylschutzgruppe entsprechend angepasst werden, häufig vor allem im Hinblick auf ihre spätere Abspaltung. Hier gibt es für zahlreiche Fragestellungen maßgeschneiderte Strategien. Diese machen sich vor allem die unterschiedlichen Labilitäten der Silylsubstituenten, z. B. gegenüber Basen, Fluoriden, Silbersalzen, etc. zunutze.^[134]

Die Möglichkeit Silylgruppen als Schutzgruppen für Alkinfunktionen einzusetzen, beruht dabei im Wesentlichen auf zwei Faktoren. Zum einen schirmt ein solcher Substituent die Alkinfunktion sterisch (mehr oder weniger) ab, zum anderen wird durch die Einführung der Silylgruppe das acide und damit sehr reaktive Alkinproton ersetzt. Darüber hinaus ist bekannt, dass Silylgruppen auch in der Lage sind, die elektronischen Eigenschaften der benachbarten C,C-Bindungen zu verändern. Durch Hyperkonjugation mit dem α - bzw. β -Kohlenstoffatom der C,C-Dreifachbindung können positive Ladungen,



Schema 11: Überblick der einzelnen Synthesestufen beim Einsatz von Silylfunktionen als Alkylschutzgruppen.

z. B. während der Protonierung von Phenyltrimethylsilylacetylen, stabilisiert werden.^[138] Man spricht in diesem Fall vom α - bzw. β -Silyl-Effekt.^[139] Stützend auf Untersuchungen von Tolman zu sterischen und elektronischen Eigenschaften von Phosphinliganden,^[140] belegten Giering und Mitarbeiter, dass χ^1 ein Maß für die Größe der Lewis-Basizität bzw. des σ -Donatoreffekts des entsprechenden Phosphinsubstituenten PR_3 darstellt.^[141,142] Im Rahmen weiterführender Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass dieses Modell auch auf die zu R_3P isostrukturellen R_3Si -Funktionen übertragen werden kann. Dies gilt nicht nur für den elektronischen Parameter χ , sondern auch für den Kegelwinkel θ , der die Summe der Richtungen beschreibt, aus denen ein Angriff auf das betrachtete Atom unmöglich ist.^[143] Je größer der Winkel θ , umso stärker wird das Atom durch den betrachteten Substituenten, wie z. B. $-\text{SiR}_3$ abgeschirmt.

Möchte man für ein gegebenes synthetisches Problem die Wirksamkeit von Silylschutzgruppen SiR_3 in Abhängigkeit von ihren organischen Substituenten R untersuchen, so müssen zwei Gesichtspunkte beurteilt werden. Zum einen ist es der Einfluss der Substituenten R auf eine mögliche Reaktion am Siliciumatom, wie z. B. die Desilylierung im Rahmen einer später gewünschten Abspaltung der Schutzgruppe, zum anderen ist es der Einfluss den die Substituenten R sowohl sterisch (θ) als auch elektronisch (χ) auf einen Angriff auf ein benachbartes, potentiell reaktionsfähiges Zentrum haben.^[144]

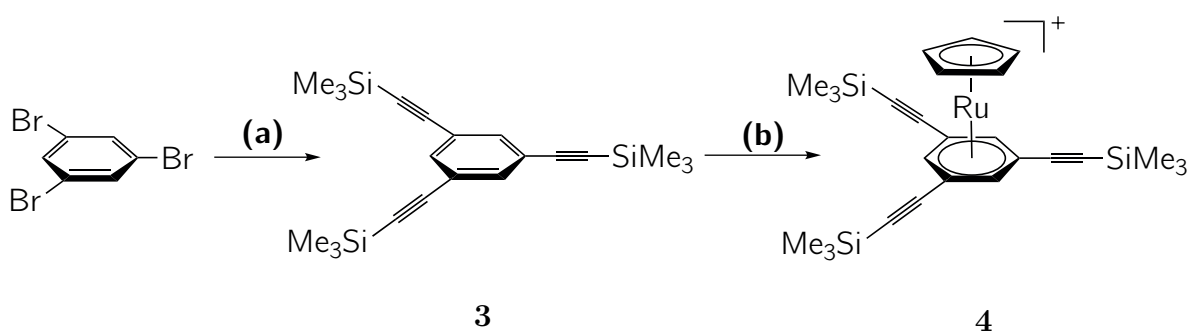
5.1.1.1 Die Trimethylsilyl-Schutzgruppe

Eine der gängigsten unter den Silylschutzgruppen ist die Trimethylsilyl (TMS)-Schutzgruppe. Diese sollte in dieser Arbeit nicht nur als terminale Alkylschutzgruppe während

¹ Die Größe von χ ergibt sich aus der Lage der A_1 -Carbonylbande des entsprechenden $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplexe im IR-Spektrum.^[140]

der Einführung der kationischen CpRu^+ -Einheit dienen, sondern ermöglichte auch einen eventuellen Zugang zum angestrebten vierkernigen $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[1,3,5\text{-tris}(\text{ethindylferrocenyl})-\eta^6\text{-benzol}]\text{ruthenium(II)-Komplex } \mathbf{1}$ über eine anschließende Hiyama-Kreuzkupplung (Kap. 5.1.1.4).^[145]

Synthese Die Einführung der Schutzgruppe, und im selben Reaktionsschritt auch der Alkinfunktion, erfolgte nach einer von Long und Mitarbeitern beschriebenen Synthese.^[146] Ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol wurde das 1,3,5-Tris(trimethylsilylethindyl)benzol **3** in einer Kreuzkupplungsreaktion nach Hagihara-Sonogashira dargestellt. Wie gewünscht konnte nun durch Reaktion von **3** mit dem CpRu^+ -Transferreagenz, dem [Tris(acetonitril)($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})]\text{ruthenium(II)-hexafluoridophosphat } \mathbf{34}$, die Akzeptorfunktion eingeführt werden, ohne dass es zu der unerwünschten Nebenreaktion kam. Die Reaktion erfolgte unter Rückfluss in 1,2-Dichlorethan und das Produkt, der $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-tris(trimethylsilylethindyl)benzol})\text{ruthenium(II)-Komplex } \mathbf{4}$ konnte durch Fällung erhalten werden (Schema 12).



Schema 12: Syntheseschritte zur Darstellung des Trimethylsilyl-geschützten Komplex **4**. (a) $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, HNEt_2 , $50\text{ }^\circ\text{C}$, Ausbeute: 80 %.^[146] (b) $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$, 1,2-Dichlorethan, $85\text{ }^\circ\text{C}$, Ausbeute: $\leq 77\text{ }%$.

Problematisch war es, den Komplex rein zu isolieren. Wiederholte Fällungen, Säulenchromatographie mit unterschiedlichsten Lösungsmittelkombinationen und auch der Versuch durch einen Austausch des Anions (PF_6^- gegen BPh_4^-) die Löslichkeit der Verbindung so zu beeinflussen, dass sie rein erhalten werden kann, scheiterten. Der Komplex wies stets eine braune Farbe auf, obwohl die spätere Erfahrung mit verwandten Komplexen zeigt, dass die reine Verbindung als nahezu farblos bis hellgelb zu erwarten ist (Kap. 5.1.1.2).

Charakterisierung Das Auftreten einer braunen Verunreinigung wurde auch im Falle analoger Synthesen anderer CpRu^+ -Komplexe beobachtet und ist in der Literatur beschrieben.^[97] Allerdings gelang es dort stets diese abzutrennen, so dass unklar bleibt, ob es sich um die gleiche Verunreinigung handelt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komplex **4** lieferte leider keinen Hinweis auf die Identität der Verunreinigung. Neben den zu erwartenden Singulets der Aren- und Cp-Protonen ist die Intensität des Signals der Methylgruppen stark erhöht. Statt der erwarteten 27 Protonen ergibt sich ein Integral in Höhe von 77 Protonen. Im Falle der Ausgangsverbindung **3** war eine solche Intensitätssteigerung nie

beobachtet worden. Mit Hilfe von NMR-Experimenten mit unterschiedlichen Relaxationszeiten wurde untersucht, ob ein Relaxationseffekt für die Verbreiterung verantwortlich sein könnte. Dies lies sich jedoch nicht bestätigen. Ein ^1H – ^{29}Si –HMBC-Experiment zeigte eine leichte Aufspaltung des Korrelationssignals der Methylgruppe zum Siliciumkern ($\delta = 15\text{ ppm}$, allerdings ohne Einsatz eines entsprechenden Standards) in Form eines Dubletts ($J = 7\text{ MHz}$). Das ^{29}Si -Signals liegt im Bereich der für eine TMS-Gruppe erwarteten chemischen Verschiebung. Eine Heterogenität, der zu dem Signal bei 0.26 ppm gehörenden Kerne, könnte die Verbreiterung erklären, trägt allerdings wenig zur Identifizierung der Verunreinigung bei.

Auch ein ESI-HRMS-Spektrum konnte dies nicht klären. Die, neben dem eigentlichen Molekülionenpeak bei $m/z = 533.1079$, auftretenden Signale konnten nicht zugeordnet werden. Vorstellbar ist, dass die sterische Abschirmung durch die Trimethylsilylgruppe nicht groß genug ist ($\theta = 118^\circ$ ^[143]) und es daher doch zu Nebenreaktionen zwischen dem CpRu^+ -Transferreagenz und der Alkinfunktion kommt. Štěpnička und Mitarbeiter stellten anhand einer ähnlichen Reaktion fest, dass der dabei entstehenden Cyclobutadien-Komplex „relativ instabil“ ist.^[129] Es könnte daher sein, dass die braune Verunreinigung sich aus solchen Abbauprodukten zusammensetzt.

Darüber hinaus ist die Trimethylsilylgruppe vergleichsweise empfindlich gegenüber Hydrolyse, was sich auch aus ihrem geringen sterischen Anspruch ergibt.^[134,147,148] Sollte, im Rahmen der Reaktionsführung oder der versuchten Reinigung, eine Desilylierung stattgefunden haben, könnte es durch die dann frei zugänglichen terminalen Alkinfunktionen zu Nebenreaktionen gekommen sein. In diesem Fall könnte das zu große Signal für die Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum dann auch durch die Überlagerung mit dem Signal eines entsprechenden Me_3SiX -artigen Abbauprodukts erklärt werden.

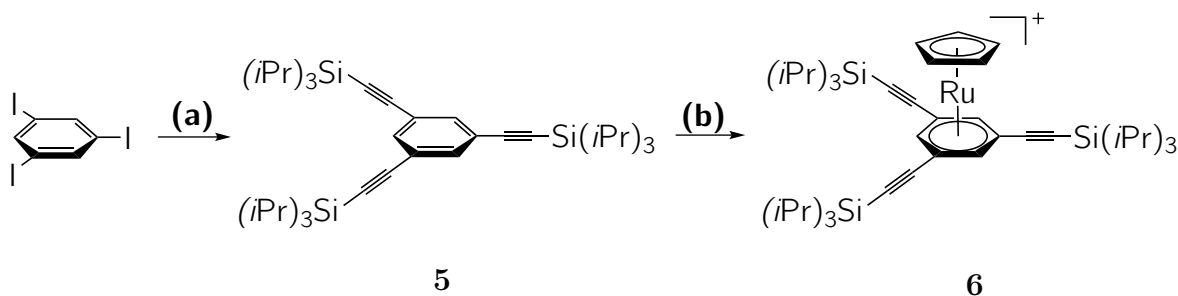
5.1.1.2 Die Triisopropylsilyl-Schutzgruppe

Aufgrund der auftretenden Probleme bei der Reinigung des Trimethylsilyl-substituierten Komplexes **4** wurde nach einer alternativen Schutzgruppenstrategie gesucht. Wie bereits erwähnt, sollte bei diesen Erwägungen nicht nur die Effizienz des eigentlichen Schützens, im Hinblick auf unerwünschte Reaktionen an der Alkinbrücke, sondern auch die Möglichkeit einer späteren Reaktion am Siliciumzentrum bedacht werden. Die Wahl fiel schließlich auf die Triisopropylsilyl (TIPS)-Gruppe.

Im Vergleich zur TMS-Gruppe ist die TIPS-Gruppe sterisch deutlich anspruchsvoller, was sich in einem deutlich größeren Tolman-Kegelwinkel θ_{TIPS} von 160° (zum Vergleich: $\theta_{\text{TMS}} = 118^\circ$) niederschlägt. Auch die σ -Donatorkapazität von TIPS ist größer als die der Trimethylsilyl-Gruppe ($\chi_{\text{TIPS}} = 3.75$ und $\chi_{\text{TMS}} = 8.55$), die TMS-Gruppe ist dementsprechend elektronegativer.^[143] Diese unterschiedlichen Eigenschaften können sich sowohl negativ, als auch positiv auswirken. Zwar ist davon auszugehen, dass die Triisopropylsilyl-Gruppe durch ihren hohen sterischen Anspruch einen unerwünschten Angriff der CpRu^+ -Einheit auf die Alkinbrücke besser verhindern kann als die kleinere TMS-Gruppe, allerdings ist durch ihre geringere Elektronegativität die Elektronendichte innerhalb der Alkinbrücke im Vergleich zu **3** vermutlich erhöht. Dadurch steigt auch deren Nukleophilie und begünstigt so eine Reaktion mit dem kationischen Rutheniumfragment. Allgemein

lässt sich festhalten, dass die TIPS-Schutzgruppe eine Alkinbindung deutlich effizienter abschirmt als eine TMS-Gruppe.^[144]

Synthese Um dies näher zu untersuchen wurde, in einer an die Synthese von **3**^[149] angelehnten Reaktion, 1,3,5-Tris(triisopropylsilylethindiy)benzol **5** erfolgreich synthetisiert (Schema 13, Reaktionsschritt (a)). Statt 1,3,5-Tribrombenzol wurde 1,3,5-Triiodbenzol verwendet um eine quantitative Substitution durch das deutlich teurere Triisopropylsilylacetylen zu garantieren. Die Reaktion verläuft bereits bei Raumtemperatur und liefert **5** in guter Ausbeute (89 %). Durch Umkristallisation aus Ethanol konnte die Verbindung kristallin erhalten werden.



Schema 13: Syntheseschritte zur Darstellung des Triisopropylsilyl-geschützten Komplex **6**. (a) $(i\text{Pr})_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$, $[\text{Pd(II)Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, HNEt_2 , RT, Ausbeute: 89 %. (b) $[\text{CpRu(NCMe)}_3]\text{PF}_6$, 1,2-Dichlorethan, 85 °C, Ausbeute: 70 %.

Die Koordination der Akzeptoreinheit CpRu^+ erfolgte bei 85 °C durch Zugabe von $[\text{CpRu(NCMe)}_3]\text{PF}_6$ (Schema 13, Reaktionsschritt (b)). Wie erhofft stellte sich die Reinigung des $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-tris(triisopropylsilylethindiy)benzol})\text{rutheniumhexafluoridophosphats}$ **6** leichter dar als für das TMS-Analogon **4**. Durch eine einfache Extraktion des im Überschuss eingesetzten **5** mit unpolarem Lösungsmittel und anschließendes Aufnehmen des erneut braunen Rückstandes in Aceton konnte, nach Fällung mit Petrolether, das Produkt **6** als kristalliner, farbloser Feststoff erhalten werden.

Der Austausch der Trimethylsilyl-Schutzgruppe gegen die Triisopropylsilyl-Schutzgruppe erwies sich als vorteilhaft im Hinblick auf die erfolgreiche Reinigung der gewünschten Sandwich-Verbindung. Dies ist vermutlich auf die stärkere sterische Abschirmung und die durch die voluminösen, unpolaren Reste verbesserte Löslichkeit des Komplexes **6** zurückzuführen.^[144]

Charakterisierung Die Identität von **6** konnte durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse belegt werden.

Die Einführung der kationischen CpRu^+ -Einheit resultierte, wie auch im Falle des TMS-Komplexes **4**, in einer deutlichen Verschiebung der Protonen des aromatischen Sechsrings zu niedrigeren Frequenzen (**5**: $\delta = 7.57\text{ ppm}$, **6**: $\delta = 7.02\text{ ppm}$; Aceton-d_6) im ^1H -NMR-Spektrum, was aufgrund der verringerten Elektronendichte zu erwarten war.

Eher unerwartet war, dass die charakteristische IR-Bande der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung^[150] zwar für die organische Vorläuferverbindung **5** bei $\tilde{\nu} = 2162\text{ cm}^{-1}$ deutlich zu erkennen ist

((a), Abb. 24), im Falle des Rutheniumkomplexes **6** aber nur eine sehr geringe bis keine Intensität aufweist ((b), Abb. 24).

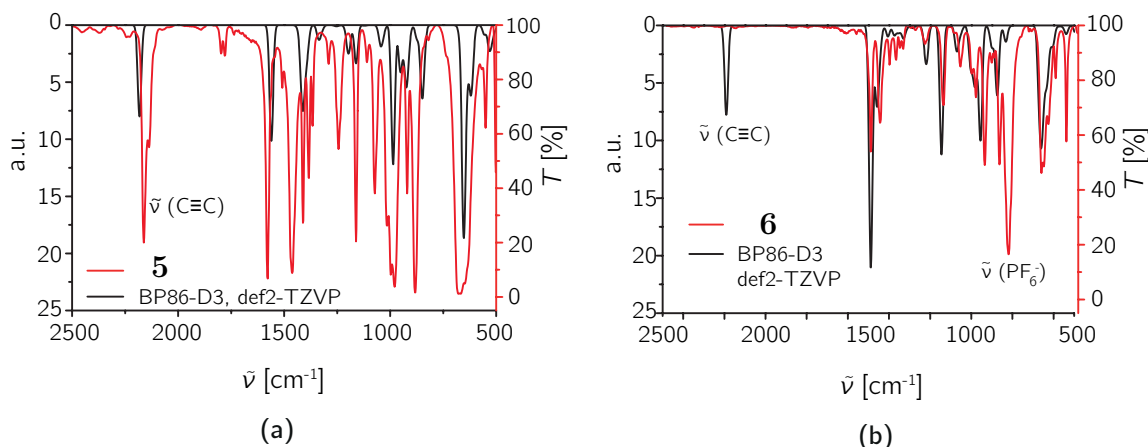


Abbildung 24: (a) IR-Spektrum von **5** und (b) **6** im Vergleich (KBr-Pressling). In schwarz gezeigt ist das berechnete Vibrationsspektrum von **5** bzw. **6**. Auffällig ist das Fehlen der charakteristische IR-Bande der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Funktion im realen Spektrum von **6**.

Die geringe Intensität einer IR-Bande kann durch eine geringe Änderung des Dipolmoments während der entsprechenden Schwingung begründet sein.^[151] Eine Erklärung könnte sein, dass sich durch die Koordination des kationischen Fragments das Gesamtdipolmoment des Moleküls stark ändert. Es steht nun senkrecht zur Ebene des Sechsrings und damit auch zu den Alkinbindungen. Eine Schwingung in dieser Ebene wirkt sich daher viel schwächer auf das Dipolmoment des Moleküls aus als zuvor.

Eine derartig verringerte Intensität der Alkin-Valenzschwingungsbande durch chemische Modifikation des Moleküls wurde auch von Paul *et al.* beobachtet. Sie oxidierten das Eisenzentrum eines eigentlichen Donatorsubstituenten, änderten so die Richtung des Gesamtdipolmoments und beobachteten ebenfalls eine deutlich verringerte IR-Intensität.^[152]

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen² wurde versucht einen Hinweis auf die Ursache der fehlenden Alkinbande zu bekommen, allerdings sagen die dabei erhaltenen Vibrationsspektren (BP86/def2-TZVP) ebenfalls die Existenz einer solchen voraus ((a) bzw. (b), Abb. 24).

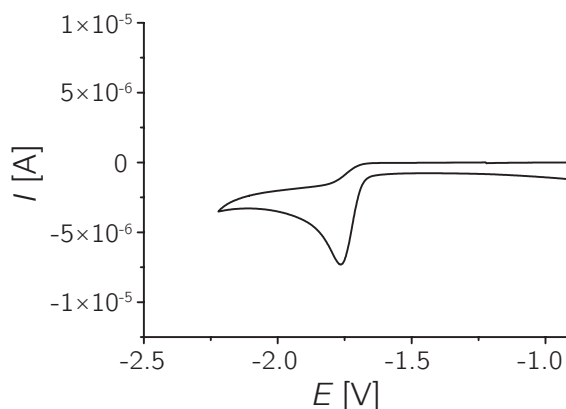


Abbildung 25: Ausschnitt des Cyclovoltammogramms von **6**. CH_3CN , 0.2 M TBAPF_6 , Pt als Standardelektrode, referenziert gegen $\text{FcH}/\text{FcH}^+ = 0$ V, Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s.

² Durchgeführt von M. Deffner aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Herrmann, Universität Hamburg.

Charakteristisch ist auch die neue Bande bei $\tilde{\nu} = 840 \text{ cm}^{-1}$, die dem PF_6^- -Ion zugeordnet werden kann.^[150,153]

Der TIPS-Komplex **6**, sowie die organische Vorläuferverbindung **5** wurde auch cyclovoltammetrisch untersucht. Im Falle von **6** konnte bei -1.77 V eine irreversible Reduktion festgestellt werden, die der Reduktion des CpRu^+ -Fragments zuzuordnen ist (Abb. 25). Redoxvorgänge die den organischen Teil des Komplexes betreffen würden, konnten im Bereich von -2.0 V – -1.5 V weder für Komplex **6**, noch für **5** beobachtet werden.

Molekülstrukturen Zwar konnte der TMS-geschützte Komplex **4**, vermutlich aufgrund der unbekannten Verunreinigung, nicht kristallisiert werden, bei den beiden Triisopropylsilyl-Verbindungen **5** und **6** gelang es jedoch, Kristalle zu erhalten, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Die Molekülstrukturen von **5** und **6** sind in Abbildung 26 gezeigt.

Der organische Ligand **5** kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$, während die Kristallstruktur von **6** mit Hilfe der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$ zu beschreiben ist.

Die sterisch anspruchsvollen Triisopropylsilyl-Substituenten weisen viele Rotationsfreiheitsgrade auf und durch die Einführung der Alkin-Spacer zwischen dem aromatischen Ring und dem Silylrest ergibt sich zusätzlich eine größere Flexibilität des gesamten Moleküls. Dies kann als Erklärung dafür dienen, dass der Bestimmtheitsgrad beider Molekülstrukturen, mit $R1 = 11.9\%$ (**5**) und $R1 = 9.2\%$ (**6**) begrenzt ist.

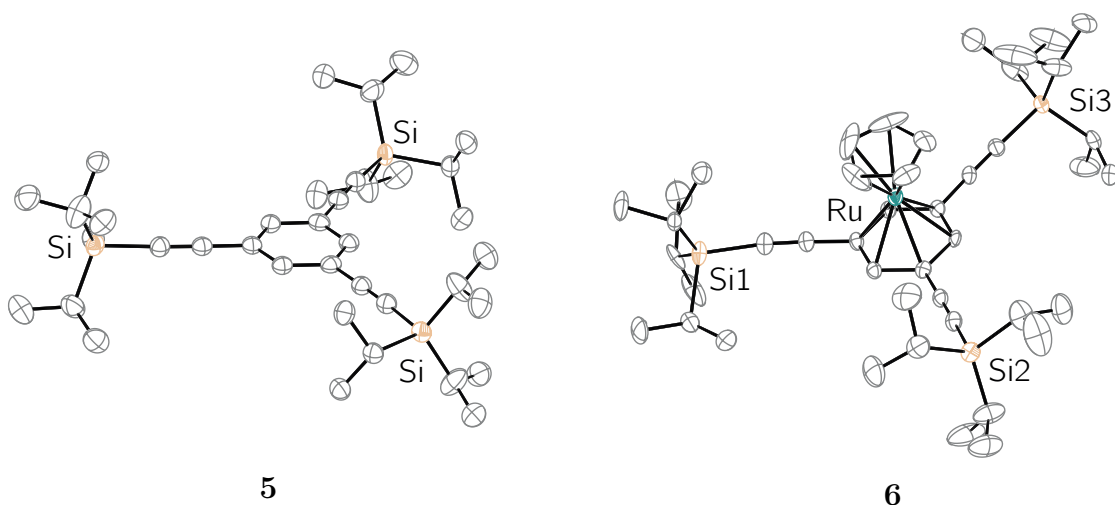


Abbildung 26: Molekülstrukturen der Verbindungen **5** und **6**. Wasserstoffatome und Fehlordnungen sind nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit. Im Falle von **6** wird außerdem das Anion nicht dargestellt.

Aufgrund ihrer geringen Bestimmtheit ist die Diskussion von Bindungslängen nicht sinnvoll. Auffällig ist dennoch, dass die Bindungswinkel der $-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-$ und $-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ Bindungen vom theoretisch, für sp -hybridisierte Kohlenstoffatome, erwarteten Bindungswinkel von 180° abweichen. Wobei die Abweichung für die $-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-$ Bindung mit $169.6(7)^\circ$ – $176.5(6)^\circ$ größer ist als für die $-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ Bindung ($174.8(8)^\circ$ – $178.7(7)^\circ$). Es ist möglich,

dass es sich dabei schlicht um einen Packungseffekt handelt, was dadurch unterstützt wird, dass alle der in der *Cambridge Structural Database*-Datenbank^[154] hinterlegten, vergleichbaren Molekülstrukturen dieses Merkmal aufweisen. Derartige Molekülstrukturen, die weniger als drei kondensierte aromatische Ringe in Kombination mit $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{iPr})_3$ -Funktionen aufweisen, gibt es nur wenige.

Im Falle des Akzeptor-substituierten Komplex **6** liegen die $-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen nicht in der Ebene des aromatischen Ringes, in Verbindung **5** hingegen schon. Stattdessen zeigen sie eine Neigung hin zum Ruthenium-Atom. Vermutlich überwiegt in diesem Fall die elektronische Wechselwirkung der p_π -Elektronen der Alkinbindungen mit den Orbitalen des Rutheniumzentrums, die sterische Abstoßung zwischen den Alkylresten und dem zentralen Cyclopentadienyling.

Mit Hilfe einer Methode, die aus den Strukturdaten einer Röntgenstrukturanalyse die Bestimmung des Tolman-Kegelwinkel θ ermöglicht,^[155] wurden diese bestimmt. Mit $\theta_{\text{TIPS}} = 179^\circ$ (**5**) und $\theta_{\text{TIPS}} = 191^\circ$ (**6**) liegen diese deutlich über dem Referenzwert von 160° .^[143]

Müller und Mingos beobachteten solche Abweichungen bei der statistischen Analyse von unterschiedlichen, mit Hilfe ihrer Methode bestimmten, Kegelwinkeln der selben funktionellen Gruppe an unterschiedlichen Molekülen, ebenfalls. Als Erklärung gaben sie an, dass im Falle großer sterischer Wechselwirkungen einzelne Substituenten oftmals Konformationen einnähmen, die zu einem größeren Kegelwinkel führen würden.^[155]

Diese Erklärung steht in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, dass der Winkel für die Verbindung **6**, mit dem zusätzlichen sterischen Anspruch der koordinierten Akzeptorfunktion, noch deutlicher vom Durchschnitt abweicht, als der der Verbindung **5**.

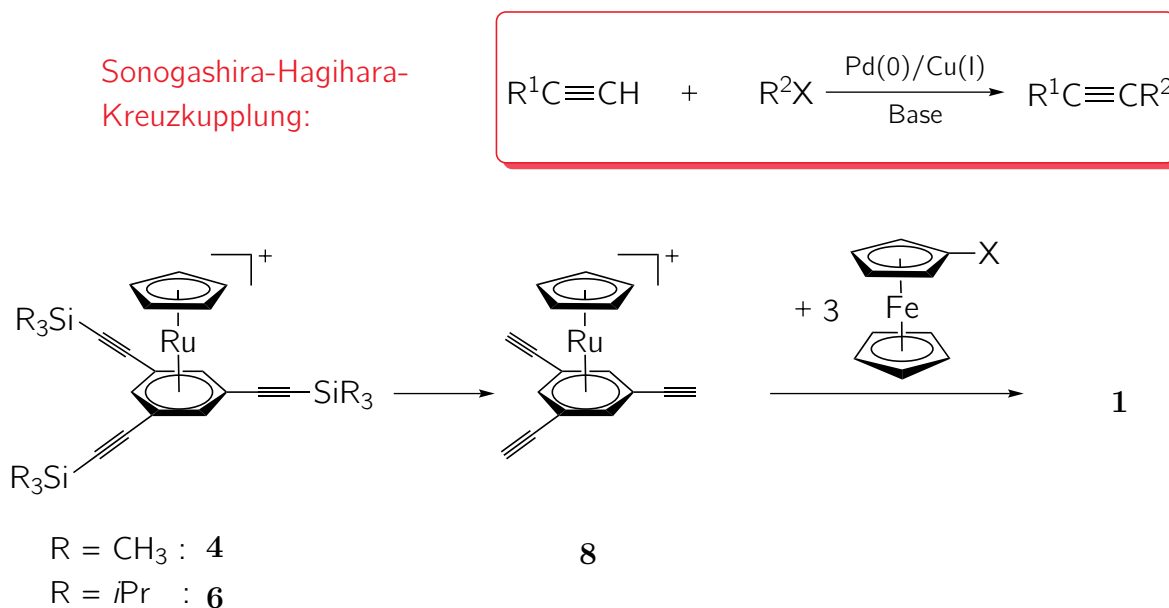
Durch Austausch des sphärischen PF_6^- -Anions gegen das sterisch deutlich anspruchsvollere Tetraphenylborat-Anion wurde versucht, die Flexibilität des Moleküls im Kristallgitter einzuschränken, um eine höhere Bestimmtheit der Struktur zu erzielen. Der Austausch des Anions gelang, Einkristalle besserer Qualität konnten jedoch auch vom $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-tris(triisopropylsilyl)ethindiy})\text{benzolruthenium(II)-tetraphenylborat}$ **7** nicht erhalten werden.

5.1.1.3 Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung

Eine häufig eingesetzte Methode zur Synthese asymmetrischer Alkine ist die Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung.^[156] Es handelt sich dabei um eine Palladium-Kupferkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion endständiger Alkine mit ungesättigten, organischen Halogeniden (Schema 14, oben). Bei den eingesetzten Halogeniden handelt es sich hauptsächlich um Bromide und Iodide, der organische Rest R^2 ist häufig ein Alkenyl-, Aren-, Acyl- oder Aminocarbonylrest. Auf Seiten des Alkins ist die Natur des Substituenten R^1 in weiten Grenzen variabel.^[157]

Um diese Reaktion in der Synthese von **1** nutzen zu können musste ein Weg gefunden werden, aus den silylgeschützten Komplexen **4** und **6** den freien, terminalen Alkinkomplex $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-tris(triethynyl)benzol})\text{ruthenium}]\text{hexafluoridophosphat}$ **8** darzustellen (Schema 14). Komplex **4** wurde dabei trotz der unbekannten

Verunreinigung eingesetzt, da die Hoffnung bestand sie auf diese Weise abtrennen zu können.

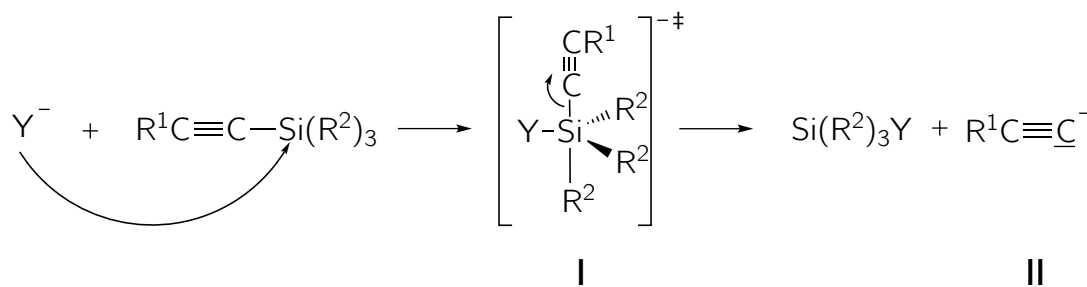


Schema 14: Geplante Synthese von **1** im Rahmen einer Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung ausgehend von **8**.

Es wurde bereits diskutiert, dass sich Trimethylsilyl- und Triisopropylsilyl-Schutzgruppen deutlich in ihren Reaktivitäten unterscheiden. Dieser Umstand muss natürlich auch bei der Freisetzung des terminalen Alkins berücksichtigt werden. Die TMS-Gruppe sollte, wie bereits diskutiert, dabei deutlich leichter abzuspalten sein. So ergibt sich für die Abspaltungsreaktion mit Natronlauge in Methanol für $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ eine relative Geschwindigkeitskonstante von 277. Die analoge Abspaltung der TIPS-Gruppe verläuft hingegen deutlich langsamer ($k_{\text{rel}} = 0.00074$).^[158] Dieser Trend setzt sich weiter fort. Während in zahlreichen Publikationen TMS-Schutzgruppen mit Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, unterschiedlichen Fluoriden, Silbersalzen, Hydroxiden und vielen weiteren Reagenzien entfernt wurden, findet man nur wenige Prozeduren die die erfolgreiche Abspaltung einer TIPS-Schutzgruppe beschreiben.^[134,144,148]

Untersuchungen von Eaborn und Walton^[158] ergaben, dass in der Entstehung dieser Reaktivitätsunterschiede zwei Faktoren eine große Rolle spielen. Zum einen, ist im pentavalenten Übergangszustand der Spaltungsreaktion (Schema 15, **I**) die negative Ladung am Siliciumatom konzentriert, so dass der zusätzlich elektronenschiebende +I-Effekt der Alkylreste ($i\text{Pr} > \text{Me}$) diesen destabilisiert. Hinzu kommt, dass das im Anschluss gebildete Carbanion (Schema 15, **II**) stark durch Solvatisierung stabilisiert wird. Ein sterisch anspruchsvoller Rest am Siliciumatom stört diese Solvatisierung und setzt so die Reaktivität des Moleküls herab.

Aufgrund ihrer größeren Labilität wurde zunächst versucht, **8** durch Abspaltung der TMS-Schutzgruppe aus **4** darzustellen. Eine Möglichkeit stellt die Reaktion unter Einsatz von Basen dar. Die Abspaltung der Schutzgruppe aus der Vorläuferverbindung **3**



Schema 15: Mechanismus der Spaltung einer Trialkylsilyl-Alkinschutzgruppe (Y = z. B. OH⁻, F⁻).

Tabelle 2: Versuche zur Synthese von **8** durch Abspaltung der Silylschutzgruppe aus **4** bzw. **6**.

	Edukt [CpRu(C ₆ H ₃ (C≡CR) ₃)] ⁺	Reagenz	Lösungsmittel	8 isoliert
1	R = TMS (4)	NaOH	DCM/MeOH	–
2		TBAF	THF	–
3		KF	MeOH/THF	–
4		KF	MeOH/MeCN	✓
5	R = TIPS (6)	TBAF	THF	(✓)
6		AgF	THF/MeOH	–
7		AgF	THF/H ₂ O	–
8		AgF	THF/MeOH	✓

konnte auf diese Weise, unter Einsatz von Natronlauge in Dichlormethan/Methanol mit akzeptablen Ausbeuten (68 %) bereits realisiert werden.^[146] Die Anwendung dieser Reaktionsbedingungen auf die Synthese von **8** scheiterte jedoch und es konnte kein Produkt isoliert werden (Tabelle 2, Zeile 1).

In der Literatur ebenfalls vielfach berichtet ist die Abspaltung von Trimethylsilyl-Gruppen mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF). Diese Spaltung mit Fluoriden beruht auf der hohen Affinität des Fluor zu Silicium, die zu einer Abspaltung der Silylgruppe als entsprechendes Fluorid führt. Bereits 0.3–0.8 Äquivalente TBAF, auch bei Temperaturen von –20 °C führen dabei in kurzen Reaktionszeiten (15–20 Minuten) zur quantitativen Freisetzung des terminalen Alkins.^[159,160] Bei der Umsetzung von Komplex **4** mit TBAF hingegen, konnte keine Produktbildung festgestellt werden (Tabelle 2, Zeile 2). Auch der Einsatz von Kaliumfluorid, in Anlehnung an eine erfolgreiche Synthese von Tsuboya *et al.*,^[161] führte nicht zum gewünschten Produkt (Tabelle 2, Zeile 3). Nach einem Wechsel des Lösungsmittels, gepaart mit der Verwendung eines großen Überschusses Kaliumfluorid^[162] konnte **8** schließlich erfolgreich dargestellt werden (Tabelle 2, Zeile 4). Nach einer säulenchromatographischen Reinigung konnte eine sehr geringe Menge des freien Alkinkomplexes **8** isoliert werden. Eine Darstellung im größeren Maßstab scheiterte, da die

Isolation des Produkts sich zum einen schwieriger gestaltete, zum anderen konnte anhand der NMR-Spektren gezeigt werden, dass prozentual weniger (und noch verunreinigtes) Produkt erhalten wurde.

Im Falle des TIPS-geschützten Komplexes **6** gelang die Synthese von **8** in zwei Fällen. Die Umsetzung mit TBAF (5 Äquivalente pro TIPS-Gruppe, Tabelle 2, Zeile 5) offenbarte allerdings Schwierigkeiten bei dem Versuch überschüssiges Reagenz vom Produkt abzutrennen, was nie vollständig gelang.

Systematische Untersuchungen von Escamilla *et al.* haben ergeben, dass Silberfluorid, in Kombination mit Methanol, das am besten geeignete Reagenz zur Abspaltung der Silylgruppe aus 4-(Triisopropylsilylethynyl)benzaldehyd ist.^[148] Auch im Falle von **6** stellte sich AgF als geeignetes Reagenz heraus, allerdings stark abhängig vom gewählten Lösungsmittel (Tabelle 2, Zeile 6–8). Aufgrund der vergleichsweise schlechten Löslichkeit von AgF schien die Wahl eines stark polaren Reaktionslösungsmittels unabdingbar. Da das Edukt **6** sich jedoch in Methanol nicht vollständig löste, musste zusätzlich noch THF hinzugefügt werden. Am erfolgreichsten zeigte sich die Zugabe von festem AgF. Nach 1 Stunde Reaktionszeit konnte das Produkt allerdings nur mit einer Ausbeute von 1 % isoliert werden (Tabelle 2, Zeile 8).

Die erhaltene Menge gewünschter Zielverbindung **8** reichte lediglich aus, die Identität der Substanz anhand von ¹H-NMR-Spektroskopie und ESI-HRMS zu belegen. Man kann vermuten, dass es direkt nach der Abspaltung der Silylschutzgruppe zu einer Wechselwirkung zwischen der CpRu⁺-Einheit und der Alkinbrücke oder sogar einer Wanderung dieser Einheit kommt. Dies könnte im weiteren Verlauf zu einer Zersetzung von **8** führen. Diese Vermutung wird auch dadurch unterstützt, dass in vielen Fällen nach erfolgter Reaktion weder Edukt, noch das erwünschte Produkt, identifiziert werden konnten.

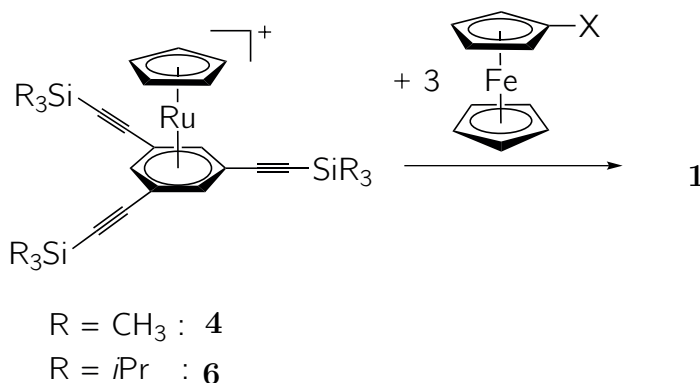
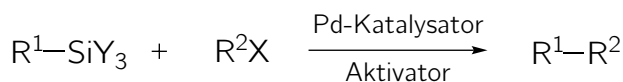
So war es nicht möglich [(η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁶-1,3,5-tris(triethynyl)benzol)ruthenium(II)]-hexafluoridophosphat **8** in ausreichender Menge darzustellen und die geplante Synthese von **1** in einer Kreuzkupplungsreaktion nach Sonogashira-Hagihara musste aufgegeben werden.

5.1.1.4 Hiyama-Kreuzkupplung

Da also die Abspaltung der Schutzgruppe der Silylkomplexe **4** und **6** nicht gut zu realisieren war, sollten diese nun direkt in einer C,C-Kreuzkupplung eingesetzt werden. Die Grundlage für diese Syntheseroute lieferte die Kreuzkupplung nach Hiyama (Schema 16).

Die Hiyama-Kreuzkupplung, erstmals im Jahr 1988 berichtet, ermöglicht es, durch den Einsatz vergleichsweise stabiler (verglichen z. B. mit Suzuki- und Negishi-Kreuzkupplungen), kaum toxischer (verglichen mit Stille-Kreuzkupplungen) silylierter Substrate C,C-Bindungen zu knüpfen.^[145] Die Silylverbindung bedarf dabei stets einer Aktivierung, da vierfach koordinierte Siliciumorganyle nicht in der Lage sind, ihren organischen Rest während der Transmetallierung als Nukleophil auf das Palladiumzentrum zu übertragen. Dies unterscheidet sie trotz gleicher Valenzelektronenkonfiguration und vergleichbarer Elektronegativität von den Zinnorganyle. Die Aktivierung muss daher durch ein passendes silikophiles Nukleophil erfolgen, das analog zum bereits diskutierten Mechanismus der Ab-

Hiyama-
Kreuzkupplung:



Schema 16: Geplante Synthese von **1** im Rahmen einer Hiyama-Kreuzkupplung ausgehend von **4** bzw. **6**. R^1 = Alkynyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkyl-, Silyl-; R^2 = Alkenyl-, Aryl-, Allyl-; X = -Cl, -Br, -I, -OSO₂CF₃, -OCO₂Et; Y₃ = -SiMe₃, -SiMe₂F, -SiMeF₂, SiF₃.

Tabelle 3: Versuche zur Synthese von **1** durch Hiyama-Kupplung.

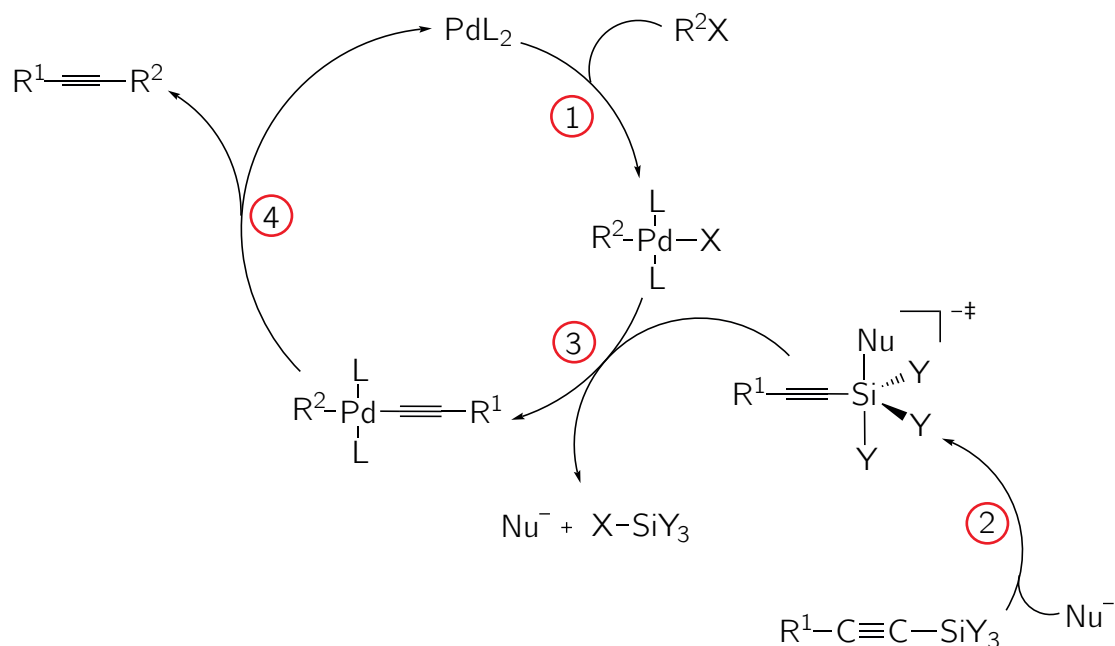
	Edukt [CpRu(C ₆ H ₃ (C≡CR) ₃)] ⁺	Substrat	Katalysator	Aktivator
1	R = TMS	FcI	[PdCl(C ₃ H ₅) ₂] ₂	TBAF
2	R = TIPS	FcI	[PdCl(C ₃ H ₅) ₂] ₂	TBAF
3	R = TMS	FcI	[PdCl(C ₃ H ₅) ₂] ₂	TASF
4	R = TMS	C ₆ H ₄ (CH ₃)I	[Pd(PPh ₃) ₄]	CuCl
5	R = TMS	C ₆ H ₄ (CH ₃)I	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	DBU, CuI
6	R = TMS	FcI	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	DBU, CuI

spaltung der Silylschutzgruppen (Schema 15) *in situ* zur Bildung eines pentakoordinierten Organosilans führt. Dieses nimmt dann an der Transmetallierung teil (Schema 17).^[163]

Als silikophile Nukleophile bieten sich naturgemäß Fluoride an. In der ursprünglichen Publikation von Hiyama wurde Tris(diethylamino)sulfoniumdifluorotrimethylsilikat (TASF) im leichten Überschuss verwendet. TASF ist im Gegensatz zu anderen Fluoriden wie CsF oder KF gut in organischen Lösungsmitteln löslich und wasserfrei darstellbar. Dies unterscheidet es auch von den quartären Ammoniumfluoriden wie TBAF.^[165]

Der Versuch Komplex **1** in einer fluorid-aktivierten Hiyama-Kupplung von **4** bzw. **6** mit 1-Iodferrocen darzustellen scheiterte jedoch. Weder mit TBAF noch mit dem aktiveren TASF konnte das gewünschte Produkt erhalten werden (Tabelle 16, Zeile 1-3).

Eine weitere Variante zur Aktivierung von Silylkomplexen ist die Umsetzung mit Kupfer(I)-Salzen in polaren Lösungsmitteln. Nishihara *et al.*^[166] beobachteten, dass die Homokupplung von Alkynylsilanen auch ohne die Gegenwart fluoridhaltiger Reagenzien unter



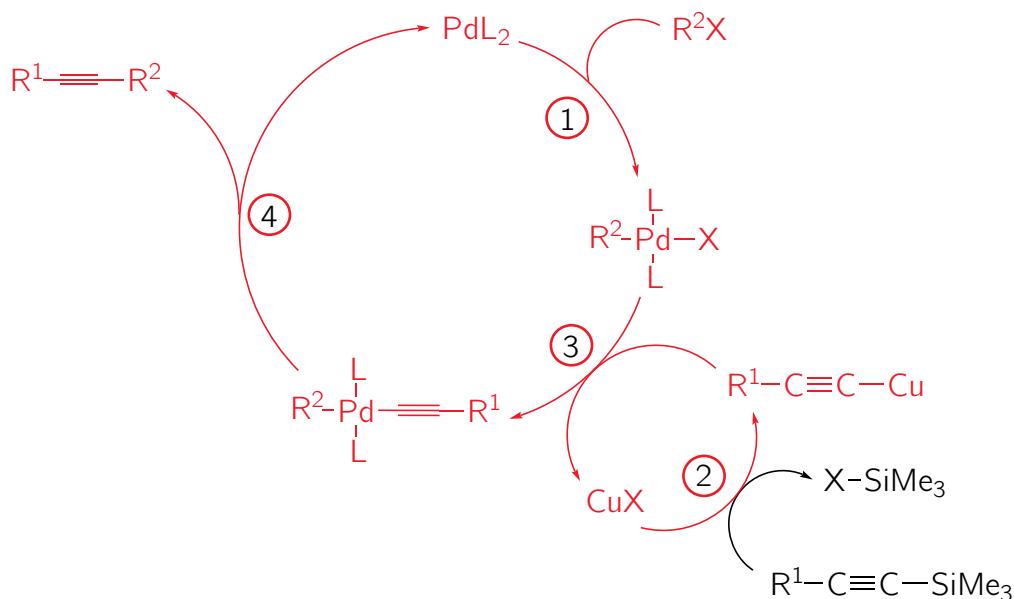
Schema 17: Mechanismus der nukleophil aktivierten Kreuzkupplung von Siliciumorganen. Nu = z. B. F^- , OH^- , ... ① oxidative Addition, ② Aktivierung der Silylfunktion, ③ Transmetallierung, ④ reduktive Eliminierung.^[163,164]

der Voraussetzung abläuft, dass äquimolare Mengen Kupfer(I)-chlorid vorhanden sind und DMF als Lösungsmittel verwendet wird. Sie führten diese Aktivierung durch Cu(I) darauf zurück, dass der Alkinrest zunächst vom Silicium zum Kupfer übertragen wird. Möglich wird dieser erste Transmetallierungsschritt (Schema 18, 2) durch die Bildung einer zu **1** (Schema 15) analogen, pentavalenten Spezies, die durch die Koordination eines DMF-Moleküls am Siliciumatom entsteht. Das dabei gebildete Kupferacetylid ist identisch zu jenem, welches bereits als aktive Spezies der Sonogashira-Kreuzkupplung bekannt ist und die weiteren Reaktionsschritte (Schema 18, in rot) sind dann ebenfalls identisch, so dass diese Reaktionsführung auch als „Sila“-Sonogashira beschrieben wurde.^[167]

Auch in diesem Fall führten die beschriebenen Reaktionsbedingungen in der Synthese von **1** aus **4** aber nicht zum gewünschten Erfolg (Tabelle 3, Zeile 4). Als Substrat wurde zunächst das kommerziell erhältliche 4-Iodtoluol verwendet. Ein Grund für das Scheitern könnte der inverse Elektronenbedarf der beiden Substrate sein. Im Falle der erfolgreichen „Sila“-Sonogashira Reaktionen wurden die guten Ausbeuten nämlich stets beim Einsatz elektronenarmer Halogenide und elektronenreicher Alkynylsilane erzielt.

Der TIPS-substituierte Komplex **6** wurde aufgrund dieses Ergebnisses nicht weiter untersucht, da bereits beschrieben wurde, dass sterisch anspruchsvolle Silylgruppen eine Annäherung des Kupfersalzes und damit den ersten Transmetallierungsschritt, verhindern können.^[166]

Eine dritte Möglichkeit stellte die Aktivierung mit Brønsted-Basen dar. Diese Strategie entwickelte sich aus der Bestrebung, eine fluoridfreie Hiyama-Kupplung zu entwickeln, da einige funktionelle Gruppen eine Inkompatibilität mit Fluoriden aufweisen bzw. die

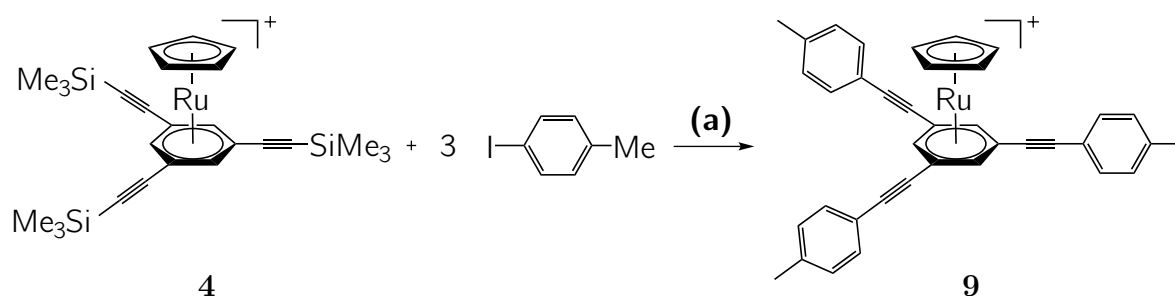


Schema 18: Mechanismus der Cu-aktivierten „Sila“-Sonogashira-Reaktion. In rot markiert ist der zur klassischen Sonogashira-Kreuzkupplung identische Teil des Mechanismus. ① oxidative Addition, ② Transmetallierung Si-Cu, ③ Transmetallierung Cu-Pd, ④ reduktive Eliminierung.^[166]

Fluoridreagenzien, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind, kostenintensiv sind. Realisiert werden konnte eine solche fluoridfreie Hiyama-Kupplung bisher z. B. durch den Einsatz von Silanolen^[164] oder auch Alkenyl- und Aryl[2-(hydroxymethyl)phenyl]dimethylsilanen^[168] statt der Trialkylsilylverbindungen, dies hätte aber, um auf die Synthese von **1** angewendet zu werden, eine vollkommen neue Substratsynthese erfordert.

Stattdessen wurde, in einer an Mio *et al.* angelehnten Syntheseroute versucht, **4** auf andere Art zu aktivieren.

Im Zuge einer *one-pot*-Synthese von Bisarylalkinen gelang es Grieco und Mitarbeitern *in situ* erzeugte Trimethylsilylalkine durch eine Kombination aus Kupfer(I)-iodid, der Amidin-Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und nicht-stöchiometrischen Mengen Wasser, mit unterschiedlichen Aryliodiden zur Reaktion zu bringen. Sie vermuteten, dass das DBU dabei als „Protonen-Shuttle“ dient und die Silylverbindung zunächst durch Wechselwirkung mit den Kupferionen protodesilyliert wird. Im Gegensatz zu dem von Mori beschriebenen Mechanismus^[166] erfolgt die Transmetallierung zum Kupferacetylid nicht direkt, sondern es bildet sich zunächst das terminale Alkin. Dieses nimmt dann erneut am Katalysezyklus teil und wird zum Bisarylalkin umgesetzt.^[169] Mit Hilfe dieser Reaktionsbedingungen konnte zum ersten Mal ein Hinweis auf eine erfolgreiche Kreuzkupplung mit dem Trimethylsilyl-geschützten Komplex **4** gefunden werden. Nach einer Testreaktion, wiederum mit 4-Iodtoluol statt dem aufwendiger herzustellenden 1-Iodferrocen als Substrat (Schema 19 bzw. Tabelle 3, Zeile 5), konnte das erwartete Produkt im FAB-MS ($m/z = 587.1$ (100 %)) nachgewiesen werden. Aufgrund des sehr charakteristischen Isotopenmusters von Rutheniumkomplexen ist dies ein guter Hinweis auf eine



Schema 19: Erfolgreiche Hiyama-Kreuzkupplung an **4**. (a) 0.38 Äq. CuI, 0.17 Äq. [Pd-Cl₂(PPh₃)₂], 20 Äq. DBU, 0.0014 Äq. H₂O, 3.5 Äq. Iodtoluol.^[169]

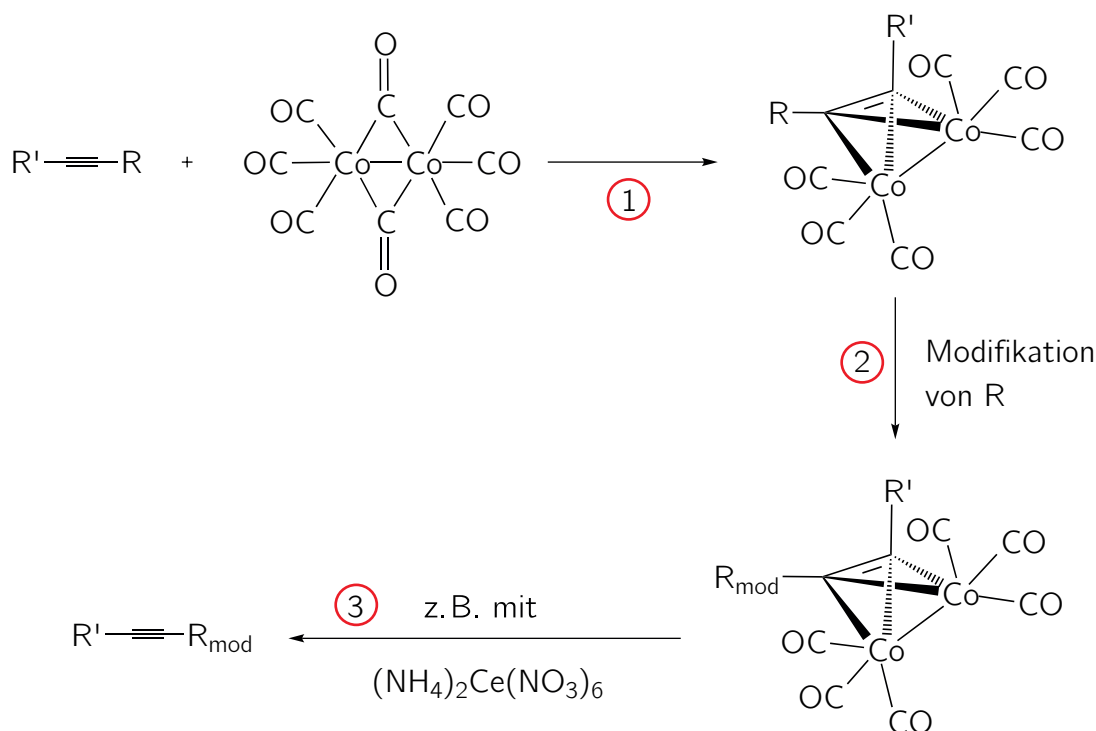
erfolgreiche Reaktion. Aufgrund der geringen Menge konnte **9** aber nicht isoliert oder weitergehend charakterisiert werden. Ebenfalls konnten die Bedingungen nicht auf eine erfolgreiche Synthese von **1** übertragen werden (Tabelle 3, Zeile 6). Ein Erklärung hierfür könnte die hohe Elektronendichte der halogenierten Substrate sein. So wurde bereits beobachtet, dass elektronenreiche und/oder sterisch anspruchsvolle Aryliodide höhere Reaktionstemperaturen erfordern. Auch ist der Erfolg der Reaktion sehr empfindlich gegenüber den eingesetzten Äquivalenten von DBU und Wasser.^[169] Die Reaktion wurde daher nicht weiter optimiert.

Es hat sich erwiesen, dass sich eine Kreuzkupplung der silylierten kationischen Rutheniumkomplexe **4** und **6** mit den elektronenreichen, iodierten Substraten nicht zur Synthese von **1** eignet. Auch mit unterschiedlichsten Aktivierungsmethoden konnte die Reaktion nicht erfolgreich durchgeführt werden. Hauptgrund dafür ist vermutlich der, zur klassischen Kreuzkupplung inverse, Elektronenbedarf der Substrate. Die eher ungewöhnliche Kombination eines elektronenarmen Organosilans und eines elektronenreichen Arylhalogenids setzt vermutlich die Reaktivität deutlich herab. Der Schritt der Transmetallierung ist im Fall silylierter Nukleophile bereits nur mit Hilfe einer „externen“ Aktivierung (wie z. B. durch Fluoridzugabe) durchzuführen (s. o.), verringert sich durch den Einsatz elektronenarmer Nukleophile R'SiR₃ auch noch die Polarität der Bindung zwischen dem eigentlichen Nukleophil R' und der Abgangsgruppe –SiR₃, wird die Transmetallierung zusätzlich erschwert.

5.1.2 Reaktionstrategie 2: Schützen der Alkinfunktion mit einer Co₂(CO)₆-Funktion

Wie bereits erwähnt ist eine zweite gängige Methode, um Alkinfunktionen zu schützen, der Einsatz von Co₂(CO)₆-Schutzgruppen.

1954 berichteten Sternberg *et al.*, dass bei der Reaktion von Dicobaltoctacarbonyl mit Alkinen, die beiden verbrückenden CO-Liganden durch das Alkin substituiert werden. Sie belegten dies mit Hilfe der charakteristischen IR-Banden der Substituenten, konnten jedoch nicht klären, ob die C,C-Bindung des koordinierten Alkins parallel oder orthogonal zur Co-Co-Bindung angeordnet ist.^[170]



Schema 20: Überblick der einzelnen Synthesestufen beim Einsatz von $Co_2(CO)_8$ als Alkinschutzgruppe. Zunächst wird die Alkinfunktion durch $Co_2(CO)_8$ komplexiert ①, so dass im Anschluss eine Modifikation möglich ist, die ausschließlich den Rest R modifiziert ②. Die abschließende Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt oxidativ unter Freisetzung des modifizierten Alkins ③.

Weitergehende IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten zeigen, dass sich der Bindungscharakter der C–C-Bindung durch die Koordination von sp zu sp^2 ändert. Das „ehemalige“ Alkin nimmt dabei eine *cis*-Konfiguration ein und ist senkrecht zur Co–Co-Bindung gebunden. Es ergibt sich eine pseudo-tetraedrische Struktur für die zwei Co- mit den zwei (ehemaligen) C_{Alkin} -Zentren (Schema 20).^[171–173]

Nicholas und Pettit erkannten erstmals den großen synthetischen Nutzen dieser Affinität des $Co_2(CO)_8$ gegenüber Alkinen und setzten es als Schutzgruppe in Additionsreaktionen ein. Die einfache Einführung durch Rühren der Reaktanden unter Schutzgas bei Raumtemperatur und Abspaltung z. B. oxidativ mit Diammoniumcer(IV)-nitrat machen es zu einer idealen Schutzgruppe.^[135,174]

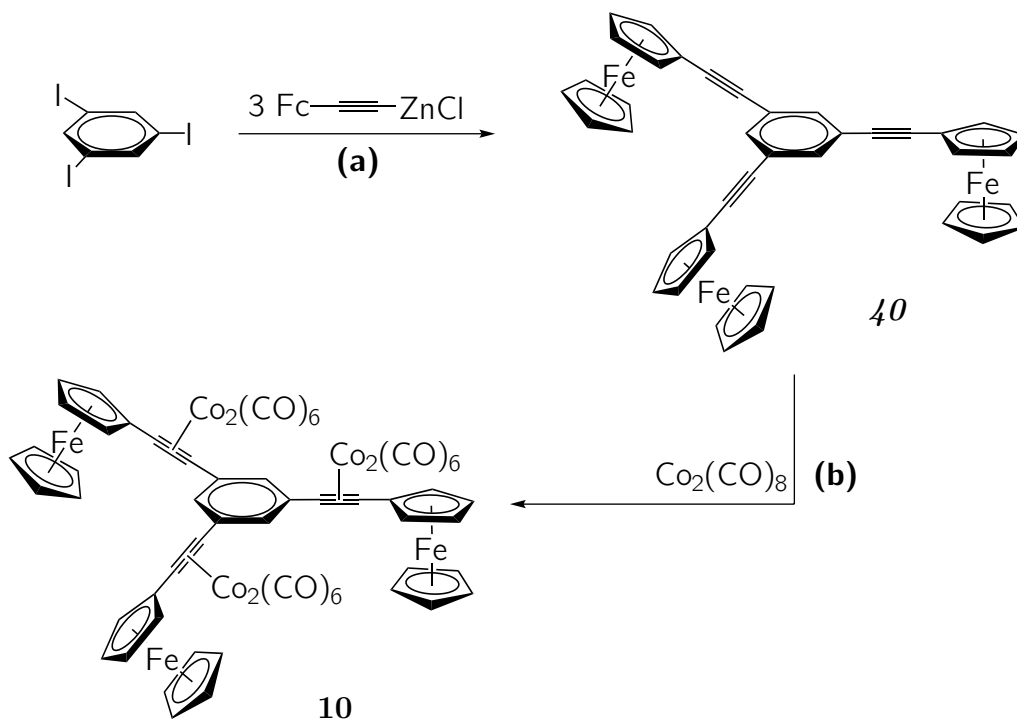
Zu beachten ist, dass $Co_2(CO)_8$ aber nicht nur an Alkine koordiniert, sondern auch als Katalysator in einer 2+2+2-Cycloaddition, sowohl von terminalen als auch internen Alkinen, reagieren kann. Dazu sind aber in den allermeisten Fällen erhöhte Temperaturen notwendig.^[175]

Synthese Um diese Schutzgruppenstrategie auf das vorliegende Syntheseproblem anwenden zu können, musste zunächst das Donator-substituierte Grundgerüst, das 1,3,5-

Tris(ethindylferrocenyl)benzol **40** nach einer in der Arbeitsgruppe Heck entwickelten Vorschrift synthetisiert werden. Dies geschah ausgehend von 1,3,5-Triiodbenzol in einer dreifachen Negishi-Kreuzkupplung mit Ethinylferrocen ((a), Schema 21).^[78]

40 wurde dann bei Raumtemperatur mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zur Reaktion gebracht und lieferte das gewünschte [1,3,5-Tris(ethindylferrocenyl)(tris(dicobalthexacarbonyl)benzol)] **10** ((b), Schema 21).

Das im Überschuss eingesetzte $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ konnte durch Sublimation entfernt und das Produkt **10** durch Fällung als kristalliner Feststoff erhalten werden.



Schema 21: Zweistufige Synthese von **10**. (a) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, THF, RT, Ausbeute: 6 %.^[78] (b) Toluol, RT, Ausbeute: 47 %.

Charakterisierung Das Produkt **10** konnte NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Für die Carbonylliganden ergibt sich, aufgrund ihres schnellen Austauschs^[176] nur ein verbreitertes Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum. Zusätzlich fallen zwei Besonderheiten auf.

Zum einen sind die Protonen des zentralen, aromatischen Sechsrings im Vergleich zum Edukt um 0.3 ppm tieffeldverschoben. Dies zeigt an, dass durch die Koordination der Schutzgruppen die Elektronendichte am aromatischen Ring verringert wird. Auch die anderen Protonensignale sind etwas tieffeldverschoben, allerdings ist der Effekt hier nicht so stark ausgeprägt. Offensichtlich stört die, durch die Koordination des $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragments verringerte Elektronendichte der ehemaligen Alkinbrücke nicht nur die Konjugation zwischen den Ferrocenen und dem aromatischen Ring, sondern führt auch zu einer spürbaren

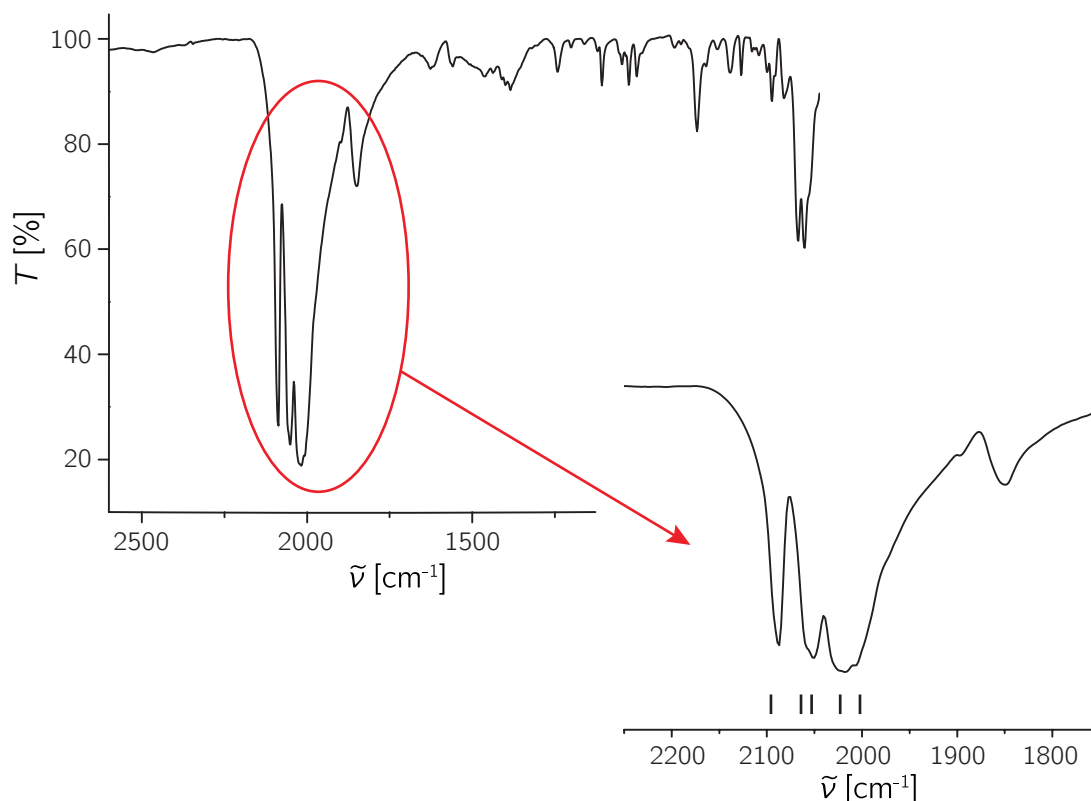


Abbildung 27: IR-Spektrum von Komplex **10** (KBr-Pressling).

Entschirmung der Protonen der Nachbargruppen. Ähnliche Beobachtungen machten andere Forschungsgruppen.^[173,176,177]

Außerdem ist sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal von CHCl_3 zu erkennen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass **10** im Kristall zusammen mit einem cokrystallisierten Lösungsmittelmolekül vorliegt. Die Elementar- und die Röntgenstrukturanalyse bestätigen dies.

Anhand der fehlenden $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum konnte belegt werden, dass die Alkinfunktionen vollständig geschützt vorliegen. Die drei intensiven Carbonylschwingungen (Abb. 27) bei 2088 cm^{-1} , 2051 cm^{-1} und 2018 cm^{-1} sind den drei terminalen Carbonylgruppen zuzuordnen,^[170] wenngleich Bor schon 1963 angab, dass für Verbindungen des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{RC}_2\text{R}'$ stets fünf Banden, „die als Grundschiwingung der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzabsorption zu betrachten sind“ beobachtet würden.^[178] Bei genauerer Betrachtung lassen sich an den Banden zwei Schultern bei 2060 cm^{-1} und 2006 cm^{-1} erahnen. Dabei könnte es sich um die schlecht aufgelösten, fehlenden zwei Banden handeln.

Die Energie der Carbonyl-Valenzschwingungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{RC}_2\text{R}'$ -Verbindungen wird durch die Elektronegativität der Substituenten R und R' so beeinflusst, dass die Energie mit steigender Elektronegativität von R/R' ebenfalls zunimmt.^[179] Im Vergleich mit IR-Daten anderer $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{RC}_2\text{R}'$ -Verbindungen liefert die Lage der Carbonylschwingungen von **10** so eine Bestätigung für die Donatoreigenschaften der Ferrocen-Einheiten.

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie konnten die elektronischen Verhältnisse in Komplex **10** noch näher beleuchtet werden.

Die elektrochemischen Eigenschaften multinuklearer $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Alkin-Komplexe sind bereits anhand zahlreicher Beispiele untersucht und diskutiert worden. Mit Hilfe elektrochemischer, temperaturabhängiger CV-Messungen und auch ESR-Experimenten konnte gezeigt werden, dass die Redoxchemie solcher Verbindungen bestimmt wird durch einen Ein-Elektronen-Reduktionsprozess, auf den dann schnelle chemische Reaktionen folgen. Die Reversibilität des ersten Schrittes wird durch die Art der Alkinsubstituenten, sowie durch die Temperatur beeinflusst. Elektronenziehende bzw. sterisch anspruchsvolle Substituenten erhöhen die Reversibilität. Bei sehr tiefen Temperaturen können unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt und eine vollständige chemische Reversibilität gewährleistet werden.^[173]

Das Cyclovoltammogramm von **10** zeigt bei Raumtemperatur vier Redoxprozesse (vgl. Abb. 28). Je eine irreversible Reduktion bei $E_{\text{pc}} = -1.861 \text{ V}$ und -0.736 V , eine reversible bei $E_{1/2} = 0.172 \text{ V}$ und eine irreversible Oxidation bei $E_{\text{pa}} = 0.988 \text{ V}$.

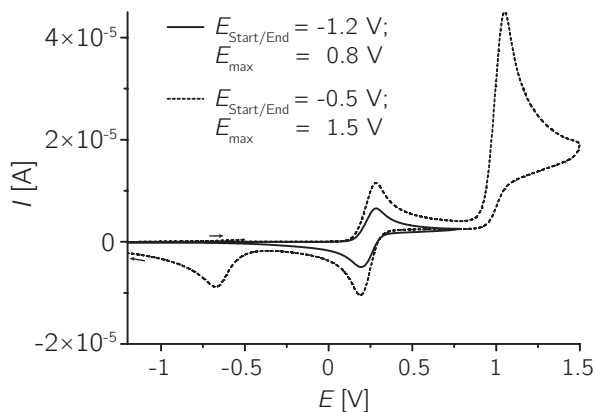


Abbildung 28: Cyclovoltammogramme von Komplex **10** (referenziert gegen $\text{FcH}^+/\text{FcH} = 0 \text{ V}$, Pt-Elektrode, CH_2Cl_2 , 200 mV/s Vorschubgeschwindigkeit, Elektrolyt: 0.2 M TBAPF_6).

Während der reversible Redoxprozess den Ferrocen-Einheiten zuzuordnen ist, werden alle weiteren Prozesse durch die $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheit hervorgerufen, deren Redoxvorgänge offensichtlich zu irreversiblen Folgereaktionen führen. Häufig beschrieben als eines der dabei auftretenden Fragmente ist das $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ -Anion.^[176]

Der irreversible Reduktionsvorgang bei $E_{\text{pc}} = -0.736 \text{ V}$ tritt nur dann auf, wenn zuvor ein Potential von $> 1.0 \text{ V}$ durchlaufen wurde. Es liegt daher nahe, dass es sich dabei um die Reduktion einer molekularen Einheit

handelt, die im Verlauf der irreversiblen Oxidation bei $E_{\text{pa}} = 0.988 \text{ V}$ gebildet worden ist.

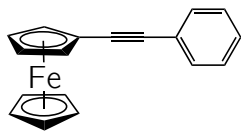
Zur genauen Interpretation bietet sich der Vergleich mit anderen Publikationen zur Elektrochemie von Ferrocen-substituierten $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Alkin-Komplexen an. Diese sind in Schema 22 dargestellt. You *et al.* zeigten, dass sich die Peakseparation ΔE (die Potentialdifferenz zwischen Oxidation und Reduktion) des 2-Phenylethynylferrocens **38a** durch die Koordination von $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ **38b** nicht ändert (Tabelle 4).^[180]

Eine andere Beobachtung (von Duffy *et al.* an 1,4-Bis(ferrocenyl)-1,3-butadiin **39a**) ist, dass mit zunehmender Anzahl koordinierter $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Gruppen (**39b/ 39c**), die Potentialdifferenz zwischen dem ersten und zweiten Oxidationsschritt ΔE_{ox} abnimmt (Schema 22, Tabelle 4). Die Autoren erklärten diesen Sachverhalt mit einer abnehmenden Kommunikation der beiden Eisen-Redoxzentren. Anzumerken ist, dass die Auflösung der beiden Ein-Elektronen-Oxidationsschritte nur anhand von *steady state*-Cyclovoltammogrammen

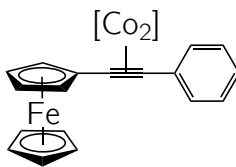
möglich war, im normalen Aufnahmemodus stellen sich die beiden Oxidationsstufen in Form einer Welle dar.^[173]

Auch im Fall von **10**, welches drei Eisen-Redoxzentren enthält, wird nur eine elektrochemisch reversible Redoxwelle beobachtet. Die Peakseparation von 95 mV belegt

Wang *et al.*



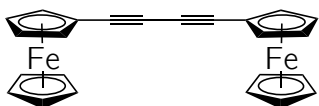
38a



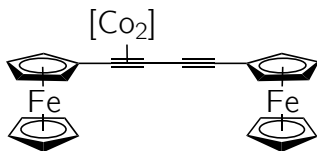
38b



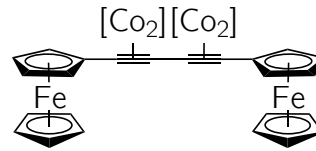
Robinson *et al.*



39a

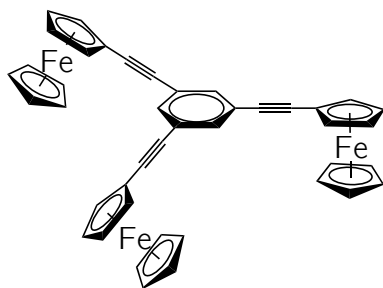


39b



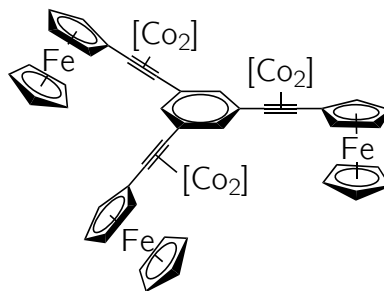
39c

Fink *et al.*



40

Diese Arbeit



10

Schema 22: Literaturbekannte alkinverbrückte Ferrocenylkomplexe und ihre $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Derivate.^[173,180,181]

durch den Vergleich zur Peakseparation des Ferrocen-Standards $\Delta E_{\text{FcH}} = 168 \text{ mV}$, dass es sich tatsächlich um einen elektrochemisch reversiblen Redoxprozess handelt, da $\Delta E = \Delta E_{\text{FcH}}/n$ (n = Anzahl der übertragenen Elektronen) näherungsweise gegeben ist. Erstaunlich ist, dass die Peakseparation in diesem Fall größer ist, als die des nicht- $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -

Tabelle 4: Ausgewählte cyclovoltammetrische Daten der reversiblen Redoxvorgänge der Ferroceneinheiten von **10** und anderen.

Komplex	E_{pc} [mV]	E_{pa} [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE [mV]	ΔE_{FcH} [mV] ^(a)	ΔE_{ox} [mV] ^(b)
10 ^(c)	117	212	164	95	168	n. b.
40 ^(d)			100	74	95	n. b.
38a ^(c,e)			740	60	–	–
38b ^(c,e)			700	60	–	–
39a ^(f)						100
39b ^(f)						70
39c ^(f)						40

(a) $\Delta E_{Fc} = E_{pa,Fc} - E_{pc,Fc}$; (b) $\Delta E_{ox} = E_{1/2,(Fc/Fc^+)} - E_{1/2,(Fc^+/Fc^+)}$; (c) referenziert gegen $FcH^+/FcH = 0V$, Pt-Elektrode, CH_2Cl_2 , 200 mV/s Vorschubgeschwindigkeit, Elektrolyt: 0.2 M TBAPF₆; (d) Lit. [181]; (e) Lit. [180]; (f) Lit. [173].

komplexierten 1,3,5-Tris(ethindylferrocenyl)benzol **40**, wobei aber die ebenfalls deutlich unterschiedlichen Werte von ΔE_{FcH} zu beachten sind.^[181]

Theoretisch sollte im Falle dreier völlig unabhängiger Redoxzentren, die Peakseparation eines multinuklearen Redoxvorganges unter Berücksichtigung der Anzahl der benötigten Elektronen ungefähr dem eines analogen einkernigen Moleküls entsprechen.^[182] Sowohl für **40** als auch **10** trifft dies nicht ganz zu, wobei **10** eine größere prozentuale Abweichung zeigt. Diesen Umstand mit einer im Vergleich zu **40** verstärkten Kommunikation zwischen den Redoxzentren zu begründen, erscheint gewagt, wurde wie bereits erwähnt an ähnlichen Verbindungen doch eher der entgegengesetzte Trend beobachtet.

Tabelle 5: Ausgewählte durchschnittliche Bindungslängen von Komplex **10** und **38b** im Vergleich (in Å).

	Komplex 10	Komplex 38b ^[180]
C≡C	1.351(2)	1.34(1)
Co–Co	2.471(3)	2.467(3)
Co–C _{Alkin}	1.973(4)	1.976(5)
Co–CO	1.813(4)	1.802(5)

ten Moleküleigenschaften.

Durch Übersichten einer Chloroform-Lösung des Komplexes **10** mit Methanol konnten Kristalle erhalten werden, die durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Der Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* und liegt als Co-Kristall mit dem Lösungsmittel Chloroform vor (Abb. 29).

Ein Vergleich der Halbstufenpotentiale von **40** und dem $Co_2(CO)_6$ -komplexierten **10** zeigt, dass **10** mit $E_{1/2} = 0.164 V$ erst bei deutlich höherem Potential oxidiert wird ($E_{1/2}((Fc-C\equiv C)_3C_6H_3) = 0.1 V^3$). Aufgrund der verringerten Bindungsordnung und Elektronendichte durch die Koordination des $Co_2(CO)_6$ war dieser Befund zu erwarten und steht in guter Übereinstimmung mit den anhand der NMR-Spektren interpretier-

³ Umgerechnet aus den von Fink *et al.* publizierten Werten mit $E_{1/2}(FcH/FcH^+) = 0.390V$

Die ermittelten durchschnittlichen Bindungslängen stehen in guter Übereinstimmung zu bereits bekannten, verwandten Komplexen, wie z. B. dem Hexacarbonyl[μ -[(1,2- η :1,2- η -2-phenylethynyl)ferrocen]]dicobalt **38b** (Tabelle 5).

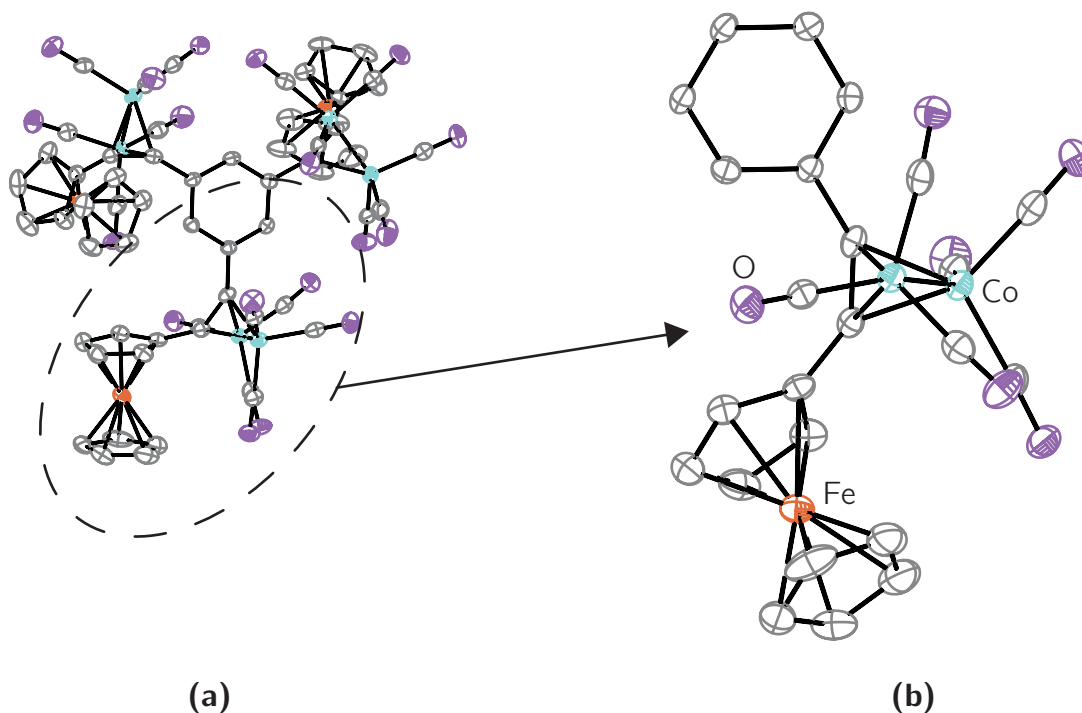


Abbildung 29: (a) Molekülstruktur von Verbindung **10**. (b) Ausschnitt der Molekülstruktur von Verbindung **10**. Wasserstoffatome und kokristallisiertes CHCl_3 nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Farbcode: C = grau, O = violett, Fe = orange, Co = türkis.

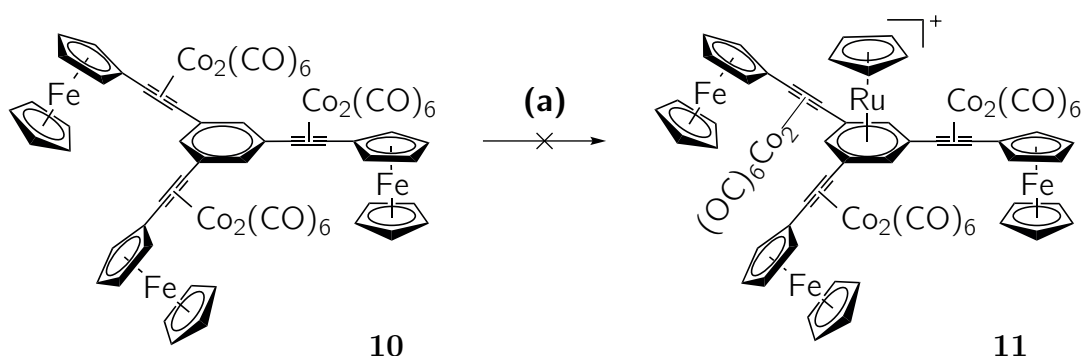
Wie bereits erwartet, ist die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung mit $1.351(2) \text{ \AA}$ deutlich länger als eine typische $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung ($1.20 \text{ \AA}$),^[183] was erneut den, durch die Koordination hervorgerufenen, Doppelbindungscharakter unterstreicht.

Die $\text{Co}-\text{Co}$ -Bindung verläuft senkrecht zur C,C -Bindung. Betrachtet man die Gesamtheit der $\text{Co}-\text{C}_{\text{Alkin}}$ -Bindungen, spannen diese das typische pseudo-Tetraeder, ein Dime-tallatetrahedran, auf, dessen Bindungen in diesem Fall jedoch sehr unterschiedlich lang sind ($1.957(4) \text{ \AA}$ – $1.994(4) \text{ \AA}$). Auch die *cis*-Konfiguration des vorherigen Alkins ist gut zu erkennen.

5.1.2.1 Weitere Umsetzung

Durch Umsetzung mit dem entsprechenden Transferreagenz **34** wurde nun versucht, die CpRu^+ -Akzeptorfunktion einzuführen (Schema 23). Es konnte allerdings weder das gewünschte Produkt isoliert, noch das Edukt zurück gewonnen werden.

Ein Grund könnte die hohe Reaktionstemperatur sein, da bekannt ist, dass einige der $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Komplexe temperaturlabil sind.^[184] Die hohen Temperaturen sind jedoch not-



Schema 23: Versuchte Umsetzung von **10** mit dem CpRu^+ -Transferreagenz **34**. (a) $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$, 1,2-Dichlorethan, Rückfluss.

wendig, um eine Koordination an den, durch die koordinierte Schutzgruppe ohnehin schon elektronenarmen und dazu noch sterisch abgeschirmten Arenring in akzeptablen Ausbeuten zu erzielen. Eventuell ist der sterische Anspruch der drei $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Gruppen, zusätzlich zu den drei Ferrocen-Einheiten, ohnehin zu groß, um eine weitere Koordination zuzulassen.

So musste auch diese zweite Strategie aufgegeben werden, den tetranuklearen Komplex **1** durch das Einführen einer Schutzgruppe für die Alkinfunktion zu synthetisieren.

5.1.3 Zwischenfazit

Bei dem Versuch, den gewünschten tetranuklearen NLO-Chromophor **1** über den Umweg des intern (Schema 10, a) oder terminal (Schema 10, b) geschützten Alkins zu erhalten, konnten fünf neue Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden. Die Synthese von **1** gelang mit dieser Strategie jedoch nicht. Grund hierfür ist die zu geringe Reaktivität der eingesetzten Substrate und/oder die starke sterische Abschirmung.

Die linear und nichtlinear optischen Eigenschaften der erzielten Komplexe werden in Kapitel 5.3 näher besprochen.

5.1.4 Reaktionsstrategie 3: Einführen der Alkinfunktion über das Metallocen - „Inverse“ Stille-Kreuzkupplung

Eine weitere Strategie zur Synthese von **1** nutzt, wie zuvor auch der erste Syntheseversuch (Kap. 5.1.1), eine Kreuzkupplung zwischen einem kationischen Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplex und einem Ferrocenderivat. Allerdings bringt in dieser Synthesever variante das Ferrocenderivat die Alkinfunktion mit, so dass keine Schutzgruppe notwendig ist (Schema 10, c).

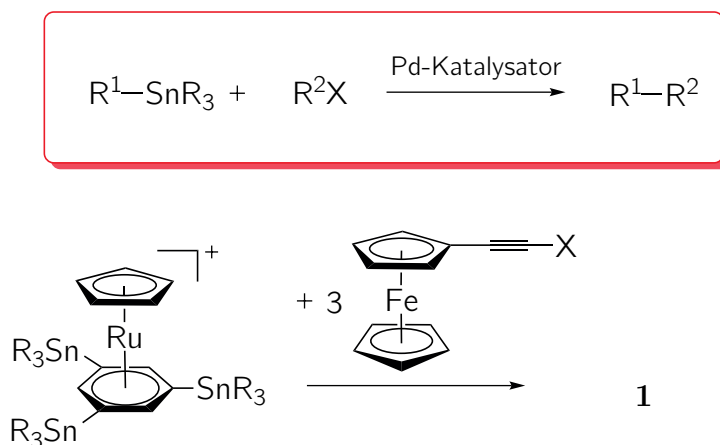
Für eine solche Kreuzkupplung muss der $[\text{CpRu}(\text{Aren})]^+$ -Komplex geeignete Abgangsgruppen in den Positionen 1, 3 und 5 aufweisen. Hierfür werden üblicherweise Halogenide oder auch pseudo-Halogenide, wie Mesylate und Tosylate, eingesetzt. Da jedoch in zwei vorangegangenen Diplomarbeiten^[130,131] bereits festgestellt werden konnte, dass die Synthese derartiger $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-trihalogenobenzol})\text{ruthenium(II)-Katio}$

nen nur schwer zu realisieren sei (siehe auch Kapitel 5.1.6), sollte eine alternative Kreuzkupplungsrouten entwickelt werden.

In diesem Fall bot sich erneut eine „inverse“ Kreuzkupplung, eine Stille-Kreuzkupplung an, da diese häufig in guten Ausbeuten bei hoher Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen abläuft (Schema 24).

Die verwendeten Organozinnreagenzien R^1-SnR_3 sind normalerweise luft- und feuchtigkeitsstabil und können daher leicht gereinigt und gelagert werden. Bei R^1 handelt es sich häufig um einen ungesättigten Rest, wie z. B. Vinyl-, Aryl- oder Alkynylgruppen. R ist häufig ein Alkylrest.^[185]

Stille-
Kreuzkupplung:



Schema 24: Geplante Synthese von **1** im Rahmen einer inversen Stille-Kreuzkupplung.

Die Reaktivität des Nukleophils R^1-SnR_3 nimmt in der Reihenfolge $R, R^1 = \text{Alkyl} < \text{Benzyl} < \text{Aryl} < \text{Alkenyl} < \text{Alkynyl}$ zu, sodass der Einsatz vergleichsweise weniger reaktiver Alkylreste R die selektive Übertragung von R^1 ermöglichen sollte.^[157]

Bei dem Elektrophil R^2X handelt es sich um ein Halogenid oder auch Sulfonat. Der Rest R^2 ist variabel, darf jedoch keine β -Hydrideliminierung ermöglichen.

Der Mechanismus der Stille-Kupplung lässt sich anhand der Teilschritte wie der oxidativen Addition von R^2X an die katalytisch aktive $Pd(0)L_n$ -Spezies, der anschließenden Transmetallierung mit R^1-SnR_3 und der abschließenden reduktiven Eliminierung beschreiben. Bezüglich des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts gibt es verschiedene Erkenntnisse, sodass eine Abhängigkeit von den sterischen und/oder elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Kreuzkupplungskomponenten vermutet wird.^[157,186,187]

Sicher ist, dass beim Einsatz von $Pd(II)$ - statt $Pd(0)$ -Verbindungen zunächst eine Reduktion erfolgen muss. Dies kann durch Reaktion mit dem Stannan R^1-SnR_3 geschehen und liefert das homokuppelte R^1-R^1 als Nebenprodukt. Obwohl die Stille-Kupplung per se unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff ist, kann das Produkt der Homokupplung unter aeroben Bedingungen ein signifikantes Nebenprodukt darstellen.^[185]

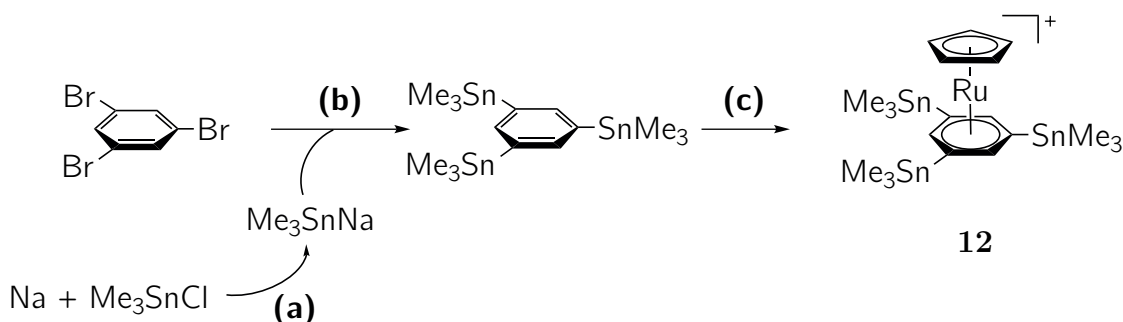
5.1.4.1 Die Akzeptorfunktion

Für eine Stille-Kreuzkupplung war es nötig einen stannylierten Aromaten zu synthetisieren, der nach Koordination des CpRu^+ -Fragments in der anschließenden Kupplung die unübliche Funktion des Elektrophils übernimmt.

Eine häufig als Abgangsgruppe eingesetzte Organozinnfunktion ist die Tri-*n*-butylzinn-Gruppe. Ihre Derivate sind häufig, verglichen mit der Trimethylzinn-Gruppe, nicht nur preiswerter, sondern auch weniger flüchtig und weisen daher ein geringeres Risiko einer ungewollten Exposition auf. Allerdings sind sie in der Regel auch weniger reaktiv.

Die Trimethylzinn-Gruppe bietet, abgesehen von ihrer deutlich ausgeprägteren Toxizität,^[188] die Vorteile, dass ihre Derivate häufig als gut handhabbare Feststoffe vorliegen und ihre Salze meist noch wasserlöslich und damit gut abtrennbar sind.^[185] Vor diesem Hintergrund wurde die Trimethylzinn-Gruppe für die geplante inverse Stille-Kupplung gewählt.

Synthese Ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol wurde durch Zugabe von Natriumtrimethylstannat der dreifach stannylierte Aromat in einer nukleophilen Substitutionsreaktion dargestellt. Das Me_3SnNa war zuvor frisch aus elementarem Natrium und Tri-*n*-butylstannylchlorid dargestellt worden (Schema 25).^[189]



Schema 25: Dreistufige Synthese von Komplex **12**. (a) Diglyme, RT; (b) 4 Äq. Me_3SnNa , Diglyme, $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, Ausbeute: 89 %.^[189]; (c) $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$, 1,2-Dichlorethan, Rückfluss, Ausbeute: 47 %.

Die anschließende Koordination der CpRu^+ -Akzeptoreinheit lieferte das gewünschte Produkt **12**, welches durch Fällung mit Petrolether aus einer Lösung in Aceton in Form kristalliner, hellgelber Nadeln gewonnen werden konnte.

Charakterisierung Die Identität und Reinheit der Verbindung **12** konnte NMR-spektroskopisch, sowie mit Hilfe von ESI-HRMS und Elementaranalyse vollständig belegt werden.

Die Einführung der kationischen CpRu^+ -Einheit resultierte in einer deutlichen Hochfeldverschiebung der Protonen des aromatischen Sechsrings von 1.5 ppm (Edukt: $\delta = 7.59\text{ ppm}$, **12**: $\delta = 6.04\text{ ppm}$; Aceton- d_6) im ^1H -NMR-Spektrum. Es macht sich bemerkbar, dass die zuvor durch die elektronenreichen SnMe_3 -Gruppen hohe Elektronendichte im Ring, aufgrund der Koordination des Akzeptors deutlich verringert wird.

Dies wird sich, im weiteren, deutlich auf die Reaktivität von **12** auswirken.

Molekülstruktur Komplex **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Einkristalle, deren Qualität ausreichend für eine Röntgenstrukturanalyse waren, konnten durch Übersichten einer Lösung von **12** in Aceton mit Petrolether gewonnen werden (Abb. 30).

Betrachtet man die durchschnittlichen Bindungslängen (Tabelle 6) fällt auf, dass das Rutheniumatom nicht in der geometrischen Mitte zwischen den besten Ebenen der Cp- und Arenringe liegt, sondern in Richtung des Arens verschoben ist. Dies lässt sich damit begründen, dass das größere Ringsystem ein tieferes Eindringen des Rutheniums in die Koordinationssphäre des Arens erlaubt.

Ansonsten bewegen sich die Bindungslängen in den zu erwartenden Größenordnungen, auch wenn die Standardabweichungen vergleichsweise groß sind, was sich durch mehrere Lagen für die Zinnatome im betrachteten Kristall, erklären lässt ($R1$ -Wert: 0.06).

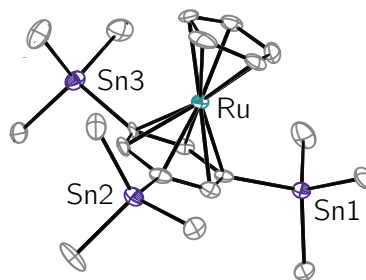


Abbildung 30: Molekülstruktur von Verbindung **12**. PF_6^- -Anion nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 6: Ausgewählte durchschnittliche Bindungslängen in Komplex **12** (in Å).

Komplex 12		Komplex 12	
$\text{C}_{\text{Aren}}-\text{C}_{\text{Aren}}$	1.424(8)	$\text{Aren}-\text{Cp}^{(a)}$	3.516(8)
$\text{C}_{\text{Cp}}-\text{C}_{\text{Cp}}$	1.411(9)	$\text{Ru}-\text{Cp}^{(b)}$	1.821(7)
$\text{Ru}-\text{C}_{\text{Aren}}$	2.213(7)	$\text{Ru}-\text{Aren}^{(b)}$	1.695(5)
$\text{Ru}-\text{C}_{\text{Cp}}$	2.181(2)		

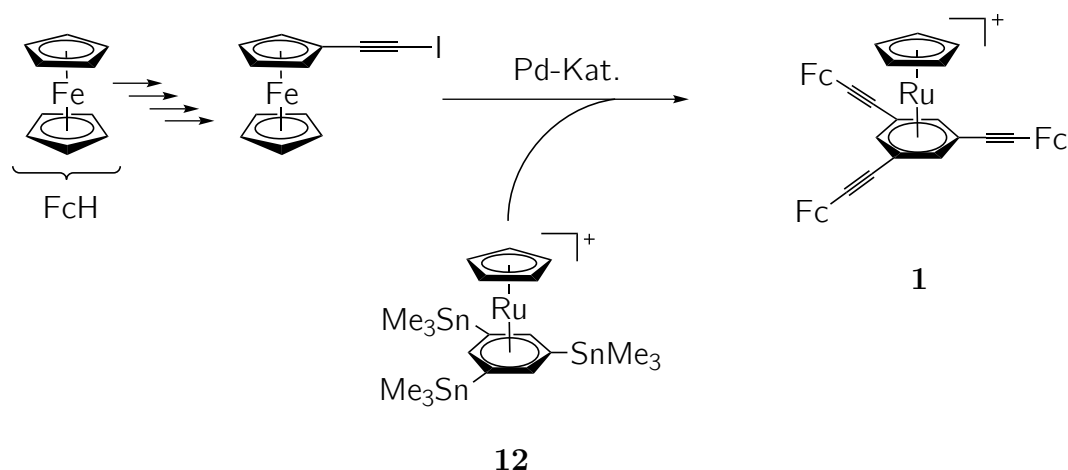
(a) Abstand des Ebenen-Mittelpunkts zu Ebenen-Mittelpunkt, (b) Abstand des Ruthenium-Atoms zum Ebenen-Mittelpunkt.

5.1.4.2 Inverse Stille-Kreuzkupplung

Aus dem nun verfügbaren Stannylnkomplex **12** sollte dann, in einer inversen Stille-Kreuzkupplung, der gewünschte, potentielle NLO-Chromophor synthetisiert werden. Der stannylierte Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplex **12** sollte dabei das Elektrophil, das literaturbekannte Iodethinylferrocen das Nukleophil sein. Letzteres wurde zunächst in einer vierstufigen Synthese ausgehend von Ferrocen dargestellt.^[190–192]

Für eine Stille-Kreuzkupplung neutraler Stannylderivate existieren zahlreiche Syntheseprotokolle. Die Kreuzkupplung an kationischen Molekülen ist dagegen nahezu unbekannt.

Zunächst wurde daher versucht, angelehnt an eine bereits im Arbeitskreis Heck erfolgreich durchgeführte Stille-Kreuzkupplung eines kationischen $[\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{I})]^+$ -Komplexes,^[78,193] $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ als Katalysator einzusetzen (Tabelle 7, Zeile 1).



Schema 26: Inverse Stille-Kreuzkupplung zur Darstellung von **1** aus **12**.

Tabelle 7: Bedingungen zur Synthese von **1** in einer inversen Stille-Kreuzkupplung.

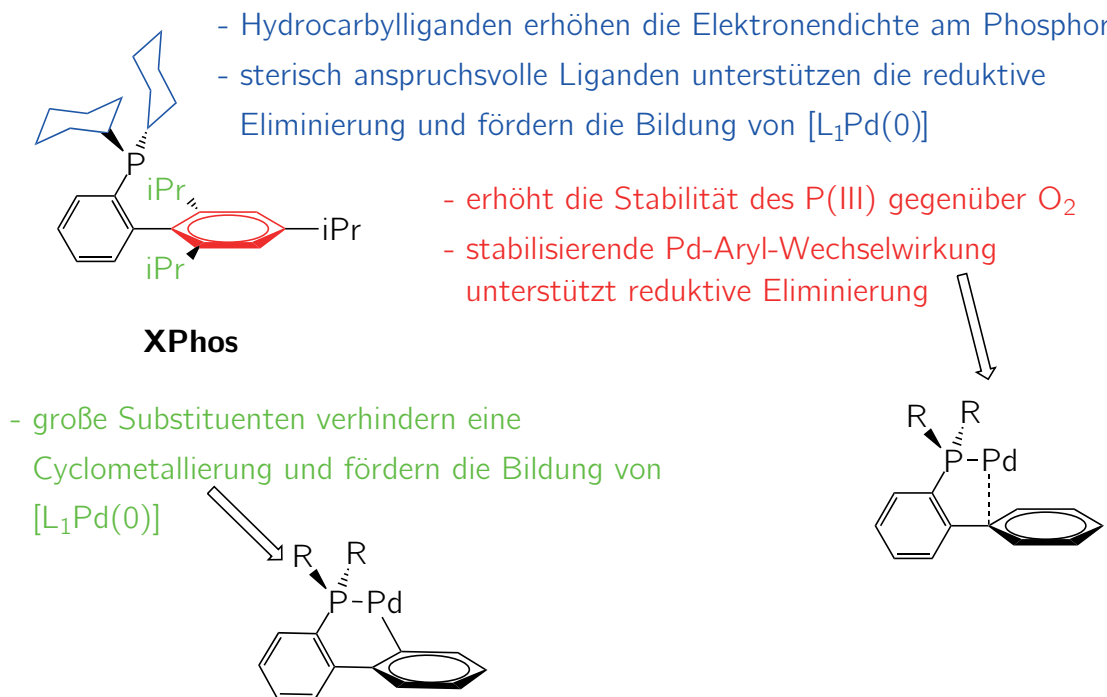
	Katalysator	Ligand	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Reaktionsdauer [h]
1	[Pd ₂ (dba) ₃]	AsPh ₃	DMF	22	21
2	[Pd(PPh ₃) ₄]	–	THF	70	25
3	[Pd ₂ (dba) ₃]	AsPh ₃	THF	78	21
4	[Pd(PPh ₃) ₄]	XPhos	THF	75	43

Zwar konnte in einem ESI-HRMS der Molekülpeak des Kations von $m/z = 868.9855$ detektiert werden, allerdings lag das Produkt so stark verunreinigt vor, dass es nicht weiter isoliert und charakterisiert werden konnte.

In Anlehnung an eine von Russo *et al.*^[192] durchgeführte Stille-Kreuzkupplung mit Iodethinylferrocen, allerdings dabei in der Rolle des Elektrophils, wurde [Pd(PPh₃)₄] als Katalysator getestet (Tabelle 7, Zeile 2). Durch anschließende säulenchromatographische Reinigung konnte **1** auf diesem Wege zum ersten Mal nicht nur synthetisiert, sondern auch isoliert werden. Es konnte mit $\leq 10\%$ allerdings nur eine unbefriedigende Ausbeute erzielt werden.

Es ist bekannt, dass die Zugabe von Triphenylarsin als Ligand häufig zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Begründet liegt dies darin, dass AsPh₃, verglichen mit PPh₃, ein besserer π -Akzeptor ist. Dadurch ist der, durch die oxidative Addition gebildete, Pd(II)-Komplex mit AsPh₃ als Ligand deutlich elektrophiler und die für die anschließende (oft geschwindigkeitsbestimmende) Transmetallierung notwendige Dissoziation des Liganden verläuft schneller.^[186,194]

Vor diesem Hintergrund wurde erneut versucht, das Katalysatorsystem aus [Pd₂(dba)₃] und AsPh₃ einzusetzen, diesmal mit THF als Lösungsmittel und unter erhöhter Reaktionstemperatur (Tabelle 7, Zeile 3).^[195] Erneut konnte die Bildung von **1** bestätigt, aber das Produkt nicht isoliert werden, so dass die Angabe einer Ausbeute auch in diesem Fall nicht möglich ist.



Schema 27: Der Ligand XPhos und die unterschiedlichen Einflussfaktoren auf die katalytische Aktivität entsprechender Komplexe.

Der Ligand XPhos gehört zu einer von Buchwald und Mitarbeitern entwickelten Klasse monodentater Biarylphosphin-Liganden, deren Einsatz sich in zahlreichen palladiumkatalysierten C–C, C–N und C–O Bindungsknüpfungs-Reaktionen bewährt hat.^[196–198]

Gründe für den großen Erfolg dieser sterisch anspruchsvollen Phosphine sind, dass sie nicht nur katalytisch hoch aktiv sind, sondern auch größtenteils sauerstoff- und feuchtigkeitsunempfindlich, als kristalline Feststoffe vorliegen und eine große thermische Stabilität aufweisen. Sie sind daher oft sogar kommerziell erhältlich.^[197]

Die Einflüsse der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Substituenten auf die Teilschritte des Katalysezyklus wurden eingehend untersucht und sind in Schema 27 dargestellt. So haben z.B. Untersuchungen vieler Kreuzkuppelungsmechanismen ergeben, dass die eigentlich katalytisch aktive Spezies nicht ein $[L_2Pd(0)]$ -Komplex ist, sondern vielmehr ein Komplex mit nur einem einfach gebundenen $[L_1Pd(0)]$.^[199] Sterisch anspruchs-

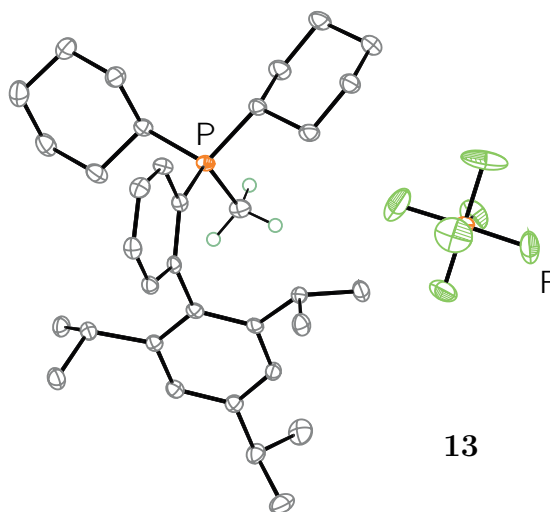


Abbildung 31: Molekülstruktur des methylierten XPhos-Derivats **13**. Wasserstoffatome, ausser für $-PCH_3$ nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

volle, elektronenreiche Alkylsubstituenten, wie z. B. die Cyclohexyl-Liganden im Falle von XPhos, stabilisieren diese Spezies und erleichtern so die anschließenden oxidative Addition.^[200] Auch die reduktive Eliminierung zum Produkt ArR erfolgt ausgehend von $[L_1Pd(Ar)R]$ schneller als für $[L_2Pd(Ar)R]$.^[201]

Der zweite Arylring, sowie seine *ortho*-Substitution mit sterisch anspruchsvollen Resten vergrößert den sterischen Anspruch des gesamten Liganden, verhindert eine Cyclo-metallierung^[202] und ermöglicht stabilisierende Wechselwirkungen zum Pd bei erhöhter Lebensdauer und Aktivität des Katalysators.

Trotz der hohen Elektronendichte am Phosphoratom sind die Buchwald-Liganden erstaunlich oxidationsunempfindlich. Detaillierte Studien ergaben, dass diese Stabilität erneut durch den sterischen Anspruch, sowohl der Alkylsubstituenten am Phosphor, aber auch des zweiten Arylrings, positiv beeinflusst wird. XPhos wurde z. B. in 65 h bei 100 °C in einer Sauerstoffatmosphäre nur zu 28 % oxidiert.^[203]

Angewandt auf das vorliegende synthetische Problem wurde XPhos als Ligand in Kombination mit $[Pd(PPh_3)_4]$ als Pd(0)-Quelle eingesetzt. Die Reaktion wurde dünnschicht-chromatographisch verfolgt und nach 43 h abgebrochen (Tabelle 7, Zeile 4).

Auch in diesem Fall konnte die Bildung des gewünschten tetranuklearen Komplex **1** beobachtet werden, allerdings konnte ein zweiter Signalsatz im ¹NMR-Spektrum nicht zugeordnet werden. Durch mehrere säulenchromatographische Reinigungen und Fällungsversuche waren diese beiden Substanzen nicht voneinander zu trennen. Die Identität dieser Verunreinigung konnte schließlich erst durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden.

Es handelte sich dabei um das Methylphosphoniumsalz des eingesetzten XPhos-Liganden mit PF_6^- als Gegenion (Abb. 31). Die Bildung von Phosphoniumsalzen in Gegenwart eines Palladiumkatalysators ist in der Literatur beschrieben.^[204,205] So reagiert z. B. Triphenylphosphin in Gegenwart von $[Pd(PPh_3)_4]$ mit Vinyltriflaten zu den entsprechenden Vinylphosphoniumsalzen. Der dafür von Kowalski *et al.* postulierte Mechanismus kann auf die Reaktion von XPhos übertragen werden.^[205]

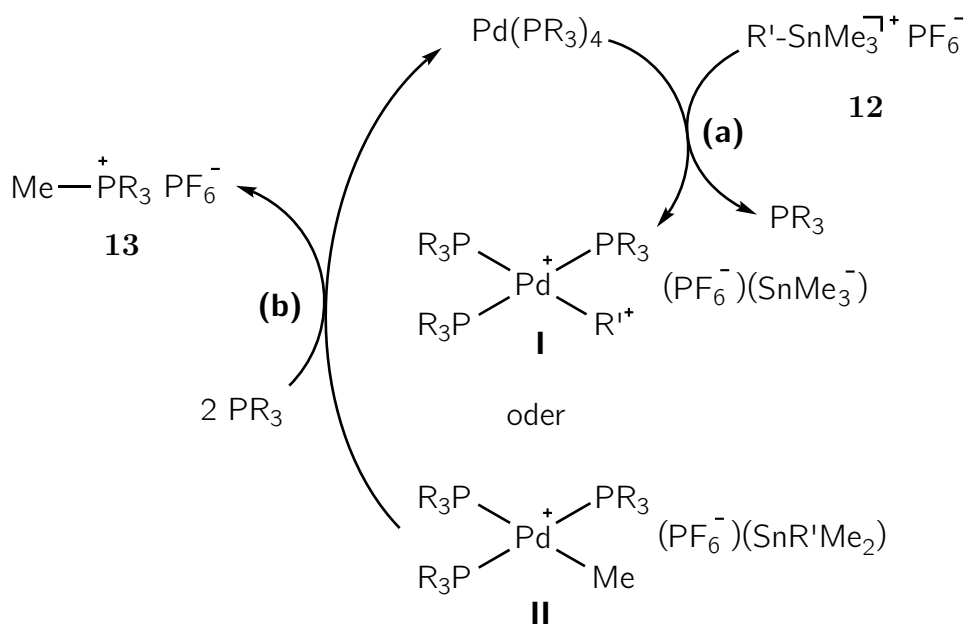
Ausgehend davon, dass der Methylsubstituent nur von einem der Me_3Sn -Reste von **12** stammen kann, können sich durch dessen oxidative Addition zwei mögliche Pd(II)-Komplexe bilden ((a), Schema 28).

Komplex **I** sollte dabei aufgrund des großen sterischen Anspruchs von R' und der zusätzlichen positiven Ladung, die dieser trägt, gegenüber **II** energetisch benachteiligt sein, so dass die Bildung von **II** bevorzugt abläuft. Im Folgenden kommt es dann ausgehend von **II** zu einer Übertragung des Methylrests auf ein Phosphin PR_3 unter Freisetzung des entsprechenden Phosphoniumsalzes ((b), Schema 28).

Für die Bildung von **II** ist es notwendig, dass der Methyl- anstelle des Arylrestes übertragen wird, dies erscheint zwar auf den ersten Blick ungewöhnlich, ist aber in der Literatur durchaus bekannt.^[185,206] Diese Beobachtungen stellen einen weiteren Grund dar, warum Butylstannane als Nukleophil gegenüber den Methylderivaten häufig bevorzugt werden.⁴

Bei dem Phosphinliganden PR_3 kann es sich sowohl um einen PPh_3 -Liganden des ursprünglich eingesetzten $[Pd(PPh_3)_4]$ -Katalysators, als auch um ein XPhos-Molekül han-

⁴ Verhältnis der Übertragungsrate von Ph : Me = 5; Ph : *n*-Bu = 37, bestimmt anhand der Stille-Reaktion von Phenyltrimethylstannan mit Aryltriflaten.^[185]



Schema 28: Möglicher Mechanismus der Bildung von **13**. $\text{R}' = [\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CSnMe}_3)_2(\text{C}\equiv\text{C}))]$, $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ bzw. XPhos. (a) Oxidative Addition von R' bzw. Me. (b) Freisetzung des Phosphoniumsalzes unter Reduktion des Pd(II)-Zentrums.

deln. Begünstigt scheint die Übertragung der Methylgruppe auf einen XPhos-Liganden zu sein, vermutlich aufgrund der höheren Elektronendichte am Phosphoratom. Ein ähnlicher Mechanismus wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[204]

Interessant ist auch, dass die oxidative Addition überhaupt an das Stannan erfolgt. Für gewöhnlich stellt die Halogenverbindung (in diesem Fall das Iodethinylferrocen; Schema 26) das Elektrophil dar und wird an das Palladium oxidativ addiert. Offensichtlich ist der Elektronenbedarf also tatsächlich invers, so dass das Stannan **12** (aufgrund seiner positiven Ladung) als Elektrophil beschrieben werden kann. Damit wird die Bezeichnung der Reaktion als „inverse Stille-Kupplung“ unterstrichen.

Nach Chenard und Mitarbeitern muss das gebildete Phosphoniumsalz aber nicht zwangsläufig, wie in Schema 28 dargestellt, aus dem Reaktionszyklus entfernt werden, sondern kann auch über eine Gleichgewichtsreaktion wieder zu **II** zurück reagieren und dann in einer anschließenden Transmetallierung/reduktiven Eliminierung weiter umgesetzt werden.^[204]

Parallel zur Bildung von **13** läuft, wie die Produktbildung zeigt, auch die gewünschte Reaktion zu **1** ab.

Diese zahlreichen möglichen Reaktionspfade machen klar, warum die Isolierung von **1** aus dem Reaktionsgemisch schwierig sein kann und die Ausbeuten entsprechend gering sind.

5.1.4.3 Mikrowellenassistierte inverse Stille-Kreuzkupplung

Zusätzlich zu den klassischen Methoden des Wärmeeintrags durch Konvektion hat sich in den letzten Jahrzehnten der Mikrowellenofen als eine alternative Heizquelle etabliert.

Mikrowellen-assistierte Reaktionen sind häufig in der Lage Reaktionszeiten und Nebenreaktionen extrem zu reduzieren, bei gleichzeitig verbesserten Ausbeuten und Reproduzierbarkeiten.

Möglich wird dieses hauptsächlich durch hohe Reaktionstemperaturen, die sehr schnell und kontrolliert erreicht werden können. Beim Einsatz eines Ölbad, Heizpilzes oder ähnlichem, wird die Rate der Erwärmung hauptsächlich durch die thermische Konduktivität des Glases und der weiteren beteiligten Substanzen, wie dem Lösungsmittel, bestimmt. Es wird zunächst das Material des Reaktionsgefäßes erwärmt und diese thermische Energie dann langsam von außen nach innen, je nach Wärmeleitfähigkeit der enthaltenen Substanzen, weitergegeben. Dadurch ergibt sich zum einen ein sehr langsamer Aufwärmprozess und zum anderen ein abfallender Temperaturgradient von aussen nach innen (Abb. 32).

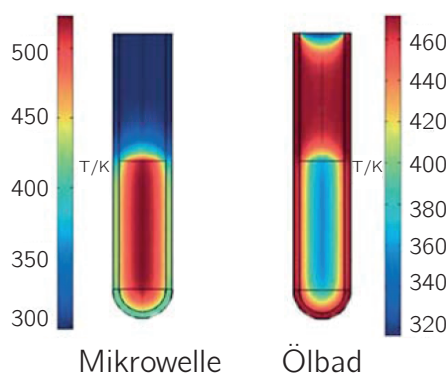


Abbildung 32: Temperaturprofile eines Reaktionsgefäßes in einer Mikrowellen- und einer im Ölbad erwärmten Reaktion.^[207]

Dagegen kommt es beim Einsatz von Mikrowellenstrahlung zu einer direkten Wechselwirkung der Mikrowellenstrahlung mit den Molekülen. Durch dipolare Relaxation und dielektrische Absorption kommt es zu einer direkten Erwärmung der Reaktionskomponenten. Der Grad dieser Wechselwirkung wird direkt bestimmt durch die dielektrischen Eigenschaften der Substanzen und ermöglicht eine sehr effiziente und gezielte Erwärmung. Aufgrund dessen ergibt sich für diese Methode, verglichen mit dem Ölbad, ein nahezu inverser Temperaturgradient (Abb. 32).^[207,208]

Dank der speziellen, überdruckgeeigneten Reaktionsgefäße können außerdem Reaktionstemperaturen oberhalb des eigentlichen Siedepunkts

des Lösungsmittels gewählt werden.

Auch für die Stille-Kreuzkupplung wurde vielfach eine deutliche Verbesserung durch Reaktionsführung in einer Mikrowelle berichtet,^[208,209] daher sollte diese Reaktionstechnik auch für die inverse Stille-Kupplung des kationischen **12** zu **1** getestet werden.

Tabelle 8: Mikrowellen-assistierte Synthese von **1** in einer inversen Stille-Kreuzkupplung.

	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute [%] ^(a)
1	16	≤5
2	2	≤15
3	1	≤14

Katalysator: [Pd(PPh₃)₄], 100 W, THF, 100 °C.
(a) Es handelt sich um die „Ausbeute“ an isoliertem Rohprodukt.

Dafür wurden die bereits mit einem Ölbad als Heizquelle erfolgreich eingesetzten Reaktionsbedingungen mit [Pd(PPh₃)₄] als Präkatalysator in THF gewählt (Tabelle 7, Zeile 2).

Die Reaktion wurde bei 100 W und drei unterschiedlichen Reaktionszeiten durchgeführt (Tabelle 8).

In allen drei Fällen konnte die Bildung des gewünschten Produkts **1** NMR-spektroskopisch und durch Massenspektrometrie bestätigt werden. Allerdings be-

stand das Problem der Isolierung leider weiterhin. Die angegebenen Ausbeuten sind da-

her nicht als reines Produkt zu verstehen, sondern enthalten noch einen gewissen Anteil Verunreinigungen. Sie sind lediglich angegeben, um zu verdeutlichen, dass der Einsatz von Mikrowellenstrahlung als Heizquelle in diesem Fall zwar eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeiten ermöglicht, aber das Problem der insgesamt geringen Ausbeute und schwieriger Reinigung bestehen bleibt.

Es hat den Anschein, dass eine lange Reaktionszeit (Tabelle 8, Zeile 1) sogar eher zu geringeren Ausbeuten führt. Dies könnte an einer mit längerer Reaktionszeit verstärkt in Erscheinung tretenden Nebenreaktion liegen, die zum Abbau des Produktes führt.

5.1.5 Zwischenfazit

Mit Hilfe des neuen Trimethylzinn-substituierten Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplex **12** konnte zum ersten Mal der gewünschte tetranukleare Ferrocenyl-substituierte Komplex **1** dargestellt werden.

Es wurde versucht, durch den gezielten Einsatz spezieller Liganden wie AsPh₃ oder XPhos die Probleme der geringen Ausbeute zu lösen und die große Schwierigkeit zu überwinden, **1** aus dem Reaktionsgemisch rein zu isolieren. Dazu wurde auch eine mikrowellen-assistierte Synthese getestet.

Die Ausbeute konnte so zwar verbessert und die Reaktionszeit verkürzt werden, aber das Problem der schwierigen Trennung blieb bestehen. Auch waren die Ausbeuten weiterhin unbefriedigend, sodass die Entwicklung einer weiteren Synthesestrategie von Nöten war.

5.1.6 Reaktionsstrategie 4: Einführen der Alkinfunktion über das Metallocen - Klassische Stille-Kreuzkupplung

Da die inverse Stille-Kreuzkupplung, bei dem der [CpRu(Aren)]⁺-Komplex als stannyliertes Elektrophil auftritt, zwar das gewünschte Produkt, allerdings nicht in der gewünschten Ausbeute und Reinheit lieferte, wurde schließlich die Synthese mit Hilfe einer klassischen Stille-Kreuzkupplung untersucht.

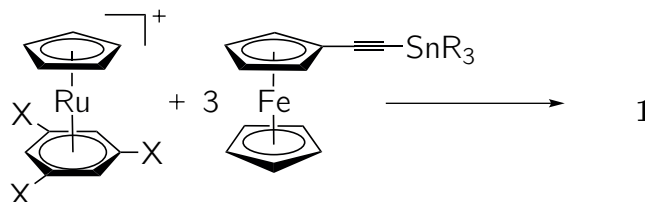
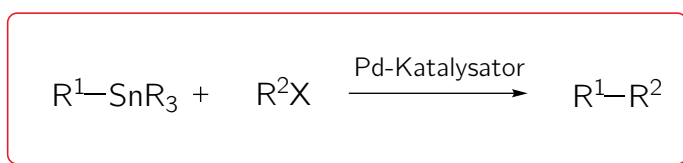
Der Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplex sollte nun ebenfalls als Elektrophil eingesetzt werden, aber in diesem Fall die Halogenidfunktion tragen (Schema 29).

Als Halogenid X sind sowohl Iodid, Bromid als auch Chlorid möglich, wobei die besten Ausbeuten im Allgemeinen mit den Iodiden und Bromiden beobachtet werden.^[210] In den letzten Jahren wurden aber auch zunehmend Strategien entwickelt, auch die reaktionsträger Chloride in einer Stille-Kreuzkupplung erfolgreich umzusetzen.^[211,212]

Die Motivation dazu besteht vor allem aufgrund der besseren Verfügbarkeit und dem geringeren Preisniveau der chlorierten Aromaten.^[210]

Da die Synthese der (1,3,5-Triiodbenzol)- und (1,3,5-Tribrombenzol)(cyclopentadienyl)ruthenium-Komplexe in zwei vorangegangenen Diplomarbeiten zwar realisiert werden konnte, es aber nicht gelang, die Komplexe zu isolieren,^[130,131] wurde nun versucht, den entsprechenden 1,3,5-Trichlorbenzol-Komplex darzustellen. Die Synthese und, durch neue Reinigungsmethoden evtl. mögliche Isolierung des 1,3,5-Triiodbenzol-Komplexes blieb aber ein weiteres Ziel.

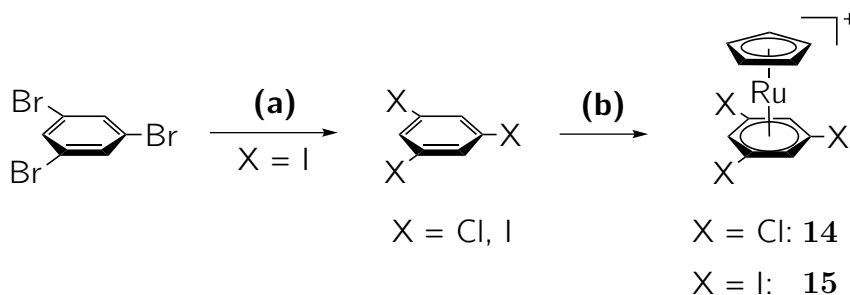
Stille-
Kreuzkupplung:



Schema 29: Geplante Synthese von **1** im Rahmen einer Stille-Kupplung.

5.1.6.1 Die dreifach-halogenierte Akzeptorfunktion

Synthese Zur Synthese des chlorierten Derivats **14** konnte das kommerziell erhältliche 1,3,5-Trichlorbenzol direkt eingesetzt und unter Rückfluss in 1,2-Dichlorethan mit dem CpRu^+ -Transferreagenz $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ **34** zur Reaktion gebracht werden. Das dabei gebildete **14** konnte durch Filtration über Aluminiumoxid und anschließende Fällung isoliert werden.



Schema 30: Synthese der Trihalogenbenzol-Komplexe **14** und **15**. (a) KI, Ni, I₂, DMF, 190 °C;^[213] (b) $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$, 1,2-Dichlorethan, Rückfluss, Ausbeute: 31 % (**14**) bzw. ≤11 % (**15**).

1,3,5-Triiodbenzol lässt sich im Labor ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol^[213] darstellen. Die Synthese verwendet sehr harsche Bedingungen und es stellte sich als schwierig heraus, tatsächlich reines 1,3,5-Triiodbenzol zu erhalten, da Verunreinigungen, wie 1-Brom-3,5-diiodbenzol, kaum zu entfernen sind.^[131] 1,3,5-Triiodbenzol höherer Reinheit ist durch eine zweistufige Reaktionssequenz, einer Grignard-Reaktion von 1,3,5-Trichlorbenzol mit Trimethylchlorsilan^[214] und anschließender *ipso*-Ioddesilylierung mit ICl,^[215] darstellbar.

Auch 1,3,5-Triiodbenzol wurde mit $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ **34** umgesetzt und lieferte den Komplex **15**. Mit Hilfe einer Kombination aus mehreren Reinigungsschritten gelang es zum ersten Mal **15** in ausreichender Menge und Qualität für eine weitere Umsetzung

darzustellen. Schlüsselschritt war dabei die wiederholte Fällung und Versetzen des Filtrats mit mehr Fällungsmittel (Petrolether). Trotz seines kationischen Charakters verbleibt ein Großteil des Produktes länger in Lösung als die Verunreinigungen.

Vergleicht man die Ausbeuten der beiden Komplexe (31 % für **14** bzw. ≤ 11 % für **15**) und bezieht auch die der zuvor besprochenen Silyl- (Ausbeute von **6**: 70 %) und Stannylkomplexe (Ausbeute von **12**: 47 %) mit ein, so wird deutlich, dass die Art der Substituenten am aromatischen Ring einen deutlichen Einfluss auf den Erfolg der Reaktion hat. Elektronenziehende Substituenten verringern die Elektronendichte im Ring und erschweren somit auch die Komplexbildung des CpRu^+ . Trotz seiner geringeren Elektronegativität scheint der, verglichen mit dem Chlor, größere sterische Anspruch des Iodatoms die Koordination deutlich zu erschweren.

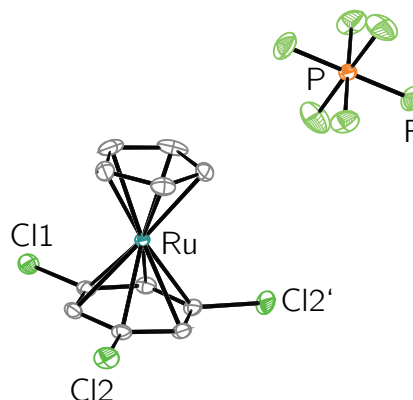


Abbildung 33: Molekülstruktur von **14**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Charakterisierung Die Identität und Reinheit der Verbindung **14** konnte NMR-spektroskopisch, sowie mit Hilfe von ESI-HRMS und Elementaranalyse vollständig belegt werden. **15** konnte ebenfalls NMR-spektroskopisch, sowie mit Hilfe von ESI-HRMS charakterisiert werden. Für beide Verbindungen führt die Koordination des Akzeptors CpRu^+ , erwartungsgemäß, zu einer Hochfeldverschiebung der Protonen des aromatischen Sechsrings. Diese ist im Fall des iodierten Komplex **15** mit $\Delta\delta = 0.77\text{ppm}$ deutlich stärker ausgeprägt, als für den chlorierten **14** ($\Delta\delta = 0.07\text{ppm}$).

Molekülstruktur Im Zuge der Fällung des Trichlorbenzol-Komplexes **14** mit Petrolether aus einer Aceton-Lösung konnten Kristalle erhalten werden, deren Qualität ausreichend für eine Röntgenstrukturanalyse war (Raumgruppe: $Pnma$, Abb. 33).

Die Molekülstruktur des Triiodbenzol-Komplexes **15** war bereits im Rahmen der Diplomarbeit von Baljak bestimmt worden.^[130] Ein Vergleich der in Tabelle 9 angegebenen durchschnittlichen Bindungslängen und Abstände zeigt, wie zu erwarten, dass sich die beiden Moleküle sehr ähnlich sind. Auch wenn alle Abstände in **15** etwas größer sind, so ist doch keine der Abweichungen signifikant.

5.1.6.2 Die Stille-Reaktion

Mit den beiden halogenierten Akzeptorfunktionen an der Hand konnte nun ihr Einsatz in einer Stille-Reaktion zu **1** untersucht werden.

Für die Reaktion nach Schema 29 wurde Tri-*n*-butylstannylethindiylderocen als Reaktand gewählt, welches zunächst über vier Stufen ausgehend von Ferrocen dargestellt wurde.^[190,191,216]

Tabelle 9: Ausgewählte durchschnittliche Bindungslängen von Komplex **14** und **15** (in Å).

	Komplex 14	Komplex 15 ^(a)
C _{Aren} –C _{Aren}	1.414(1)	1.422(7)
C _{Cp} –C _{Cp}	1.416(2)	1.427(9)
Ru–C _{Aren}	2.205(4)	2.218(5)
Ru–C _{Cp}	2.182(3)	2.191(5)
Aren–Cp ^(b)	3.515(1)	3.526(3)
Ru–Cp ^(c)	1.819(1)	1.823(2)
Ru–Aren ^(c)	1.697(1)	1.702(2)

(a) Lit. [130], (b) Abstand des Ebenen-Mittelpunkt zu Ebenen-Mittelpunkt, (c) Abstand des Ruthenium zum Ebenen-Mittelpunkt.

Tabelle 10: Synthesebedingungen zur Synthese von **1** durch Stille-Kreuzkupplung von **14** bzw. **15** mit Tri-*n*-butylstannylethindiylderocen.

	Reaktand	Katalysatorsystem	Additive	Solvens	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Ausbeute [%]
1	14	[Pd(PPh ₃) ₄]	–	DMF	100	21	–
2	14	Pd(OAc) ₂ /XPhos	CsF	DME	80	4	≤9
3	14	Pd(OAc) ₂ /XPhos	CsF	DME	80	20	n.b.
4	14	Pd(OAc) ₂ /XPhos	CsF	DME	80	68	–
5	14	Pd(OAc) ₂ /SPhos	CsF	DME	80	20	n.b.
6	14	[Pd ₂ (dba) ₃]/XPhos	CsF	DME	80	20	–
7	14	[Pd ₂ (dba) ₃]/AsPh ₃	–	DMF	25	21	–
8	14	[Ni(acac) ₂]/PPh ₃	DIBAL-H	DME	80	46	≤10
9	15	[Pd ₂ (dba) ₃]/AsPh ₃	–	DMF	25	24	23

n.b.: nicht bestimmt; Die Reaktionen 3–6 sind im Rahmen der Bachelorarbeit von Dohrmann durchgeführt worden.^[217]

Der entscheidende Schritt in Kreuzkupplungsreaktionen mit Chlorarylen ist häufig die oxidative Addition. Hier zeigen diese oft geringe Aktivität, so dass die Addition nur bei hohen Temperaturen möglich ist. Diese drastischen Bedingungen führen aber auf der anderen Seite oft zu einem thermischen Abbau des Katalysators, sodass die oxidative Addition nicht mehr stattfinden kann.

Untersuchungen konnten zeigen, dass die Addition an den Pd(0)-Katalysator durch elektronenziehende Substituenten am Aryl erleichtert wird.^[210] Wie bereits in Kapitel 3.1.2 und 3.3.4 angedeutet, können metallhaltige Komplexfragmente eine ähnliche Akzeptorstärke wie z. B. eine Nitrogruppe aufweisen.^[218] Vor allem Untersuchungen zur Aktivierung

von Chlorarylen durch Koordination des zu CpRu^+ isovalenzelektronischen, $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments konnten zeigen, dass dies eine effiziente Strategie sein kann.^[125]

Auch durch Koordination von CpFe^+ konnte Chlorbenzol in einer Stille-Reaktion erfolgreich zur Reaktion gebracht werden.^[127] Der Versuch, die Reaktionsbedingungen auf die Synthese von **1** zu übertragen, scheiterte jedoch (Tabelle 10, Zeile 1). Dies kann zum einen durch die etwas geringere Elektrophilie der CpRu^+ -Derivate, oder auch durch die deutlich schwierigere Dreifachsubstitution begründet werden.

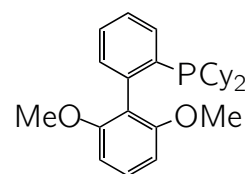
Buchwald und Mitarbeiter konnten durch Einsatz eines Katalysatorsystems aus Palladiumacetat und XPhos (Schema 27) auch nicht-aktivierte Arylchloride bei vergleichsweise geringen Temperaturen erfolgreich umsetzen. Die verringerte Reaktionstemperaturen wurden dabei nicht nur dem aktiven Katalysator, sondern auch dem Einsatz von CsF zugeschrieben. Verwendete man etherische Lösungsmittel, wie DME, konnte die Reaktionszeit verringert werden.^[219]

Der positive Einfluss von fluoridhaltigen Reagenzien auf die palladiumkatalysierte Reaktion von Arylchloriden mit Organozinnverbindungen ist ebenfalls bekannt. Verschiedene Wirkungsweisen werden diskutiert. Zum einen kann eine Substitution von Cl^- gegen F^- am $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplex, durch den geringeren sterischen Anspruch die anschließende Transmetallierung erleichtern,^[220] zum anderen ist bekannt, dass hypervalente Organozinnverbindungen (wie sie durch Addition eines Fluorids entstehen) reaktiver bzw. nukleophiler als ihre tetravalenten Derivate sind. Auch so kann die Transmetallierung erleichtert werden.^[211] Darüber hinaus werden Fluoridsalze aber auch häufig zur Abtrennung der zinnhaltigen Nebenprodukte genutzt.^[185]

Angewandt^[219] auf die Synthese von **1** konnte zum ersten Mal die Bildung des dreifachen Kreuzkupplungsprodukts ausgehend von einem halogenierten $[\text{CpRu}(\text{Aren})]^+$ -Komplex nachgewiesen werden. Die Variation der Reaktionsdauer (Tabelle 10, Zeile 2–4) sowie eine gezielte Reaktionsverfolgung mittels ESI-HRMS konnte zeigen, dass der Anteil an Produkt zunächst zunimmt, es dann aber vermutlich in Folge einer Nebenreaktion abgebaut wird. Mit steigender Reaktionszeit nimmt der Anteil an, im Verlauf der Reaktion, oxidierten XPhos zu, was mit NMR-Spektroskopie und ESI-HRMS, anhand des Molekülpeaks von $m/z = 493.360$ für $\text{XPhos}=\text{O}$, verfolgt werden kann. Diese Nebenreaktion erschwert die Reinigung von **1** enorm, so dass die für eine Reaktionszeit von 20 h vermutlich höhere Ausbeute nicht quantifiziert werden kann (Zeile 3). Nach 68 h sind lediglich mit ESI-HRMS noch Spuren von **1** nachzuweisen.^[217]

SPhos (Abb. 34) ist ein weiterer Vertreter aus der Klasse der Buchwald-Liganden. Die beiden Methoxygruppen am peripheren Ring erhöhen dessen Elektronendichte und SPhos konnte bereits erfolgreich in Suzuki- und Negishi-Kreuzkupplungen von Arylchloriden eingesetzt werden. Dabei zeigte er sogar höhere Aktivitäten als XPhos.^[221] In der Synthese von **1** bewährte er sich nicht (Tabelle 10, Zeile 5). **1** konnte nur in geringen Mengen im ESI-HRMS nachgewiesen werden.

Als eine der Komponenten des Rohprodukts konnte SPhos identifiziert werden ($m/z = 411.244$ für SPhos im ESI-HRMS). Erstaunlich ist jedoch, dass es, trotz der Reinigungspro-



SPhos

Abbildung 34:
Der Buchwald-Ligand SPhos.

zedur unter atmosphärischen Bedingungen nicht in seiner oxidierten Form vorlag, vor allem da SPhos von Barder *et al.* als oxidationsempfindlicher als XPhos beschrieben wurde.^[203]

Durch den Einsatz einer direkten Pd(0)-Quelle wie $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ wurde versucht, die für die Umsetzung des kationischen Arylchlorid-Komplex **14** notwendige *in situ*-Reduktion des Pd(II) in Pd(OAc)₂ zu Pd(0) zu umgehen. Dies brachte jedoch keinen Erfolg (Tabelle 10, Zeile 6/7).

In einigen Fällen haben sich Nickel-katalysierte Kreuzkupplungen zu einer effizienten Alternative zu den Pd-katalysierten entwickelt. Wenn man die entsprechenden L_nM -Komplexe vergleicht, zeigt Nickel z. B. im Fall von Arylchloriden eine größere Aktivität als der entsprechende Palladium-Komplex. Der Ligand L bezeichnet ein tertiäres Phosphin.^[210]

In Anlehnung an eine Vorschrift von Shirakawa *et al.*^[212] wurde daher nun ein Ni(0)-Katalysator eingesetzt (Tabelle 10, Zeile 8). Dieser wird *in situ* durch Reduktion von $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ mit DIBAL-H erzeugt.

Nach der üblichen Aufarbeitung der Reaktion wurde versucht das Produkt zu reinigen. Aber trotz zweimaliger säulenchromatographischer Reinigung konnte der tetranukleare Produktkomplex **1** nicht rein erhalten werden. Deswegen kann die Ausbeute nur mit $\leq 10\%$ angegeben werden. Anzumerken ist, dass die Reaktion in größeren Ansätzen scheiterte und keine Produktbildung mehr beobachtet werden konnte.

Durch den zuvor erzielten Erfolg in der Reinigung des Triiodbenzol-Komplexes **15** (Kap. 5.1.4.1) konnte dieser nun ebenfalls in der Stille-Kreuzkupplung mit Tri-*n*-butylstannyethindiylderocen eingesetzt werden.

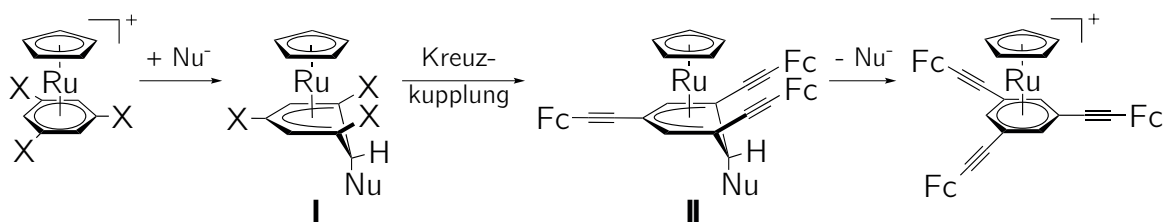
Dazu wurde, in Anlehnung an die bereits erfolgreich durchgeführten Kreuzkupplungen der entsprechenden Iod- bzw. Diiodbenzol-Komplexe,^[78,130,193] mit $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ eine direkte Pd(0)-Quelle, die allerdings aufgrund ihrer Luftstabilität leicht zu handhaben ist, gewählt. Um die Reaktivität zu erhöhen wurde AsPh_3 als zusätzlicher Ligand hinzugefügt (Tabelle 10, Zeile 9). Schon bei Raumtemperatur konnte die beste aller Ausbeuten an **1** erzielt werden und der Komplex zum ersten Mal auch in Mengen isoliert werden, die eine vollständige Charakterisierung erlaubten (Kap. 5.1.9).

5.1.7 Reaktionstrategie 5: Einführen der Alkinfunktion über den Zwischenschritt der nukleophilen Addition

Eine dreifache Kreuzkupplung durch den Einsatz der kationischen Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplexe konnte also bereits mehrfach erfolgreich realisiert werden, allerdings waren die Ausbeuten bisher eher gering. Generell gibt es wenige Publikationen zu Kreuzkupplungsreaktion mit kationischen Reaktanden.

Dies liegt vor allem daran, dass (siehe Kapitel 3.3.4), die Komplexe durch das koordinierte CpRu^+ -Fragment eine starke Aktivierung gegenüber einer Reaktion mit Nukleophilen und Elektrophilen erfahren. So kann die Addition eines Nukleophils an den aktivierten aromatischen Sechsring, gegenüber der Kreuzkupplung bevorzugt sein.

Daraus entstand die Idee, angelehnt an die Strategie zur Kreuzkupplung an $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ -Komplexen (Kap. 3.3.4, Abb. 8), die kationische Akzeptorfunktion zunächst durch nukleo-

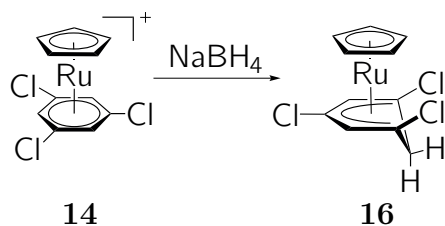


Schema 31: Geplante Synthese von **1** über den Umweg des neutralen, η^5 -Komplex **I**.
 X = Halogen, Nu^- = Nukleophil, Fc = Ferrocenyl-.

phile Addition in einen neutralen Komplex zu überführen (Schema 31, **I**), und dann erst im Anschluss die Kreuzkupplung durchzuführen (Schema 31, **II**).

Die nukleophile Addition an Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplexe ist literaturbekannt, ihr Erfolg ist aber stark abhängig vom eingesetzten Nukleophil.^[86] Bei erfolgreicher Reaktion nimmt das Nukleophil Nu^- in den gebildeten Cyclohexadienyl-Komplexen oftmals, in Bezug auf das Rutheniumatom, die *exo*-Position ein.^[84,222] Eine Addition an den Cp-Ring wird entsprechend der Davies-Green-Mingos-Regeln selten beobachtet.^[115]

5.1.7.1 Der halogenierte (η^5 -Cyclohexadienyl)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium-Komplex



Schema 32: Synthese von **16** durch Hydridaddition an **14**. THF, RT, Ausbeute: 73 %.

Angelehnt an eine Hydridaddition nach Vol'kenau *et al.*^[84] wurde der kationische Trichlorbenzol-Komplex **14** durch Zugabe von Natriumborhydrid in den entsprechenden, neutralen (η^5 -Cyclohexadienyl)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium-Komplex **16** überführt (Schema 32). Dieser neue Komplex **16** ist gegenüber Sauerstoff und Wasser stabil und konnte daher säulenchromatographisch gereinigt werden. Die Ausbeute liegt mit 73 % deutlich über dem der literaturbekannten Hydridaddition an den unsubstituierten $[\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ Komplex (55 %^[84]). Dies kann mit der zusätzlichen Aktivierung durch die elektronenziehenden Chlorsubstituenten erklärt werden.

Charakterisierung Die Identität und Reinheit der Verbindung **16** konnte NMR-spektroskopisch, sowie mit Hilfe von EI-MS und Elementaranalyse vollständig belegt werden.

Molekülstruktur Durch langsames Verdunsten einer Lösung von **16** in *n*-Hexan konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

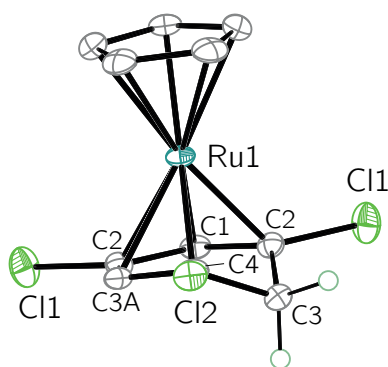


Abbildung 35: Molekülstruktur von **16**. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen sind, ebenso wie Fehlordnungen, nicht dargestellt.

Der Komplex **16** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ und zeigt eine Fehlordnung. Mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von jeweils 50 % ist C3 nicht sp^3 -hybridisiert, sondern in der Ebene des ehemals planaren Sechsrings. Gleichzeitig wird in diesem Fall C3A, anstelle von C3, zum sp^3 -hybridisierten C-Atom. Diese Fehlordnung ist in Abbildung 35 nicht dargestellt.

Es ist gut zu erkennen, dass die Planarität des Sechsrings durch die Hydridaddition aufgehoben wird. Durch die veränderte Bindungsordnung der C2–C3 bzw. C3–C4 Bindung verlängert sich diese deutlich (1.516(4) Å bzw. 1.562(4) Å) (Tabelle 11), wie es auch beim Übergang von einer Doppel- zu einer Einfachbindung zu erwarten ist.

Verglichen mit der Molekülstruktur des kationischen Vorläuferkomplex **14** ist das Rutheniumzentrum in **16** deutlich in Richtung des Cyclohexadienyl-Rings verschoben, der Abstand zur besten Ebene des Cp-Rings ist ca. 0.03 Å länger. Durch die zusätzliche Elektronendichte im Sechsring scheint also die Wechselwirkung des Rutheniumatoms mit dem Cp-Ring nachzulassen.

Tabelle 11: Ausgewählte durchschnittliche Bindungslängen von Komplex **16** (in Å).

Komplex 16	
$\text{C}_{\text{sp}2}\text{--C}_{\text{sp}2}(\text{Aren})$	1.395(15)
$\text{C}_{\text{sp}2}\text{--C}_{\text{sp}3}(\text{Aren})$	1.539(23)
C–C(Cp)	1.420(2)
$\text{Ru--C}_{\text{Aren},\text{sp}2}$	2.165(11)
Ru--C_{Cp}	2.210(10)
$\text{Aren--Cp}^{(a)}$	3.5300(15)
$\text{Ru--Cp}^{(b)}$	1.8509(11)
$\text{Ru--Aren}^{(b)}$	1.6883(12)

(a) Abstand des Ebenen-Mittelpunkt zu Ebenen-Mittelpunkt, (c) Abstand des Rutheniumatoms zum Ebenen-Mittelpunkt.

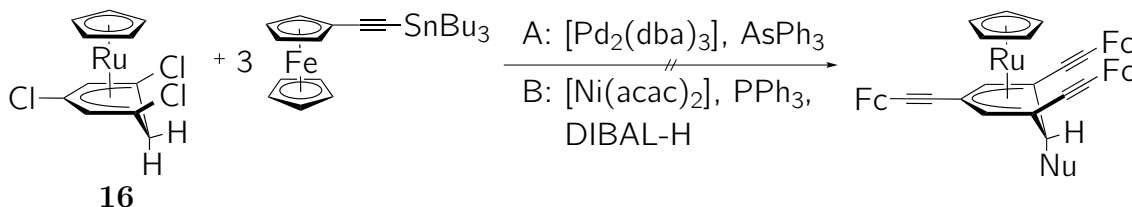
gut überein. Auch sind im Fall von **41** ebenfalls die beiden Ebenen mit einem Winkel von 7.5° gegeneinander verkippt und die Methylsubstituenten knicken, wie auch die Chloratome in **16**, etwas hin zum Rutheniumatom ab.

Betrachtet man die beste Ebene der Atome C1, C2, C3A und C4, ist der Cp-Ring dazu nicht parallel angeordnet, sondern gegenüber dieser besten Ebene mit einem Winkel von 5.08(9)° verkippt.

Da es sich bei **16** um einen sogenannten halboffenen Sandwichkomplex handelt, bietet sich auch der Strukturvergleich mit einem entsprechenden literaturbekannten Komplex, wie $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^5\text{-2,4-dimethylpentadienyl})\text{ruthenium(II)}$ **41** an.^[223] Der Vergleich der beiden Molekülstrukturen unterstreicht ihre Zugehörigkeit zur selben Substanzklassen. Sowohl die Bindungslängen der $\text{Ru--C}_{\text{Aren-}}$ (**41**: 2.168(3) Å) als auch die der $\text{Ru--C}_{\text{Cp-}}$ Bindung (**41**: 2.178(3) Å) stimmen

5.1.7.2 Versuch einer Stille-Kreuzkupplung am neutralen Komplex **16**

Die Reaktivität des (η^5 -Cyclohexadienyl)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium-Komplexes **16** in einer Stille-Kreuzkupplung wurde exemplarisch anhand zweier unterschiedlich geführter Reaktionen untersucht (Schema 33).



Schema 33: Versuch einer dreifachen Kreuzkupplungsreaktion an dem neutralen Komplex **16** unter Einsatz zweier unterschiedlicher Katalysatorsysteme.

Dafür wurde zum einen das für **15** erfolgreich eingesetzte Katalysatorsystem aus $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ und AsPh_3 eingesetzt, welches auch bereits in der literaturbeschriebenen Kreuzkupplung von chlorierten $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Cyclohexadienyl-Komplexen verwendet worden war.^[123]

Nachdem nach 96 h bei Raumtemperatur kein nennenswerten Umsatz festgestellt werden konnte, wurde die Reaktionslösung für weitere 21 h auf 60 °C erwärmt. Darüber hinaus wurde nach 23 h ein weiteres Mal Katalysator hinzugefügt. Trotzdem konnte nach der anschließenden Reinigung und Identifikation der Komponenten des Reaktionsgemisches lediglich die beiden Edukte, sowie das Produkt der Homokupplung von Tri-*n*-butylstannylethindiylderocen identifiziert werden.

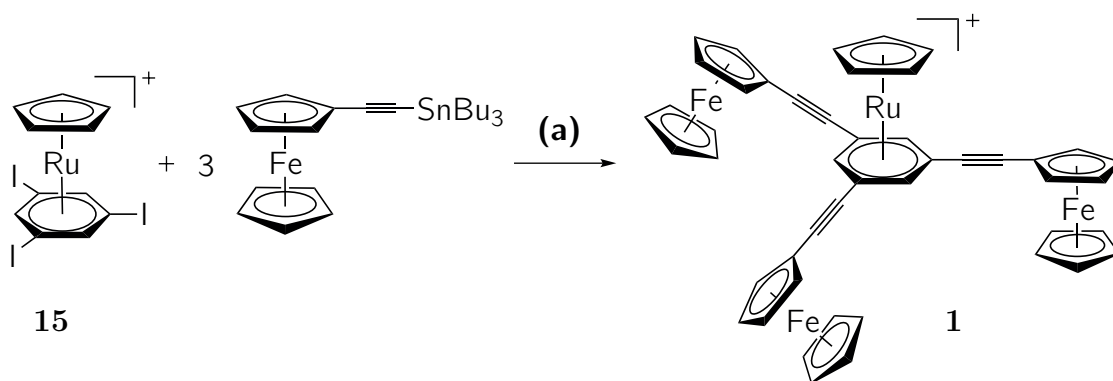
Das zweite gewählte Katalysatorsystem aus $[\text{Ni}(\text{acac})_2]/\text{PPh}_3$ und DIBAL-H wurde aufgrund der positiven Erfahrungen in der Stille-Kreuzkupplung von **14** (Tabelle 10, Zeile 8) gewählt.

Nach 46 h bei 80 °C konnte neben den beiden Edukten kein Produkt im Reaktionsgemisch identifiziert werden. Im ESI-HRMS tritt ein neues Ion mit $m/z = 625.2245$ auf. Das zugehörige Isotopenmuster legt nahe, dass es sich um eine rutheniumhaltige Verbindung handelt, die auch in anderen Nickel-katalysierten Kreuzkupplungen sowohl von **16** als auch **14** beobachtet wurde. Die genaue Summenformel und/oder Molekülstruktur konnte leider nicht bestimmt werden.

5.1.8 Zwischenfazit

Mit der klassischen Stille-Kreuzkupplung gelang es, das gewünschte **1** zum ersten Mal in ausreichender Menge und Qualität für eine vollständige Charakterisierung darzustellen. Dazu wurden zwei neue chlorierte CpRu-Komplexe (**14** und **16**) synthetisiert, sowie der bereits bekannte Triiodbenzolkomplex **15** zum ersten Mal sauber isoliert. Diese Produkte konnten dann in einer Stille-Kreuzkupplung eingesetzt werden.

Es zeigte sich, dass die Nickel-katalysierte Kreuzkupplung, im Fall von **14**, der Palladium-katalysierten ebenbürtig ist. Gegenteiliges gilt, wie zu erwarten, für den Einsatz von Arylchloriden im Vergleich zu Aryliodiden. Letztere sind deutlich aktiver und liefern schon bei Raumtemperatur durch eine dreifache Kreuzkupplung das gewünschte Produkt.



Schema 34: Erfolgreichste Synthese von **1**, durch Stille-Kreuzkupplung von **15**. (a) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, AsPh_3 , DMF, RT, Ausbeute: 23 %.

5.1.9 Der tetranukleare, dreifach Ferrocenyl-substituierte Komplex **1**

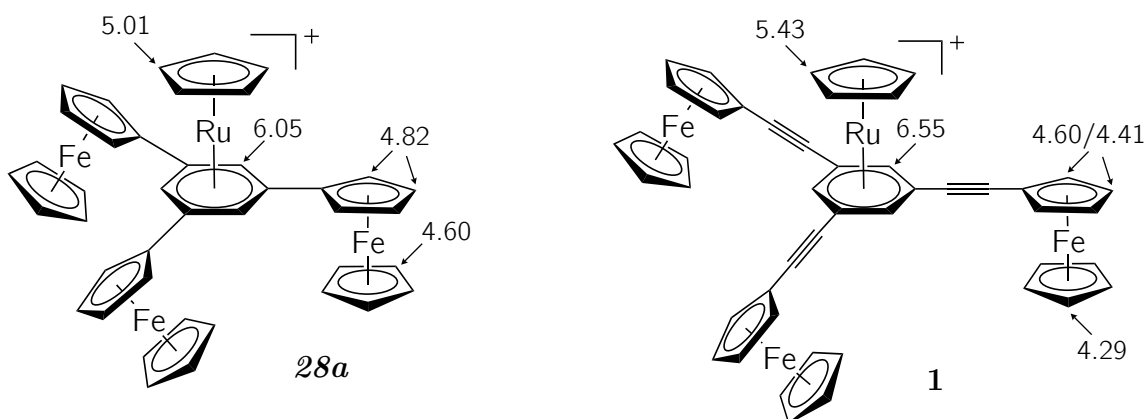
Im Folgenden soll der nun mehrfach erfolgreich synthetisierte tetranukleare Komplex **1** im Detail charakterisiert werden.

Synthese Die erfolgreichste Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[1,3,5\text{-}(\text{tris}(\text{ethindylferrocenyl})\text{-}\eta^6\text{-benzol})\text{ruthenium(II)-hexafluoridophosphat } \mathbf{1}$ erfolgt durch eine Stille-Kreuzkupplung des entsprechenden Triiodbenzol-Vorläuferkomplex **15** mit Tri-*n*-butylstannyl-ethindylferrocen.

Durch zweifache säulenchromatographische Reinigung (mit unterschiedlichen Laufmitteln) gelang es, alle nennenswerten Verunreinigungen abzutrennen und **1** in einer Ausbeute von 23 % zu isolieren. Allerdings muss beachtet werden, dass in einigen Mischfraktionen noch zusätzliches, verunreinigtes Produkt vorliegt, die tatsächliche Ausbeute also sicher größer ist.

Charakterisierung Durch NMR-Spektroskopie, sowie mit Hilfe von ESI-HRMS und Elementaranalyse konnte die Identität und Reinheit der Verbindung **1** nachgewiesen werden.

Die chemische Verschiebung der ^1H -Resonanzsignale der Protonen des aromatischen Ringes im NMR-Spektrum unterscheidet sich deutlich von der der nicht-alkinverbrückten Verbindung **28a** (Schema 35). Durch das verlängerte π -System erfahren die Protonen des Arenrings und des CpRu -Rings eine Tieffeldverschiebung, während die der Ferrocenylsubstituenten hochfeldverschoben werden. Dies spricht dafür, dass die elektronische



Schema 35: ^1H -NMR-Verschiebung von **1** und **28a** im Vergleich. Alle Angaben in ppm (in CD_2Cl_2).

Wechselwirkung der Metallzentren durch die Einführung der Alkinbrücke geschwächt wird. Der Elektronen zug des kationischen CpRu^+ -Fragments wird durch die Donatoreinheiten nicht mehr so stark ausgeglichen. Dadurch erhöht sich auch die Elektronendichte, die an den Ferrocenyleinheiten lokalisiert bleibt, und die entsprechenden Protonen erfahren dementsprechend eine Hochfeldverschiebung.

Das IR-Spektrum zeigt die erwartete charakteristische Bande der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung (2218 cm^{-1}) und die des PF_6^- -Anions (839 cm^{-1}).

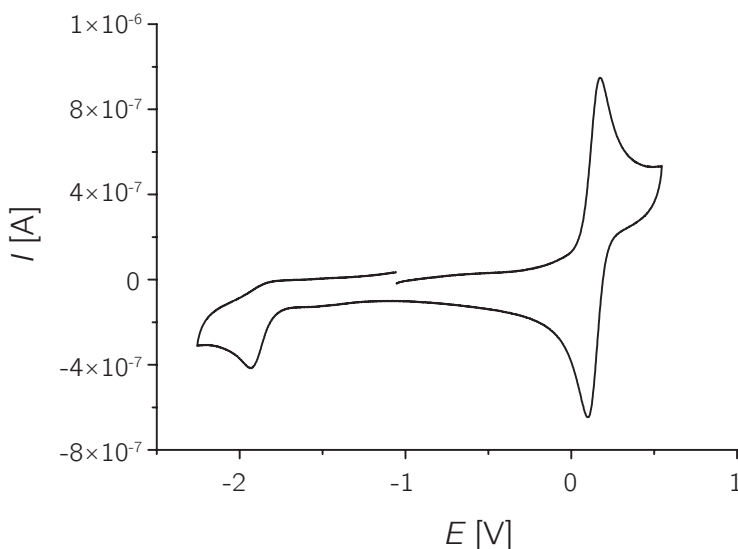
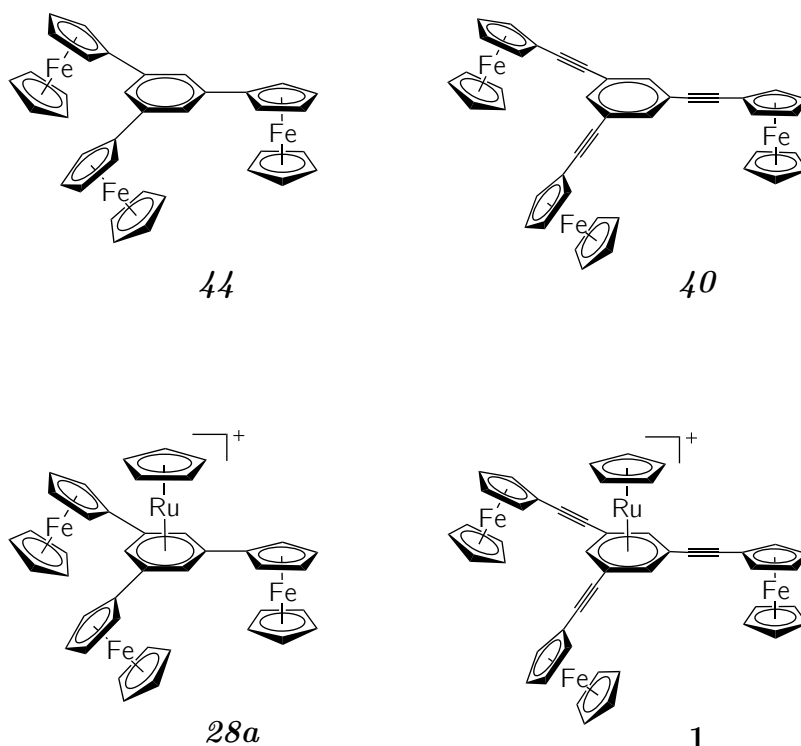


Abbildung 36: Cyclovoltammogramm von **1**. CH_3CN , 0.2 M TBAF, Pt als Standard-elektrode, referenziert gegen $\text{FcH}/\text{FcH}^+ = 0\text{ V}$, Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s .

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie lassen sich weitere Aussagen über die intermetallische elektronische Wechselwirkung der Ferrocenyl-Donatoreinheiten treffen. Die rein qualitative Betrachtung des Cyclovoltammogramms in Abbildung 36 zeigt zunächst einen reversiblen Redoxvorgang bei $E_{1/2} = 0.203\text{ V}$ sowie einen irreversiblen bei -1.93 V .

Eine genauere Analyse der in Tabelle 12 zusammengefassten CV-Daten ergibt, dass das Redoxpotential der Ferrocenyleinheiten in **1** deutlich anodisch gegenüber Ferrocen verschoben ist, was mit dem Ladungstransfer hin zur CpRu^+ -Akzeptoreinheit begründet werden kann. Ein Vergleich des jeweils akzeptorlosen Vorläufers **40** bzw. **44** mit dem entsprechenden D- π -A-Komplex **1** bzw. **28a** (Schema 36) zeigt, dass sich durch die Koordination ein anodischer Shift von ca. 100 mV ergibt. Im Falle des nicht-alkinverbrückten Komplexes **28a** ist der Ladungstransfer, vermutlich aufgrund der insgesamt stärkeren Konjugation, sogar noch ausgeprägter und es kommt zu einer Verschiebung um ca. 130 mV.

Durch die Einführung der Alkinbrücke kommt es in beiden Fällen (**1** vs. **28** bzw. **40** vs. **44**) zu einer anodischen Verschiebung des Redoxpotentials. Ein ähnlicher Effekt wurde auch beim Vergleich der Redoxpotentiale von Ferrocen zu Ethinylferrocen beobachtet und auf einen elektronenziehenden Effekt der ungesättigten Alkinbrücke zurückgeführt.^[181,224]



Schema 36: Übersicht der ausgewählten Literaturverbindungen sowie Komplex **1**.

Die Peak-Separation ΔE von **1** ist mit 0.027 V deutlich geringer als die des Ferrocenstandards ΔE_{FcH} und erfüllt somit annähernd die Voraussetzung für einen reversiblen Redoxprozess dreier unabhängiger Eisenzentren.⁵

Der zweite Redoxvorgang ist irreversibler Natur und kann, in Anlehnung an Beobachtungen von Schulz *et al.*,^[129] der Reduktion des CpRu^+ -Fragments zugeordnet werden. Dies

⁵ $\Delta E_{\text{theoretisch}} = \Delta E_{\text{FcH}/\text{FcH}^+}/n$, mit n = Anzahl der beteiligten Elektronen = 3 ergibt sich:
 $\Delta E_{\text{theoretisch}} = 0.071 \text{ V} / 3 = 0.024 \text{ V}$.

Tabelle 12: Cyclovoltammetrische Daten von **1** und ausgewählten Literaturverbindungen.

	$E_{1/2}$	E_{pa}	E_{pc}	ΔE	ΔE_{FcH}
1 ^(a)	0.203	0.216	0.189	0.027	0.071
40 ^(b)	0.10			0.074	0.095
28a ^(c)	0.186			0.074	
44 ^(d)	0.056				

Alle Werte in [V]. (a) CH₃CN, 0.2 M TBAF, Pt als Standardelektrode, referenziert gegen FcH/FcH⁺ = 0 V, Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s; (b) Lit. [181], CH₂Cl₂, 0.2 M TBAF, Ag/AgCl als Standardelektrode, referenziert gegen FcH/FcH⁺ = 0 V, Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s; (c) Lit. [81], CH₂Cl₂, 0.4 M [*n*Bu₄N][ClO₄], SCE als Standardelektrode, referenziert gegen FcH/FcH⁺ = 0 V, Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s; (d) Lit. [225], Nitrobenzol, 0.1 M TEAP, Graphit als Standardelektrode, referenziert gegen FcH/FcH⁺ = 0 V, Vorschubgeschwindigkeit 10 mV/s.

erscheint auch vor dem Hintergrund plausibel, dass der Peakstrom der reversiblen Redoxwelle ungefähr dem dreifachen Peakstrom der irreversiblen Reduktion entspricht.^[182]

Insgesamt lässt sich feststellen, dass alle betrachteten 1,3,5-Triferrocenyl-substituierten Verbindungen nur geringe Wechselwirkungen der Ferrocenyleinheiten untereinander aufweisen. Ein ausschlaggebender Faktor ist, das *meta*-ständige Substitutionsmuster der Fc–C $\equiv$ C-Substituenten zueinander, welches zu einer verringerten intermetallischen elektronischen Wechselwirkung führt.^[226]

Die linear und nichtlinear optischen Eigenschaften von **1** werden in Kapitel 5.3 besprochen.

Molekülstruktur Kristalle, deren Qualität ausreichend für eine Röntgenstrukturanalyse war, wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **1** in Aceton erhalten. **1** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$.

Die Molekülstruktur weist verschiedene Fehlordnungen auf. Zum einen ein positionell fehlgeordnetes Rutheniumatom auf der anderen Seite des Arenrings (Okkupanz: 0.03) dessen dazugehöriger Cp-Ring aufgrund der geringen Restelektronendichte mit Hilfe der Differenz-Fourier-Synthese nicht lokalisiert werden konnte. Eine weitere Fehlordnung existiert für die Ferrocenyleinheit von Fe2, auch hier findet sich eine weitere Lage auf der anderen Seite des Cp-Rings (Okkupanz: 0.06). Darüber hinaus weist der zentrale Cp-Ring der CpRu⁺-Einheit eine rotatorische Fehlordnung auf.

Die Ferrocenyleinheiten Fe1 und Fe2 nehmen eine *cisoide* Konformation zueinander ein, während die dritte Einheit (Fe3) nahezu rechtwinklig zum zentralen Arenring ausgerichtet ist. Dies repräsentieren auch die Winkel zwischen der Ebene des jeweiligen Cp-Rings und der Ebene des zentralen Arenrings mit 5.5(1)° (Fe2), 7.5(1)° (Fe1) und 92.3(1)° (Fe3). Betrachtet man nur die Eisenatome so ergibt sich ein leicht verzerrtes Dreieck mit Winkeln

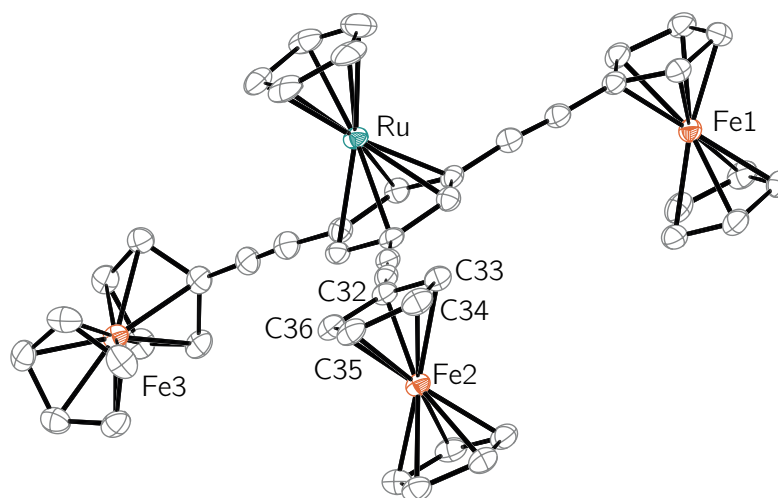


Abbildung 37: Molekülstruktur von **1**. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Das PF_6^- -Anion, Wasserstoffatome, kokristallisiertes Aceton und Fehlordinungen sind nicht dargestellt.

von ungefähr 56° , 63° und 61° . Im analogen, nicht-alkinverbrückten Komplex **28a** waren noch alle drei Ferroceneinheiten *cis*-ständig angeordnet.^[81]

Die durchschnittlichen Bindungslängen sind in Tabelle 13 aufgeführt. Es zeigt sich, dass innerhalb der Molekülstruktur eine schwache Bindungslängenalternanz zu beobachten ist. Die Bindungen C32–C36 und C32–C33 sind signifikant länger als die Bindungen

Tabelle 13: Ausgewählte durchschnittliche Bindungslängen von Komplex **1** und **28a** (in Å).

	Komplex 1	28a
$\text{C}_{\text{Aren}}-\text{C}_{\text{Aren}}$	1.423(1)	1.416(3)
$\text{C}_{\text{Cp}}-\text{C}_{\text{Cp}}$	n.b. ^(a)	
$\text{Ru}-\text{C}_{\text{Aren}}$	2.225(6)	2.230(7)
$\text{Ru}-\text{C}_{\text{Cp}}$	2.182(1)	2.170(2)
$\text{C}\equiv\text{C}$	1.193(5)	
$\text{Aren}-\text{Cp}^{(b)}$	3.531(9)	
$\text{Ru}-\text{Cp}^{(c)}$	1.821(5)	
$\text{Ru}-\text{Aren}^{(c)}$	1.710(5)	

(a) Bindungslängen des Cp-Rings der CpRu^+ -Einheit werden aufgrund der rotatorischen Fehlordnung nicht diskutiert. (b) Abstand des Ebenen-Mittelpunkt zu Ebenen-Mittelpunkt, (c) Abstand des Ruthenium zum Ebenen-Mittelpunkt.

C33–C34 bzw. C35–C36, was an eine Fulven-artige Struktur erinnert. Ein ähnlicher Effekt wurde auch für die verwandten zweikernigen Komplexe beobachtet.^[130,193]

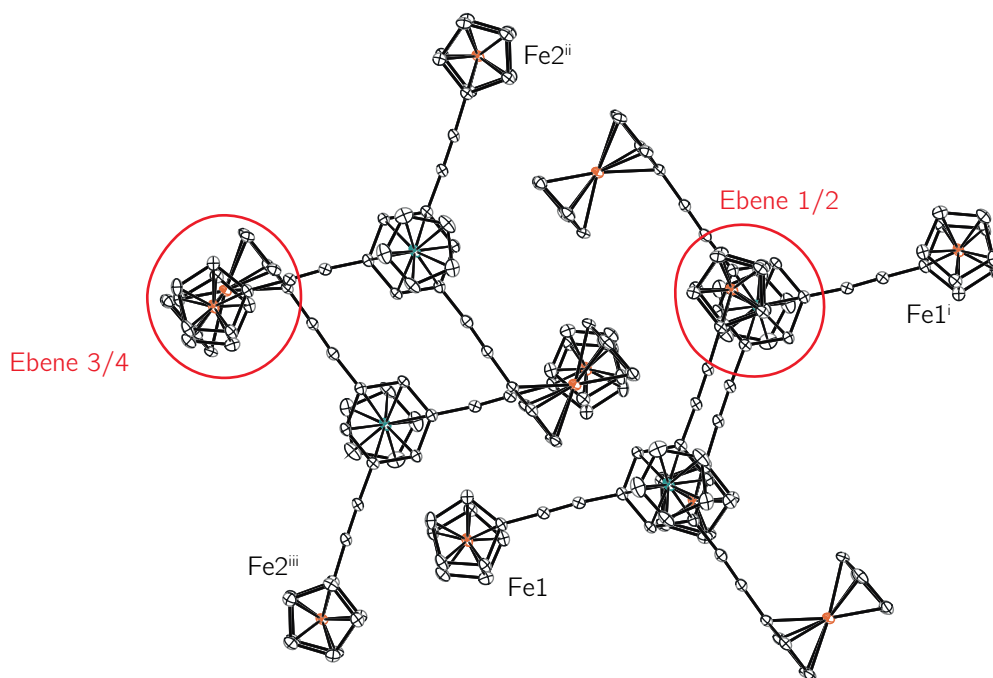


Abbildung 38: Kristallstruktur von **1**. PF_6^- -Anionen, Wasserstoffatome, kokristallisiertes Aceton und minderbesetzte Fehlordenungen sind nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit. Symmetriebezeichner: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x+2, -y, -z+2$.

Während jedoch die $\text{Ru}-\text{C}_{\text{Cp}}$ -Bindungslänge relativ unabhängig davon zu sein scheint, ob es sich um ein Mono-, Di- oder Triethindylferrocenyl-substituiertes Molekül handelt, ergibt sich im Vergleich mit dem nicht-alkinverbrückten **28a** ein signifikant größerer Abstand. Der $\text{Ru}-\text{C}_{\text{Aren}}$ -Abstand ist nahezu unverändert. Durch das Einbringen der Alkinbrücke scheint also die Anziehung des Rutheniumatoms auf den Cp-Ring nachzulassen, was sich auch durch die zunehmende Entschirmung der CpRu^+ -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum zeigt.

Die Kristallstruktur von **1** offenbart zwei intermolekulare π - π -Wechselwirkungen (Abb. 38). Zum einen sind der zentrale Arenring einer Moleküleinheit (Ebene 1) und der unsubstituierte Cp-Ring der Ferrocenyleinheit Fe2 eines darüber bzw. darunter liegenden Moleküls (Ebene 2) stets parallel-achsenversetzt angeordnet. Der unsubstituierte Cp-Ring der Ferrocenyleinheit Fe3 (Ebene 3) hingegen zeigt eine T-förmige Wechselwirkung zum unsubstituierten Cp-Ring von Fe1 (Ebene 4). Die wichtigsten geometrischen Parameter zur Beschreibung dieser Wechselwirkung sind in Tabelle 14 aufgeführt. Die genaue Definition der einzelnen Größen ist literaturbeschrieben,^[227–229] kurz zusammengefasst beschreiben R und I den vertikalen bzw. horizontalen Versatz der beiden Ringe, d den Abstand der beiden Ringmittelpunkte und α und θ beschreiben die räumliche Orientierung der Ringe zueinander.

Die Parameter der Ebenen 1/2 bewegen sich in den literaturbekannten Größenordnungen für annähernd parallel angeordnete Ringsysteme.^[227] Für die T-förmige Wechselwir-

kung ergeben sich aufgrund der deutlich unterschiedlichen Geometrie naturgemäß andere Parameter.

Tabelle 14: Geometrische Parameter der π - π -Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **1**.

Ebenen ^(a)	$R^{(b)}$	$I^{(b)}$	$d^{(b)}$	$\alpha^{(c)}$	$\theta^{(c)}$
#1-#2	3.369(2)	1.129(4)	3.355(1)	2.649	5.661
#3-#4	-0.349(7)		4.777(3)	84.852	93.722

(a) Ebene #1: C1–C6, Ebene #2: C70–C74, Ebene #3: C52–C56, Ebene #4: C17–C21,

(b) in [Å], (c) in [°].

5.1.10 Fazit

Die dreifache Kreuzkupplung, ausgehend von einem kationischen Vorläuferkomplex, stellt eine synthetische Herausforderung dar. Um einen alkinverbrückten, potentiellen NLO-Chromophor mit Ferrocenyldonatoren (**1**) zu synthetisieren, ist es notwendig die Alkinfunktion entweder durch eine passende Schutzgruppe gegenüber dem Transferreagenz zu schützen oder diese erst im letzten Reaktionsschritt einzuführen.

Synthesestrategien, die auf dem Einsatz silylierter CpRu⁺-Komplexe (**4/6**) in einer Hiyama- oder auch Sonogashira-Kreuzkupplung beruhten, scheiterten jedoch unter den ausgewählten Reaktionsbedingungen.

Die alternative Schutzgruppe Co₂(CO)₆ (**10**) entpuppte sich als sterisch zu anspruchsvoll, so dass die anschließende Koordination der CpRu⁺-Akzeptorfunktion scheiterte.

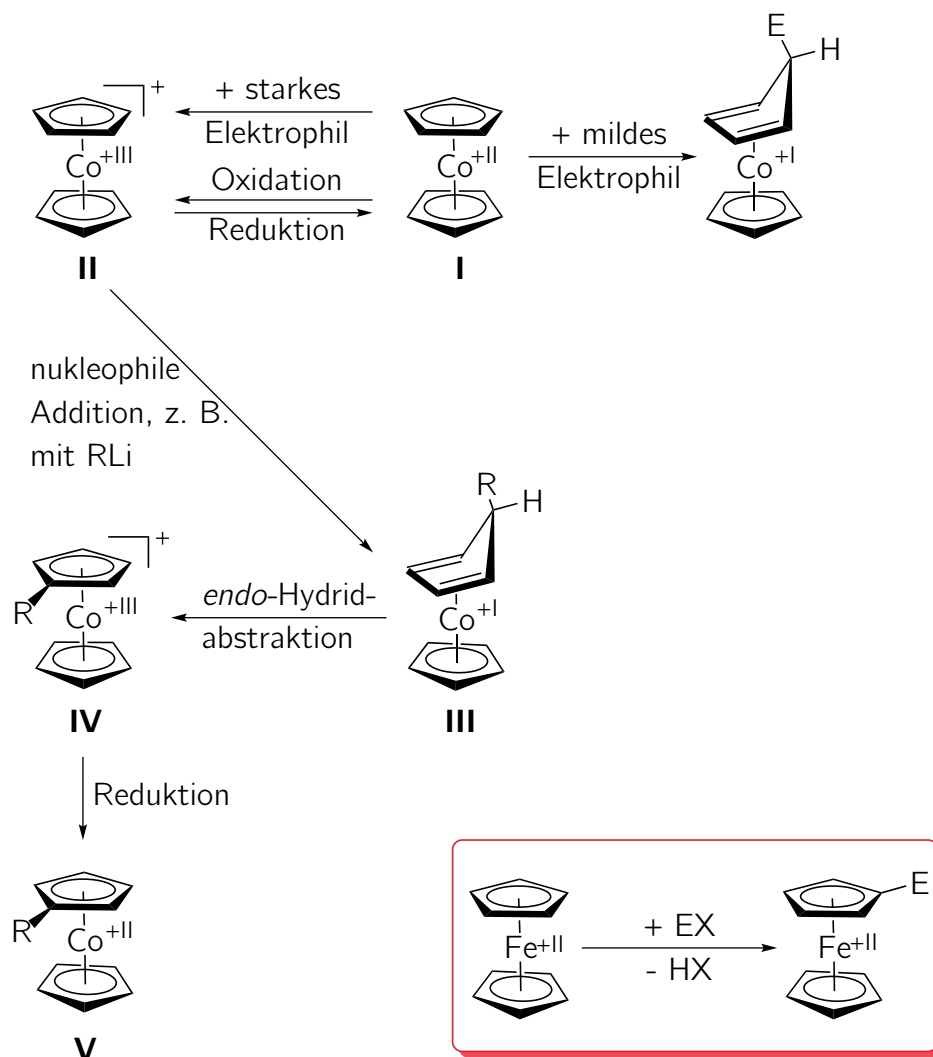
Eine inverse Stille-Kreuzkupplung, ausgehend von einem stannylierten, kationischen Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplex **12** konnte zum ersten Mal das gewünschte Produkt **1** liefern, allerdings konnten keine befriedigenden Umsätze erzielt werden. Auch der Einsatz der Mikrowellentechnik konnte das nicht ändern.

Der Durchbruch gelang schließlich mit der erfolgreichen Synthese und Reinigung des 1,3,5-triodierten [CpRu(C₆H₃I₃)]⁺-Vorläuferkomplex **15**. Dieser konnte bereits bei Raumtemperatur, in einer klassischen Stille-Kreuzkupplung zu **1** umgesetzt werden. Der analoge dreifach chlorierte Komplex **14** sowie der durch Hydridaddition erhaltene verwandte Neutralkomplex **16** konnten diese Reaktivität nicht übertreffen.

Die Charakterisierung von **1** ergab, dass sich durch die Einführung der Alkinbrücken die intermetallische elektronische Wechselwirkung verringert und sich eine starke Asymmetrie der Elektronendichteverteilung innerhalb des Komplexes ergibt.

5.2 Teil 2: Paramagnetische NLO-Chromophore

In Kapitel 2.4.5 wurde bereits thematisiert, dass paramagnetische Materialien sehr vielversprechende NLO-Chromophore sind und es durch das magnetische Moment in einem externen Magnetfeld zu einer Verstärkung des NLO-Effekts kommen kann.



Schema 37: Grundlegende Reaktivitäten von Cobaltocen(-Derivaten).^[231–236]

Eine klassische paramagnetische Sandwichverbindung, deren Chemie in der Arbeitsgruppe Heck vielfach bearbeitet wurde und wird, ist das bereits 1953 entdeckte^[230] Cobaltocen. Diese sollte nun in 1,3,5-Position über Alkinbrücken an einen Arenring gebunden werden (Abb. 39).

Eine zum entsprechenden Ferrocen-Komplex **40** analoge Synthese (Schema 21) über eine Negishi-Kreuzkupplung ist nicht möglich.

Denn während Ferrocen-Verbindungen im Rahmen einer elektrophilen Substitution leicht und vielseitig modifizierbar sind, führt die gleiche Reaktion an Cobaltocen, je nach Stärke des Elektrophils zu einer Oxidation bzw. zu einer elektrophilen Addition (Schema 37).^[231–235]

Eine Lithiierung und anschließende Substitutionsreaktion ist dementsprechend nicht möglich.

Das durch Oxidation von Cobaltocen **I** gebildete Cobaltocenium-Salz **II** ist eine sehr stabile, luftunempfindliche Verbindung, die erst bei 250 °C–350 °C, unter Zersetzung, schmilzt.^[233] Dieses kann in einer nukleophilen Addition zum entsprechenden η^4 - η^5 -Co(I)-Komplex **III** reagieren.^[233,237]

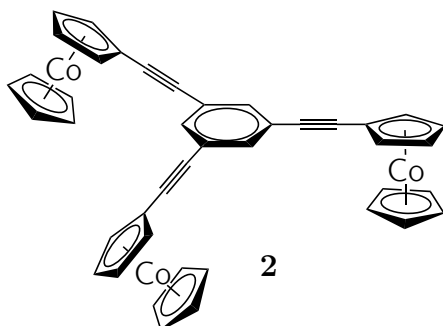


Abbildung 39: Dreifach Cobaltocen-substituierter, potentieller NLO-Chromophor **2**.

in einem Übersichtsartikel von Sheats.^[234]

Durch *endo*-Hydridabstraktion ist die Rearomatisierung zum substituierten η^5 - η^5 -Co(III)-Komplex **IV** möglich, die anschließende Reduktion liefert das entsprechende Cobaltocen-Derivat **V**.^[238,239]

Auf diesem Weg gelingt die Substitution eines Protons durch einen Rest R an Cobaltocen in vier Synthesestufen, die analoge Substitution an Ferrocen benötigt dafür lediglich eine Stufe (Schema 37, Kasten).

In der Arbeitsgruppe Heck wurden bereits zahlreiche solcher mehrstufigen Reaktionssequenzen zur Darstellung substituierter Cobaltocene erfolgreich durchgeführt.^[240,241] Ein umfassender Überblick der Reaktionen des Cobaltocens bzw. seiner Derivate, sowie Stoffeigenschaften, findet sich darüber hinaus in

5.2.1 Nukleophile Addition

Zur Synthese des dreifach Cobaltocenyl-substituierten Komplex **2** mussten zunächst die Cobaltocenylvorläufer in den Positionen 1, 3 und 5 des zentralen Arenrings eingeführt werden. Dies geschah in einer nukleophilen Addition (Schema 38).

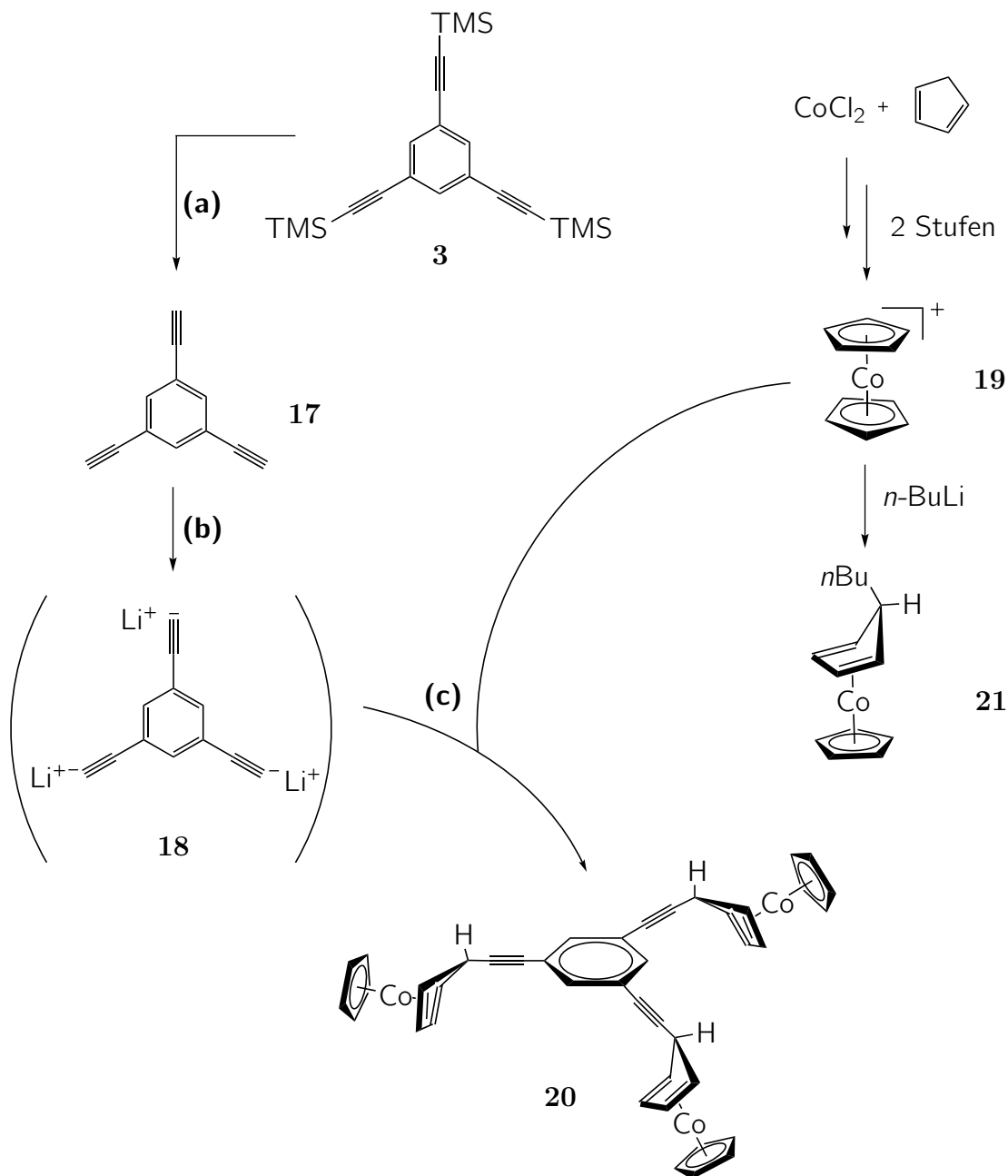
Synthese Die nukleophile Addition geht vom oxidationsunempfindlichen Cobaltocenium-Salz aus, das in einer zweistufigen Synthese aus trockenem CoCl_2 und Cyclopentadienylnatrium dargestellt wurde.^[242,243]

Es ist bekannt, dass der nukleophile Angriff (z. B. von Lithiumorganen) an Cobaltocenium-Verbindungen stets in *exo*-Position erfolgt. Dabei ändert sich die Haptizität dieses Rings von η^5 hin zu η^4 . Gleichzeitig wird das Cobaltzentrum von Oxidationszahl +III zu +I reduziert.^[234]

Die Synthese erfolgte, wie in Schema 38 dargestellt, ausgehend vom bereits bekannten 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)ethindiylnatrium **3**, durch basische Hydrolyse der TMS-Schutzgruppen konnte daraus das 1,3,5-Triethynylbenzol **17** erhalten werden.

Die sauren Protonen der drei terminalen Alkylgruppen konnten mit *n*-Butyllithium gegen Lithium ausgetauscht. Das Trilithio-Salz wurde dann mit Cobaltoceniumsalz zur Reaktion gebracht. Es wurde sowohl das Hexafluoridophosphat, als auch das Iodid von Cobaltocenium eingesetzt. Beide Salze sind in THF schlecht löslich, allerdings scheint die Löslichkeit des Hexafluoridophosphat noch deutlich geringer zu sein, da ausgehend davon nur eine Ausbeute von 45 % erzielt werden konnte, während der Einsatz des Iodids zu 84 % Ausbeute führte.

Der Schlüssel zu dieser guten Ausbeute ist eine genaue Temperaturkontrolle. Es ist wichtig, dass die Temperatur während der Lithiierung von **17** nicht zu niedrig gewählt



Schema 38: Schema der Synthese von **20**. (a) NaOH, DCM/MeOH;^[146] (b) n -Butyllithium, THF, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) THF, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ausbeute: 84 %.

wird, da die Reaktion in diesem Fall zu langsam wird. Erfolgt dann die Zugabe des Cobaltocenium-Salzes, bevor die terminalen Alkine quantitativ deprotoniert wurden, kommt es nicht zur nukleophilen Addition von **18**, sondern des Butylrestes des noch nicht ab-

reagierten *n*-Butyllithiums.⁶ Das dabei entstehende Produkt **21** konnte ebenfalls isoliert werden und ist literaturbekannt.^[246]

Das trilithiierte Derivat **18** wurde im Allgemeinen *in situ* generiert und direkt weiter umgesetzt. Wurde **18** isoliert, um evtl. überschüssiges *n*-Butyllithium durch eine Filtration und Waschen mit *n*-Hexan abtrennen zu können, gestaltete es sich durch die geringe Löslichkeit von **18** schwierig, den isolierten grau-blauen Feststoff wieder vollständig in den Reaktionskolben zu überführen. Eine Filtration mit einer Kanüle statt einer Schlenkfritte könnte dieses Problem beheben. Für die Ausbeute an **20** ergab sich dadurch daher bisher keine Verbesserung. Allgemein lässt sich der Fortgang der Reaktion anhand des charakteristischen Farbwechsels von bläulich-trüb zu rot mit, je nach Anzahl der eingesetzten Äquivalente **19**, unterschiedlichen Mengen an gelbem Feststoff gut verfolgen.

Charakterisierung Die Identität und Reinheit der Verbindung **20** konnte NMR-spektroskopisch, sowie mit Hilfe von MALDI-MS und Elementaranalyse nachgewiesen werden.

Das IR-Spektrum zeigt die erwartete charakteristische Bande der C≡C-Valenzschwingung bei 2207 cm⁻¹. Außerdem bestätigt sich die Aufhebung der Aromatizität durch das Auftreten der typischen aliphatischen C-H-Valenzschwingungsbanden bei 2955 cm⁻¹–2855 cm⁻¹.^[151,234]

Die Verbindung **20** ist als Feststoff oxidationsunempfindlich, in Lösung ist ein Zersetzungsprozess zu beobachten, der sich in der Entstehung eines braunen, unlöslichen Feststoffs äußert. Durch Zugabe von entgastem Wasser nach Beendigung der Reaktion kann die Verbindung soweit stabilisiert werden, dass eine Handhabung und säulenchromatographische Reinigung unter atmosphärischen Bedingungen möglich wird. Auf ein längeres Lagern als Lösung sollte unter diesen Bedingungen jedoch verzichtet werden. Der Zersetzungsprozess scheint außerdem in THF schneller abzulaufen als in Toluol.

Diese Zersetzung von **20** kann auf einer Nebenreaktion mit überschüssigem Lithiumorganyl,^[237] bzw. einer Reaktion, die durch die Reaktion dieses Organyls mit Luftsauerstoff/-feuchtigkeit ausgelöst wird, beruhen. Öffnet man den Kolben, ohne die vorige Zugabe des entgasten Wassers, erfolgt ein schneller Farbumschlag von rot zu grün und die Entstehung des braunen Feststoffes.

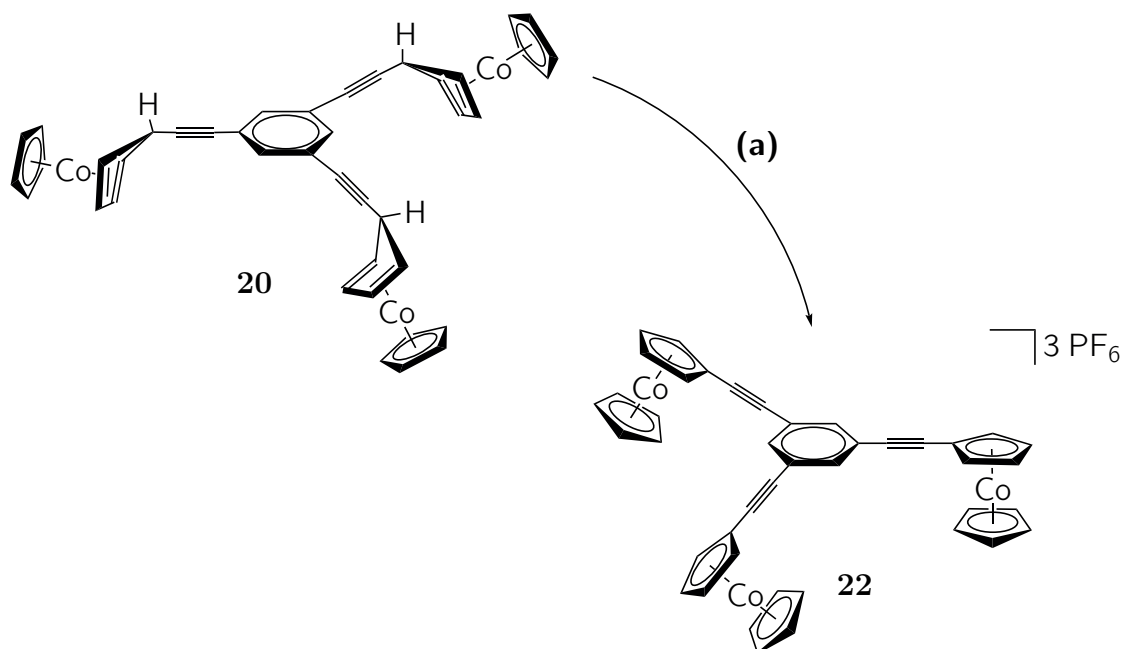
Es ist außerdem möglich, dass der gebildete Co(I)-Komplex **20** unter Abspaltung von R (in diesem Fall des Triethinylbenzol) zu Cobaltocen reagiert, welches wiederum nicht luftstabil ist und zur Bildung entsprechender Abbauprodukte führt.^[237,246,247]

Die Instabilität der η^4 - η^5 -Co(I)-Additionsprodukte wurde auch von anderen Arbeitsgruppen beobachtet, scheint jedoch auch sehr von der Art des addierten Organyls abzuhängen.^[234,248]

Der nächste Schritt auf dem Weg zum 1,3,5-Cobaltocen-substituierten Komplex **2** war die *endo*-Hydridabstraktion unter gleichzeitiger Oxidation von Co(I) zu Co(III).

Das dafür am häufigsten verwendete und am besten geeignete Reagenz sind die Triphenylcarbenium-Salze (auch Trityliumsalze genannt) mit nicht-koordinierenden Anionen. Auch mit Fe³⁺-^[249] und Ce⁴⁺-Salzen wurden erfolgreiche Hydridabstraktionen berichtet.^[238]

⁶ Die Suche nach geeigneten Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **20** wurde auch im Rahmen zweier Bachelorarbeiten bearbeitet.^[244,245]



Schema 39: Schema der Synthese von **22**. (a) DCM, RT, Ausbeute: 75 %.

Trityliumhexafluoridophosphat und -tetrafluoridoborat lassen sich leicht aus Triphenylmethanol und der entsprechenden Säure darstellen.^[250] Bei Kontakt mit Feuchtigkeit reagieren die gelb-orange farbenen Salze leicht zurück zum farblosen Alkohol Ph_3COH .^[239]

Eine erfolgreiche *endo*-Hydridabstraktion wird begünstigt, wenn es sich bei dem zuvor nukleophil addierten Rest R um ein π -konjugiertes Carbanion, wie Phenyl-, Cp- oder auch Ethinylsubstituenten handelt.^[238]

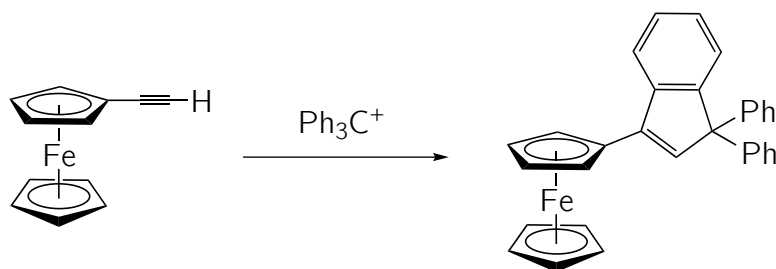
Trityliumsalze werden nicht nur zur Hydridabstraktion, sondern auch als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel eingesetzt. Die dabei entstehenden $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$ -Radikale werden entweder unter Bildung von Dimeren oder Abstraktion eines Protons vom Lösungsmittel abgefangen.^[239]

Synthese Die Hydridabstraktion von **20** erfolgte durch Trityliumhexafluoridophosphat (Schema 39).

Der Erfolg der Reaktion war sehr unterschiedlich. Häufig gab es, trotz des sehr polaren Charakters des entstehenden Trikatons **22**, große Probleme die vergleichsweise unpolaren Nebenprodukte komplett abzutrennen. Auch war das Rohprodukt häufig mit Cobaltocenium $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ verunreinigt. Diese Verunreinigung ist nur durch eine Abspaltung einer Sandwicheinheit während der Hydridabstraktion zu erklären, da das eingesetzte Edukt keine derartigen Verunreinigung enthielt.⁷

Im Falle einer Verunreinigung durch $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ ist eine besonders langsame Fällung des Produkts **22** mit einem unpolaren Lösungsmittel wie Diethylether unerlässlich. Gleich-

⁷ Auch andere Arbeitsgruppen berichteten bereits von unerwarteten Verunreinigungen durch $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ in der Synthese von Cobaltocenium-Komplexen.^[238]



Schema 40: Schema der bekannten Nebenreaktion von Tritylium-Verbindungen mit Ferrocenylacetylenen zum entsprechenden Inden.^[251]

zeitig wird naturgemäß die Menge an reinem Produkt deutlich minimiert, so dass die Ausbeuten, bei gleicher Reaktionsführung teilweise sehr unterschiedlich ausfallen.

Eine weitere bekannte Nebenreaktion von Tritylium-Verbindungen ist die elektrophile Addition an Ferrocenylacetylene unter Bildung eines Vinylkations, welches dann zu einem Inden zyklisiert (Schema 40).^[251] Allerdings ist diese Art der Nebenreaktion aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Alkinsubstituenten in **22**, vermutlich nur schwach ausgeprägt.

Es wurden außerdem unterschiedliche Varianten der Reaktionsführung getestet. Die Zugabe des Trityliumsalzes erfolgte tropfenweise als Lösung, als Feststoff (teilweise in mehreren Portionen) sowie noch vor dem Lösen des Co(I)-Komplexes. Die besten Ergebnisse, an Reinheit und Ausbeute von **22**, konnten erzielt werden, wenn beide Edukte als Feststoffe vorgelegt und dann durch Lösen in DCM zur Reaktion gebracht wurden.

Charakterisierung Die Verbindung **22** konnte sowohl NMR-spektroskopisch, als auch mit Hilfe von MALDI-MS identifiziert werden.

Bei einer Betrachtung des IR-Spektrums von **22** (siehe Anhang) fällt auf, dass der Fingerprintbereich, im Gegensatz zum IR-Spektrum der Co(I)-Verbindung **20**, vor allem durch die Bande des PF_6^- -Ions (835 cm^{-1}) geprägt ist. Auch tritt im Gegensatz zu **20**, aber in Übereinstimmung mit Cobaltoceniumhexafluoridophosphat, die CH-Valenzschwingungen mit nur einer scharfen Bande bei 3124 cm^{-1} in Erscheinung. Die Valenzschwingungsbande der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung ist mit 2228 cm^{-1} zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben, was mit einer erhöhten Bindungsstärke durch die nun wieder vorhandene Konjugation mit den rearomatisierten Cp-Ringen, erklärt werden könnte.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung offenbarte einen reversiblen Redoxprozess bei einem Potential von -1.14 V sowie mehrere irreversible Redoxvorgänge im Bereich von -2.08 V bis -2.50 V (Abb. 40). Der reversible Prozess ist dabei dem Redoxprozess $+3/0$ zuzuordnen und das Standardpotential liegt im Bereich anderer π -verbrückter Cobaltocenkomplexe (Abb. 41, Tabelle 15). Zu berücksichtigen ist bei dieser Betrachtung, dass unterschiedliche aprotische Lösungsmittel, Elektroden und Leitsalze verwendet wurden. Dies scheint allerdings im Rahmen einer qualitativen Betrachtung zulässig, da Stojanovic und Bond zeigen konnten, dass vor allem das Potential des ersten Reduktionsschrittes

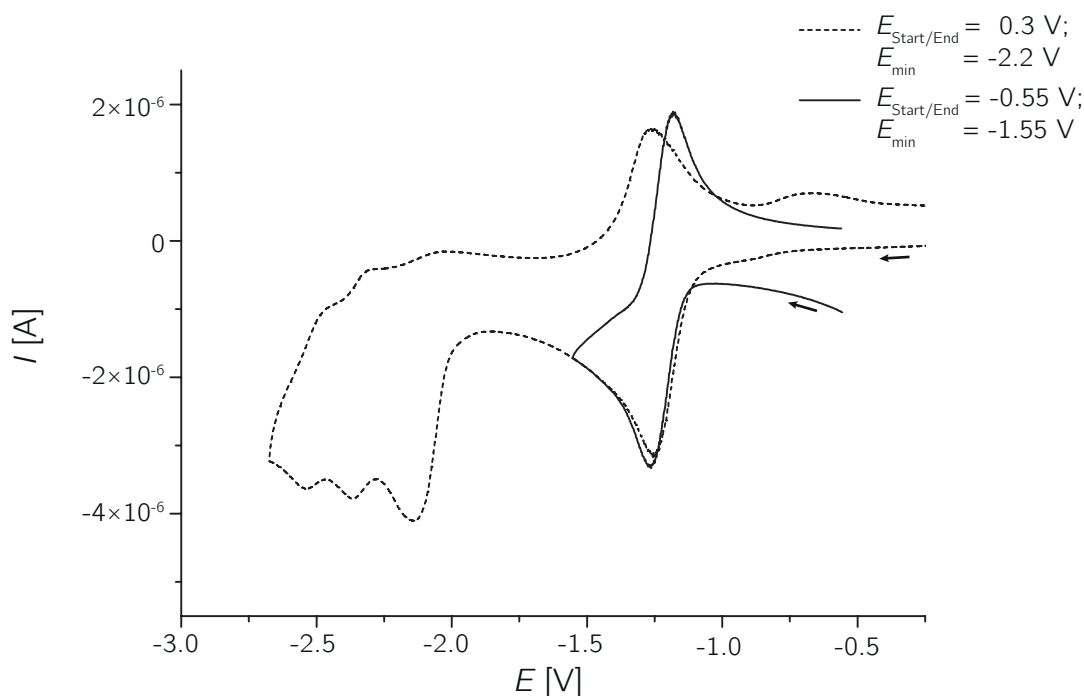


Abbildung 40: Cyclovoltammogramme von Komplex **22**. CH_3CN , 0.2 M TBAPF₆, Pt als Standardelektrode, referenziert gegen $\text{FcH}/\text{FcH}^+ = 0 \text{ V}$, Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s.

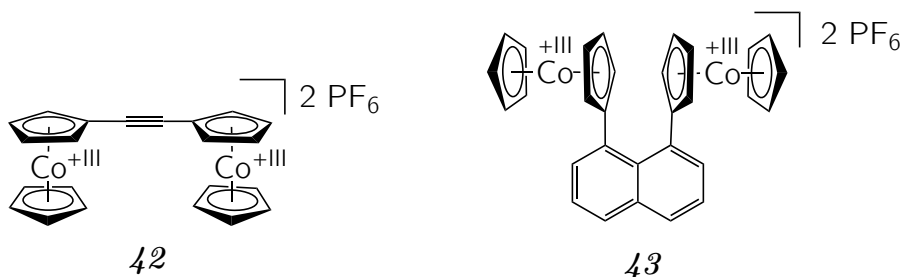


Abbildung 41: Literaturbekannte π -verbrückte Cobaltocenkomplexe.^[224,241]

(+1/0) eines (allerdings unsubstituierten) Cobaltocens (referenziert gegen FcH/FcH^+), unabhängig von eben diesen Faktoren ist ($\Delta E_{1/2} = -1.35 \text{ V}$).^[252]

Auffällig ist, dass, im Gegensatz zu **42** und **43**, nur eine Redoxwelle für den ersten Reduktionsschritt beobachtet wird. Die Energiedifferenz des kathodischen und anodischen Peakpotentials ist mit $\Delta E = 0.076 \text{ V}$ aber deutlich größer als man es für eine konzertierte dreifache Oxidation erwarten würde.⁸ Dies spricht für eine Kommunikation zwischen den einzelnen Cobaltocen-Einheiten. Man kann annehmen, dass es sich bei dem betrachteten Redoxprozess mit $E_{1/2} = -1.14 \text{ V}$, also nicht um eine $3e^-$ -Oxidation, sondern vermutlich

⁸ $\Delta E_{\text{theoretisch}} = \Delta E_{\text{FcH}/\text{FcH}^+}/n$, mit $n = \text{Anzahl der beteiligten Elektronen} = 3$ ergibt sich:
 $\Delta E_{\text{theoretisch}} = 0.076 \text{ V}/3 = 0.025 \text{ V}$

Tabelle 15: Cyclovoltammetrische Daten von **22** und ausgewählter Literaturverbindungen.

Verbindung	$E_{1/2}$ [V] (+2/+1)	$E_{1/2}$ [V] (+1/0)	$E_{1/2}$ [V] (+3/0)	ΔE [V]	ΔE_{FcH} [V]	$\Delta E_{1/2}$ [V]
22 ^(a)			-1.14	0.076	0.076	
42 ^(b)	-1.08	-1.26		0.060	n. a. ^(d)	0.180
43 ^(c)	-1.20	-1.37		0.076	n. a. ^(d)	0.175

(a) CH₃CN, 0.2 M TBAPF₆, Pt als Standardelektrode, referenziert gegen FcH/FcH⁺ = 0 V, Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s; (b) CH₃CN, 0.1 M TBAH, Ag/AgCl als Standardelektrode, referenziert gegen FcH/FcH⁺ = 0 V, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Lit. [224]; (c) Lit. [241], THF, 0.4 M TBAPF₆, Pt als Standardelektrode, referenziert gegen FcH/FcH⁺ = 0 V, Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s. (d) n. a. = nicht angegeben.

um drei 1e⁻-Oxidationen handelt, deren $\Delta E_{1/2}$ so gering ist, dass sie in Form einer Welle im Cyclovoltammogramm auftreten.^[253]

Die intramolekulare Wechselwirkung von Redoxzentren nimmt mit steigender Distanz beziehungsweise abnehmender elektronischer Konjugation der betrachteten Metallzentren ab, wobei die Wechselwirkung mit *ortho*/*para*-Substituenten eines Arenring größer ist.^[226] Für **22** erfolgt die Kommunikation zwischen Substituenten aus der *meta*-Position, außerdem vergrößert sich durch die Alkinbrücke die Distanz, beide Faktoren erniedrigen also die Wechselwirkung der Cobaltzentren.

Durch geeignete Wahl unpolarerer Lösungsmittel und von Leitsalzen mit sterisch anspruchsvolleren Anionen könnte versucht werden, die Potentialdifferenz der einzelnen Redoxschritte zu vergrößern, um die Existenz einer Wechselwirkung zu untermauern.^[254]

Dass es sich bei den irreversiblen Prozessen im Bereich unter -2.0 V um reine Redoxprozesse der Cobaltzentren handelt, ist unwahrscheinlich. In stark negativen Potentialbereichen treten häufig Redoxreaktionen des Lösungsmittels, von Verunreinigungen des Lösungsmittels oder anderen Funktionalitäten des untersuchten Moleküls auf.^[252] Auch im Falle von **42** wurde ähnliches berichtet.

Bei einem vollen Potentialdurchlauf in zunächst negativer Richtung, taucht im Cyclovoltammogramm von **22** ein weiterer Peak bei ca. -0.7 V auf. In Anlehnung an Schottenberger *et al.* könnte dieser auf eine Umwandlung an der Alkinbrücke hindeuten.^[224]

Molekülstruktur Durch Übersichten einer Aceton-Lösung von **22** mit Diethylether konnten Kristalle erhalten werden, deren Qualität ausreichend für eine Röntgenstrukturanalyse war (Raumgruppe: *P* $\bar{1}$).

Die daraus bestimmte Molekülstruktur (Abb. 42) weist allerdings nicht nur starke Fehlordnung aller drei PF₆⁻-Ionen auf, sondern auch eine zweite Lage für das Co2-Atom, sowie cokristallisiertes Acetonitril und Aceton. Die Qualität der Verfeinerung ergibt sich daher lediglich als R1 = 8.29%.

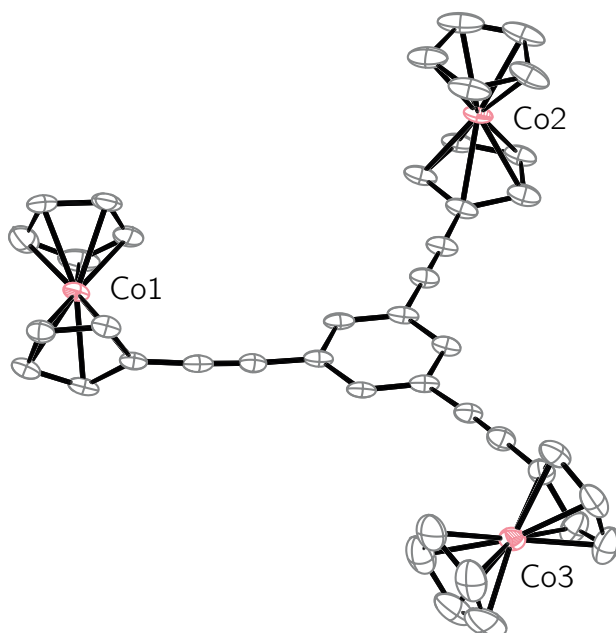


Abbildung 42: Molekülstruktur von **22**. Fehlordnungen, Lösungsmittelmoleküle, Anionen und Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit.

Zwei der drei Cobaltocenium-Einheiten sind gegenüber dem zentralen Arenring verkippt (Winkel der Ebenen Cp_{subst} -Aren: $107.4(3)^\circ$ (Co1); $104.3(3)^\circ$ (Co3)), während der substituierte Cp-Ring des dritten Cobaltoceniums (Co2) annähernd planar zum Arenring ist (Interplanarwinkel: $0.5(2)^\circ$). Das Dreieck, welches sich durch Verbinden der drei Cobaltzentren ergibt, ist mit Winkeln von ca. 70° (Co1), 59° (Co2) und 51° (Co3) deutlich stärker verzerrt, als **1**, eventuell in Folge der größeren Freiheitsgrade durch das fehlende CpRu^+ -Fragment.

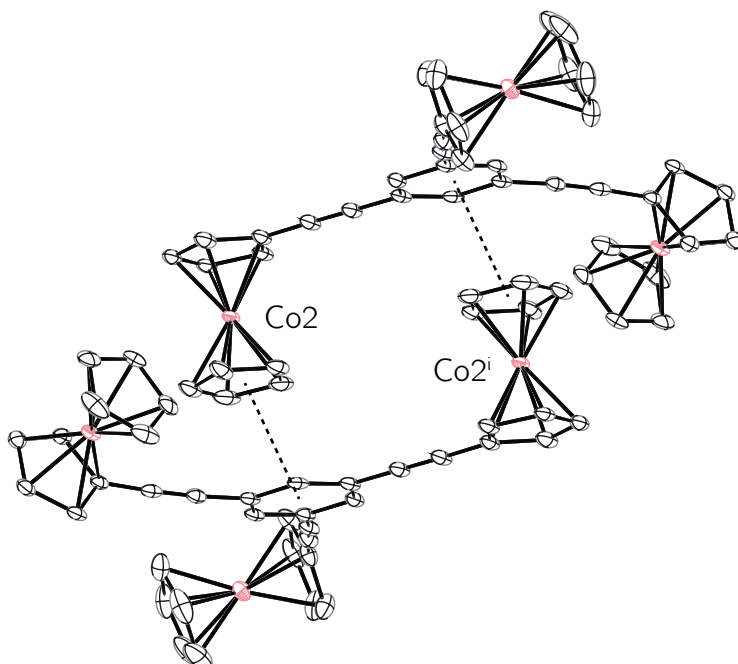
Aufgrund der hohen Standardabweichungen der einzelnen Bindungslängen erscheint eine detaillierte Diskussion nicht sinnvoll. Es ist daher nicht möglich auszusagen, ob wie im Fall des CpRu^+ -Ferrocenyl-substituierten Komplex **1**, eine Bindungslängenalternanz zu beobachten ist. Der durchschnittliche $\text{C}\equiv\text{C}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsabstand liegt mit $1.392(6) \text{ \AA}$ bzw. $1.196(8) \text{ \AA}$ aber im Bereich der entsprechenden Bindungen in **1**. Genauso wie die Abstände der besten Ebenen des Cp-Rings zum jeweilige Co-Kern bzw. Fe-Kern in **1**. Dies ist aufgrund der isovalenzelektronischen Struktur von Ferrocen und Cobaltocenium so auch zu erwarten.

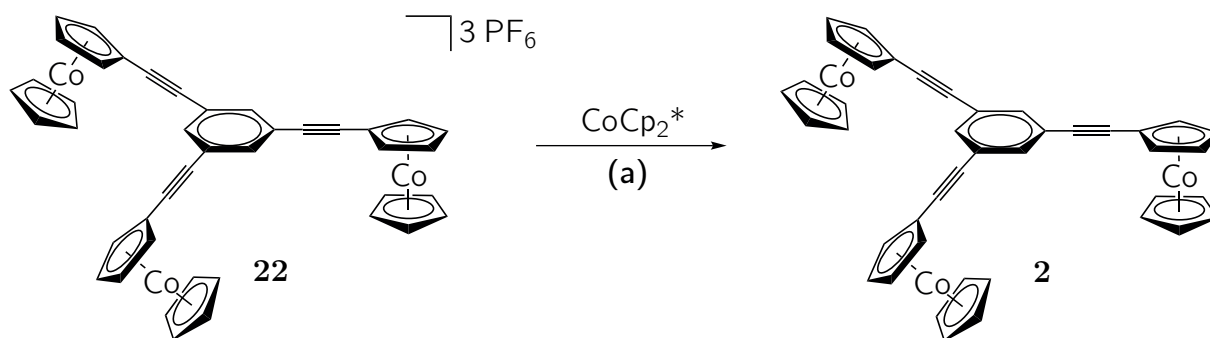
Innerhalb der Molekülstruktur von **22** fällt eine intermolekulare π - π -Wechselwirkung auf. Der substituierte Cp-Ring der Cobaltocenium-Einheit Co2 wechselwirkt dabei mit dem Arenring der jeweils darüber bzw. darunter liegenden Moleküleinheit in Form eines „parallel-achsenversetzten π -Stackings“ (Abb. 43, Tabelle 16).

Tabelle 16: Geometrische Parameter der π - π -Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **22**.

22	
Bindungslängen	
$C_{\text{Aren}}-C_{\text{Aren}}$	1.392(6) Å
$C\equiv C$	1.196(8) Å
π-π-Wechselwirkung^[227–229]	
Ebene 1/2 ^(a)	
$R^{(b)}$	0.545(15) Å
$I^{(b)}$	1.761(9) Å
$d^{(b)}$	3.735(4) Å
$\alpha^{(c)}$	
$\theta^{(c)}$	0.4(2)°

(a) Ebene #1: C1–C6, Ebene #2: C14–C18, (b) in [Å], (c) in [°].

**Abbildung 43:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **22**. Fehlorderungen, Lösungsmittelmoleküle, Anionen und Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide mit 20 % Wahrscheinlichkeit. Symmetriebezeichner: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$.



Schema 41: Schema der Synthese von **2**. (a) THF, RT, Ausbeute: $\leq 31\%$.

5.2.2 Reduktion

Der letzte Schritt zu einem dreifach substituierten, paramagnetischen, potentiellen NLO-Chromophor bestand in der Reduktion der Co(III)-Kerne von **22** zum entsprechenden Co(II)-Komplex **2**.

Synthese Anhand des cyclovoltammetrisch bestimmten Reduktionspotentials von **22** ließ sich die Wahl eines geeigneten Reduktionsmittels vereinfachen. Gängige Methoden sind die Reduktion mit elementarem Natrium, mit Natriumamalgam oder auch Decamethylcobaltocen. Die verschiedenen Standardpotentiale sind in Tabelle 15 dargestellt.

Sowohl Natrium als auch Natriumamalgam haben den Nachteil, dass sie zum einen nur schwierig äquimolar einsetzbar sind, und zum anderen auch sehr stark negative Standardpotentiale aufweisen. Mit Blick auf $E_{1/2}$ (**22**) besteht dadurch die Gefahr, dass nicht, wie gewünscht, nur die Reduktion zu Co(II) stattfinden würde, sondern auch weitere Reduktionsschritte eingeleitet werden.

Ein milderes Reduktionsmittel ist Decamethylcobaltocen. Diese luftempfindliche, aber thermisch stabile Verbindung wurde in zwei Stufen ausgehend von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien und CoCl_2 dargestellt.^[255]

Die Reduktion von **22** erfolgte durch simples Zutropfen einer Lösung von CoCp_2^* in THF und anschließendes Rühren bei Raumtemperatur. Das dabei gebildete CoCp_2^{*+} kann aufgrund seines kationischen Charakters leicht abgetrennt werden. Das Produkt lässt sich mit Methylcyclohexan in der Wärme bzw. Toluol bei Raumtemperatur extrahieren.

Bei jeder Reduktion blieb nach der Extraktion des Produkts stets ein große Menge eines unlöslichen, braunen Feststoffs zurück. Da die Ausbeute mit $\leq 31\%$ eher gering ist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Feststoff um ein unerwünschtes Nebenprodukt handelt, welches durch Reduktion entstanden sein könnte. Mit 1.91 V liegt das Standardpotential von CoCp_2^* dicht an dem Potentialbereich in dem irreversible Reduk-

Tabelle 17: Standard-reduktionspotentiale vs. FcH/FcH^+ .^[239]

	$E_{1/2}$ [V]
$\text{Na}^{(a)}$	-3.04
$\text{NaHg}^{(b)}$	-2.36
$\text{CoCp}_2^{*(c)}$	-1.91
$\text{CoCp}_2^{(d)}$	-1.33
22	-1.14

(a) THF; (b) nicht-wässriges Lösungsmittel; (c) MeCN; (d) CH_2Cl_2 .

tionen an **2** auftreten. Eine Möglichkeit wäre, statt des permethylierten, das klassische CoCp_2 einzusetzen. Sein Standardreduktionspotential von -1.33 V sollte ausreichen um **22** zu reduzieren und würde eine mildere Form der Reaktionsführung bedeuten.

Charakterisierung Der isolierte dunkelgrün-schwarze Feststoff ist stark luftempfindlich und ist gelöst in Toluol nur begrenzt stabil. Wiederholt konnte nach einiger Zeit die Bildung eines bräunlichen, unlöslichen Niederschlags beobachtet werden, bei gleichzeitigem Verlust aller Produktsignale im NMR-Spektrum. Gelöst in THF erscheint die Verbindung stabiler.

Die Charakterisierung mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie war nur anhand von temperaturabhängigen NMR-Spektren (VT-NMR, VT: *variable temperature*) möglich, da bei Raumtemperatur mehrere Signale zusammenfallen. In Abb. 44 ist gut zu erkennen wie, bei Temperaturen ober- bzw. unterhalb der Raumtemperatur, das Signal bei -51.15 ppm zu zwei Signalen aufspaltet. Hierbei handelt es sich um die Protonen des unsubstituierten Cp-Rings sowie die Protonen in α oder β -Position⁹ des substituierten Fünfringes. Je nach Temperatur ist letzteres gegenüber den Protonen „Cp_{unsubst.}“ hoch- oder tieffeldverschoben. Für das mit steigender Temperatur zunehmend hervortretende Signal um -5 ppm kann keine Erklärung gegeben werden.

Mit Hilfe der Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ der ^1H -NMR-Signale von der reziproken Temperatur (Abb. 45) konnte eine erste Charakterisierung des magnetischen Verhaltens von **2** erfolgen. Da sich in allen Fällen ein linearer Zusammenhang ergibt, folgt, dass die Probe im betrachteten Temperaturbereich Curie-Verhalten zeigt.^[256]

Das bedeutet, dass sie im Bereich von 193 K bis 333 K paramagnetisch ist. Bei hohen Temperaturen bzw. ohne ein angelegtes äußeres Magnetfeld sind die Spins der ungepaarten Elektronen einer paramagnetischen Verbindung willkürlich orientiert. Sinkt die Temperatur, umso stärker werden die Spins entsprechend der Richtung des externen Magnetfelds ausgerichtet. Die magnetische Suszeptibilität steigt dementsprechend, ihre Temperaturabhängigkeit wird beschrieben durch das Curie- bzw. Curie-Weiss-Gesetz.^[257]

5.2.3 Fazit

Durch nukleophile Addition von 1,3,5-Trisethinylbenzol an Cobaltoceniumiodid, anschließende *endo*-Hydridabstraktion mit Trityliumhexafluoridophosphat und die spätere Reduktion mit CoCp_2^* konnte der gewünschte potentielle NLO-Chromophor **2** erfolgreich synthetisiert werden. Die Verbindung ist luftempfindlich und verhält sich im Temperaturbereich von 193 K bis 333 K paramagnetisch.

5.3 Teil 3: Linear und nichtlinear optische Eigenschaften

Die linear und nichtlinear optischen Eigenschaften aller potentiellen NLO-Chromophore der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie beziehungsweise Hyper-Rayleigh-Streuung untersucht.

⁹ Eine exakte Zuordnung war anhand der aufgenommenen NMR-Spektren nicht möglich. Im Folgenden wird daher nur noch von $\text{Cp}_{\alpha/\beta}$ gesprochen.

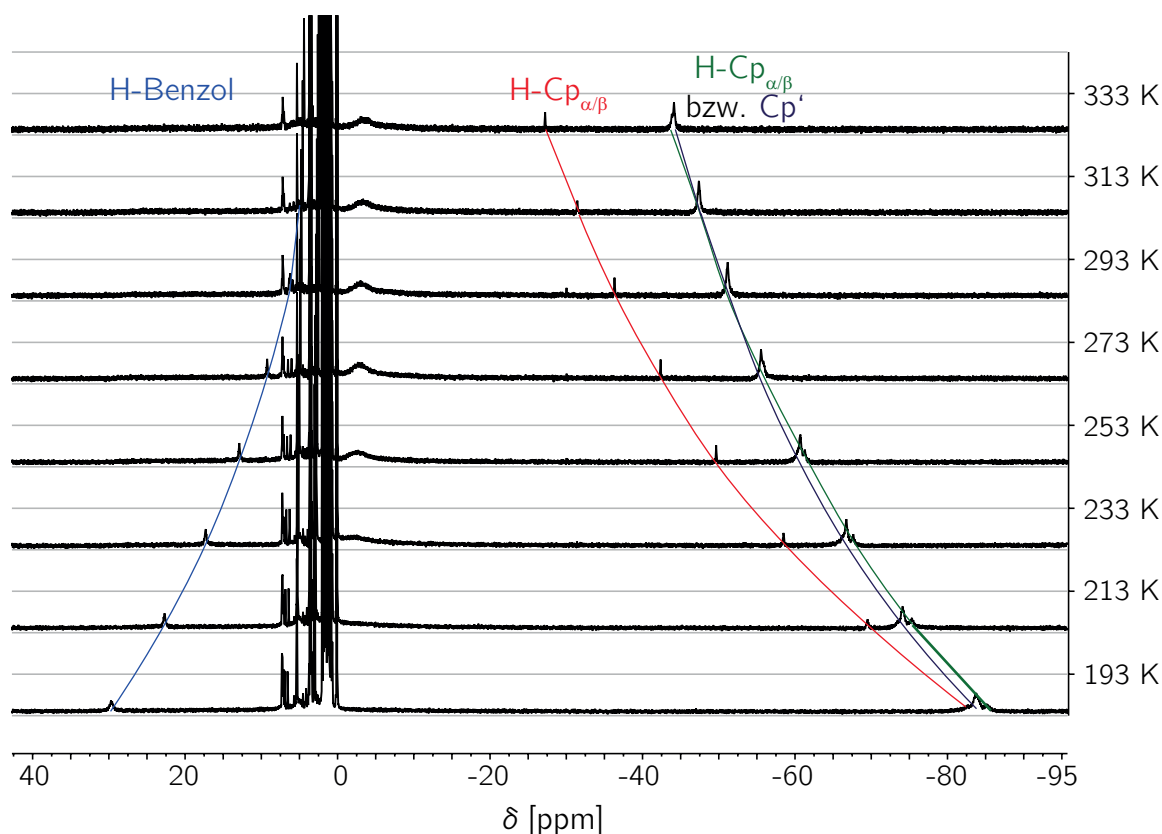


Abbildung 44: Variable Temperature NMR-Spektren von **2**. 400 MHz, THF- d_8 , 193 K–333 K.

5.3.1 UV-(Vis-)Spektren

In Kapitel 2.4.3 bzw. 2.4.4 wurde bereits erläutert, dass sich die elektronische Struktur eines potentiellen NLO-Chromophors deutlich auf die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit β auswirkt. Durch Analyse der Elektronenanregungsspektren (UV-Vis-Spektren) lassen sich daher, unter Berücksichtigung des Zwei-Niveau-Modells, vergleichsweise schnell erste Voraussagen zur Größe von β treffen.

Die UV-Vis-Spektren des Ferrocenyl-substituierten Komplexes **1**, sowie des Triisopropylsilyl-substituierten Komplexes **6** sind in Abb. 46 dargestellt.

Wie bereits anhand der hellgelben Farbe von **6** zu erwarten war, zeigt dieser Komplex keine Absorption im sichtbaren UV-Bereich, sondern lediglich eine starke energiereiche Bande bei 253 nm. In Übereinstimmung mit der Literatur^[258] entspricht diese dem HOMO-LUMO-Übergang, welcher mit steigender Konjugationslänge zunehmend bathochrom (also zu höheren Wellenlängen) verschoben werden sollte. Zusätzlich deutet sich eine längerwellige Schulter an.

Der Ferrocenyl-substituierte Komplex **1** zeigt drei Absorptionsbanden, eine energiereiche (HE-Bande) und zwei im sichtbaren UV-Bereich (LE-Bande), welche mit der roten Farbe der Verbindung im Einklang stehen. Zahlreiche Publikationen, z. B. von Marder

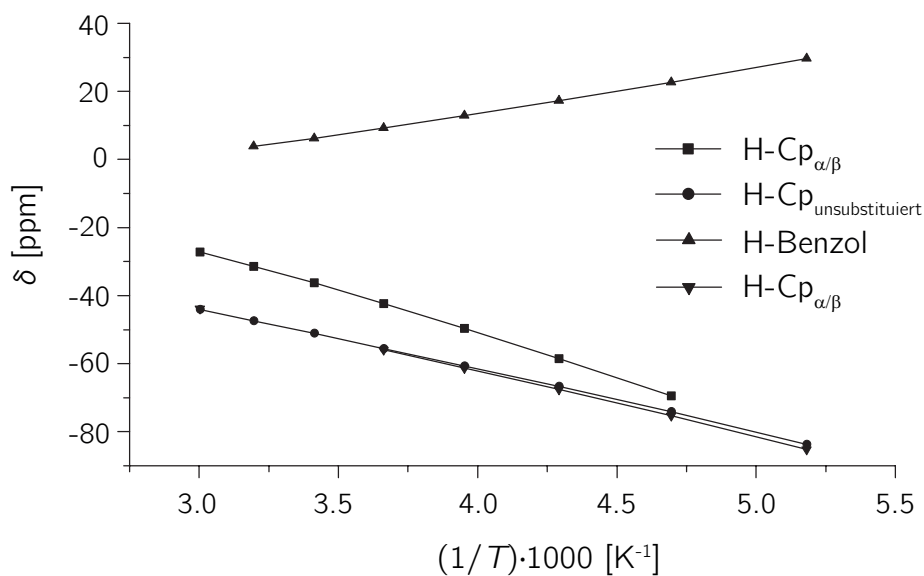


Abbildung 45: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ der ^1H -NMR-Signale von **2** von der reziproken Temperatur.

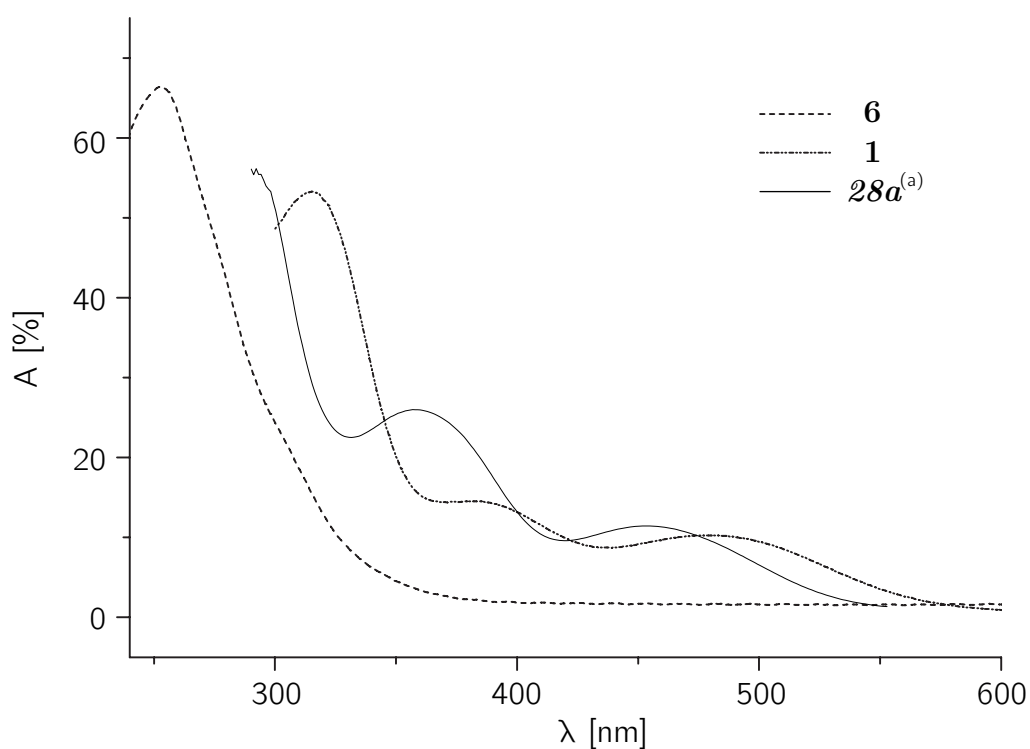


Abbildung 46: UV-Vis-Spektren des Ferrocenyl-substituierten Komplex **1**, des Triisopropylsilyl-substituierten Komplexes **6**, sowie des zu **1** analogen, nicht alkinylverbrückten Komplex **28a**^[78] (alle in Dichlormethan). (a) Die Absorptionswerte sind möglicherweise nicht maßstabsgetreu.

und Mitarbeitern^[59,259] beschäftigen sich mit der Identifizierung der Anregungsprozesse, die zur Entstehung der UV-Banden von Metallocen- π -Akzeptor-Verbindungen führen. In jüngster Zeit konnten theoretische Arbeiten zeigen, dass die zugrunde liegenden Prozesse noch deutlich komplizierter sind als bisher angenommen und nicht nur die chemische Struktur, sondern auch die Struktur der beteiligten Orbitale und andere Einflussfaktoren, wie das Lösungsmittel, von Bedeutung sind.^[260] Vereinfacht lässt sich jedoch die HE-Bande (im Fall von **1** bei 315 nm) CT-Übergängen vom Eisenatom, dem Cp-Ring und dem π -System in ein Orbital zuordnen, welches dem LUMO des Moleküls ähnelt und größtenteils an der Akzeptorfunktion lokalisiert ist.

Die LE-Banden (381 nm und 479 nm) sind hingegen bestimmt durch d-d- sowie d – π - und d-Akzeptor-Übergänge und bei den beteiligten d-Orbitalen handelt es sich hauptsächlich um die nicht-bindenden d-Orbitale des Metallzentrums des Metallocens, im vorliegenden Fall des Eisens.^[259]

Tabelle 18: UV-(Vis-)Spektroskopische Daten einiger ausgewählter potentieller NLO-Chromophore in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels.

Verbindung	λ_{max} [nm]				
	Pentan	Toluol	DCM	MeCN	MeNO ₂
6	261		256	247	
1			479/381/315/229	459/373/303	460/380
28a			453/357	451	
10		626/430	$\approx$ 430		
20			315/268		
22			371/266	359/277/253	

Alle Absorptionsbanden der beiden Komplexe zeigen eine negative Solvatochromie, dass heißt mit steigender Polarität des Lösungsmittels verschieben sich die Absorptionsbanden hypsochrom (Tabelle 18). Dieser Effekt beruht darauf, dass der angeregte Zustand des Moleküls weniger polar ist, als der Grundzustand und daher mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine zunehmende Absenkung des Grundzustands erfolgt, woraus wiederum eine entsprechend energiereichere Absorptionsbande resultiert. Die Solvatochromie einer Verbindung ist also umso größer, je besser polarisierbar diese ist und über das Zwei-Niveau-Modell ergibt sich daher, dass ein großer solvatochromer Effekt mit einer großen ersten Hyperpolarisierbarkeit einhergehen sollte.

Das UV-Spektrum von **1** ähnelt sehr dem des analogen, nicht alkynyl-verbrückten Komplex **28a** (ebenfalls Abb. 46). Der genaue Vergleich der Absorptionsbanden zeigt jedoch, dass sowohl der Donor(Metall)-Akzeptor-CT-Übergang, als auch der Donor(Ligand)-Akzeptor-CT-Übergang durch die Vergrößerung der Konjugationslänge bathochrom verschoben sind.^[81] Auch ist das solvatochrome Verhalten von **1** stärker ausgeprägt als bei **28a**, was ein erstes Indiz auf eine ebenfalls vergrößerte nichtlinear optische Aktivität sein kann. Der Vergleich mit dem UV-Vis-Spektrum des CpRu- π -Stannylkomplex **12** bestätigt, dass die Banden im Bereich von 300 nm–500 nm auf Anregungen der Ferrocenylsubstituenten beruhen, da für **12** dort keinerlei Absorption zu beobachten ist.

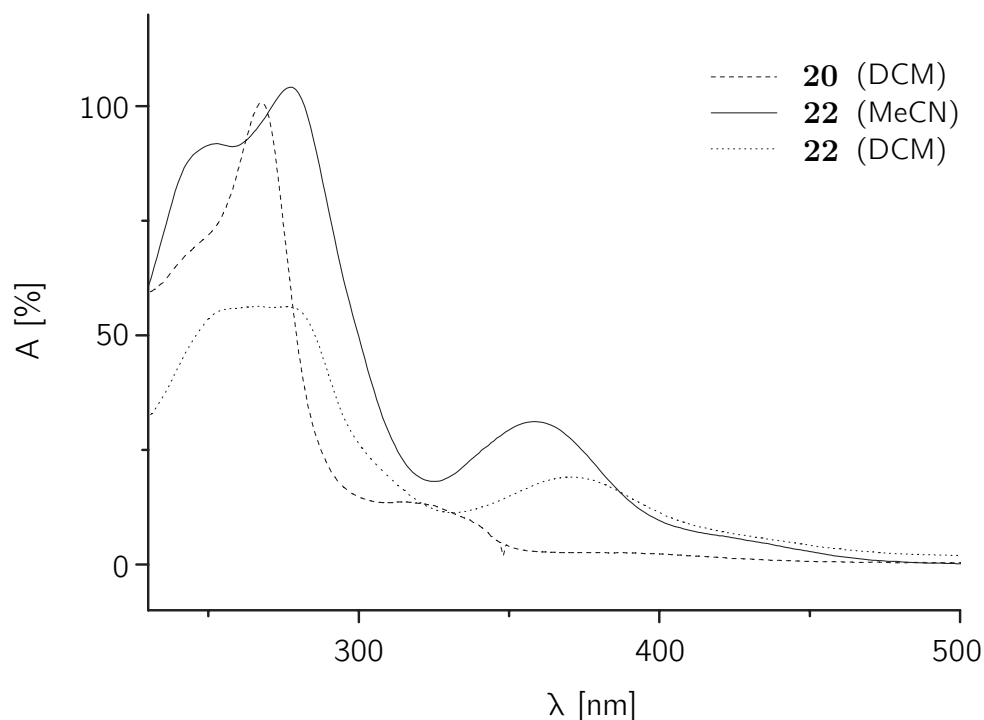


Abbildung 47: UV-Vis-Spektren der Cobalt-Sandwichverbindungen **20** und **22**.

Der Co_2CO_6 -geschützte Komplex **10** zeigt im Bereich von 350 nm–800 nm keine scharfen Absorptionsbanden und die Bestimmung von λ_{max} wird zusätzlich durch die geringe Löslichkeit in polareren Lösungsmitteln wie Aceton oder auch Dichlormethan erschwert, so dass keine belastbaren Aussagen zu einer möglichen Solvatochromie getroffen werden können (Tabelle 18).

Auch die Cobaltocen-Komplexe **20** und **22** wurden UV-spektroskopisch untersucht (Abb. 47). In Anlehnung an theoretische und experimentelle Untersuchungen der Elektronenanregungsspektren von verwandten Cobaltocen-Komplexen^[234,241,261] können die Absorptionsbanden unterhalb von 300 nm Metall-Ligand- und Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet werden, wobei letztere auch in den höherwelligen Bereich hineinreichen und dort mit spin-erlaubten und spin-verbotenen d-d-Übergängen überlappen. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel kommt es für **22** zu einer so starken Überlappung der Absorptionen $\leq 300\text{ nm}$ dass diese nicht mehr aufgelöst werden können. Für die Bande bei 371 nm zeigt sich, wie schon für **1**, eine negative Solvatochromie (Tabelle 18).

5.3.2 Nichtlinear optische Aktivitäten

Im Rahmen eines Aufenthaltes an der Universität Leuven in Belgien konnten die nichtlinear optischen Aktivitäten der Chromophore bestimmt werden (Tabelle 19), die während der Dissertation synthetisiert wurden. Die Bestimmung erfolgte mit Hilfe der Hyper-Rayleigh-Streuung in der Arbeitsgruppe von Prof. Koen Clays und wurde von Nick Van Steerteghem durchgeführt. Zur Anregung wurde der in Kapitel 2.5.1 beschriebene Femtosekunden-

Tabelle 19: Erste Hyperpolarisierbarkeiten der synthetisierten NLO-Chromophore.

Verbindung	Wellenlänge λ [nm]	Lösungsmittel	β_λ [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu] ^(a)
10	800	DCM	-	-
22	840 ^(b)	MeCN	-	-
6	800	DCM	25(13)	13(7)
1	800	DCM	88(11)	6(1)
1	800	MeNO ₂	53(23)	4(2)
28a ^[81]	800	MeNO ₂	47 ^(c)	8 ^(c)

(a) berechnet nach $\beta_0 = \beta_{800}[(1 - (\lambda_{max}/\lambda)^2)(1 - (2\lambda_{max}/\lambda)^2)]$; (b) Die Wahl der Anregungswellenlänge erfolgte anhand des jeweiligen Absorptionsspektrums. (c) Für den von Steffens *et al.* synthetisierten nicht-alkinverbrückten Komplex **28a** ist die Standardabweichung nicht angegeben, man kann jedoch davon ausgehen, dass sie ebenfalls im Bereich von 50 % liegt.

gepulste Titan:Saphir-Laser verwendet, wodurch die Bestimmung bereits geringer NLO-Aktivitäten möglich wird. Aufgrund der geringen Signalintensität war eine Demodulation der Multiphotonenfluoreszenz zwar nicht über die gesamte Frequenzbandbreite möglich, es wurde aber auch kein Hinweis auf einen entsprechenden Anteil erhalten.

Für den Co₂CO₆-geschützten Ferrocenylkomplex **10** und die kationische trinukleare Cobaltverbindung **22** konnte keine nichtlinear optische Aktivität festgestellt werden. Die Bestimmung von β des paramagnetischen Komplex **2** scheiterte an der zu großen Oxidationsempfindlichkeit dieser Substanzklasse.

Der Triisopropylsilyl-geschützte Komplex **6** hingegen zeigte bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm eine messbare erste Hyperpolarisierbarkeit von $\beta_{800} = 25(13)$. Die hohe Standardabweichung von über 50 % ist auch durch die geringe Signalintensität bedingt.

Es war bereits bekannt, dass im Fall von Polyinen die nichtlinear optische Aktivität dritter Ordnung (ausgedrückt durch die Größe der zweiten Hyperpolarisierbarkeit γ) durch die Addition von TIPS-Gruppen erhöht wird.^[258,262,263] Theoretische Arbeiten konnten zeigen, dass diese Erhöhung auf die Zunahme der effektiven Konjugationslänge zurückzuführen ist.¹⁰ Um den genauen Einfluss der TIPS-Gruppe im vorliegenden Fall beurteilen zu können, müsste die bestimmte Aktivität mit der der entsprechenden Alkinverbindung **8** verglichen werden. Da diese jedoch nicht in ausreichender Menge dargestellt werden konnte (Kap. 5.1.1.3) ist ein solcher Vergleich nicht möglich.

Der Ferrocenyl-substituierte Donator- π -Akzeptor-Komplex **1** zeigte ebenfalls eine nicht-linear optische Aktivität zweiter Ordnung. Diese konnte sowohl in Dichlormethan, als auch in Nitromethan detektiert werden. Die Bestimmung in beiden Lösungsmitteln erfolgte um eine bessere Vergleichbarkeit zu literaturbekannten Verbindungen, wie dem analogen nicht-alkinylverbrückten **28a** zu gewährleisten (Tabelle 19).

¹⁰ Song *et al.* sagten voraus, dass die TIPS-Gruppe einen ähnlichen Einfluss hat wie zusätzliche 0.83 Alkinbindungen.^[262]

Es ist davon auszugehen, dass die β_{800} -Werte, aufgrund der dicht an $\lambda/2$ liegenden Absorptionsbanden, resonanzverstärkt sind, daher wurden diese mit Hilfe des Zwei-Niveau-Modells zu β_0 korrigiert. Diese Korrektur ist aber nur bedingt zulässig, da im Falle von **1** und auch **28a** mehrere (HE- und LE-) Absorptionsbanden existieren. Es erscheint daher für einen Vergleich der Chromophore verlässlicher die absoluten β_{800} -Werte heranzuziehen, da diese unter exakt denselben Bedingungen bestimmt wurden und der Fehler, der sich u. a. aus dem Bestimmtheitsgrad des Wertes der Referenzsubstanz ergibt, für den Vergleich keine Rolle spielt.

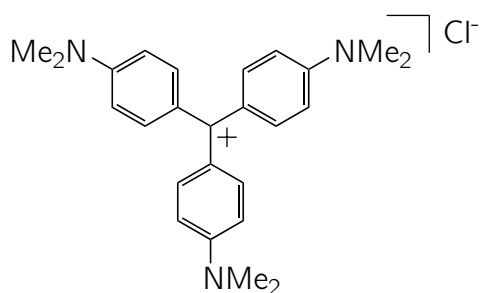
Auf Basis dieser Betrachtung und durch Vergleich der β_{800} -Werte des tetranuklearen Komplex **1** und dem analogen nicht-alkinylverbrückten **28a** (Tabelle 19) lässt sich daher festhalten, dass die nichtlinear optische Aktivität durch die Extension des konjugierten π -Systems tatsächlich, wenn auch nur wenig, vergrößert wird. Dieses Ergebnis steht auch im Einklang mit den beobachteten solvatochromen Effekten.

Der Vergleich der Aktivitäten von **1** mit dem „donator-freien“ CpRu- π -TIPS-Komplex **6** unterstreicht, unter Berücksichtigung der nicht bestimmbar Aktivität der oktopolaren Komplexe **22** und **10**, zum einen die Bedeutung einer Donatoreinheit für die NLO-Aktivität von 3D-NLO-Chromophoren, zeigt aber auch, dass das Vorhandensein der CpRu⁺-Akzeptorfunktion für diese von größerer Bedeutung ist, als die Existenz und Art der Donatorfunktionen. Ein oktopolarer 2D-NLO-Chromophor ohne die senkrecht koordinierte 1D-Akzeptorfunktion reicht, trotz der vorhandenen Asymmetrie, in vorliegenden Fall nicht aus, um eine messbare NLO-Aktivität zweiter Ordnung zu erzeugen. Diese NLO-Aktivität tritt erst durch den Übergang zum 3D-NLO-Chromophor auf, und das mit und ohne vorhandene Donatorfunktion.

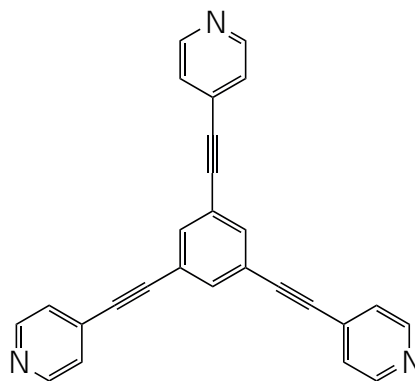
Andere Arbeitsgruppen konnten aber bereits NLO-Aktivitäten mit oktopolaren 2D-NLO-Chromophore wie z. B. **7** oder auch dem rein akzeptorsubstituierten und damit zu **22** analogen 1,3,5-Tris[(4-pyridyl)ethinyl]benzol **45**^[264] erzielen (Abb. 48). Ein direkter Vergleich der NLO-Aktivitäten der erzielten 3D-NLO-Chromophore **1** und **6** mit diesen ist jedoch leider kaum möglich. Die Größe von β wird schließlich nicht nur durch das verwendete Lösungsmittel, die verwendete Referenz- bzw. auch Messmethode und die Anregungswellenlänge beeinflusst, sondern es existieren auch unterschiedliche Konventionen zur Darstellung von Gl. 2.2 (Seite 4)^[265] bzw. es wurden unterschiedliche Referenzwerte für die Standardsubstanzen verwendet.^[26] Hinzu kommt ein häufig nur schwer zu quantifizierender Fluoreszenzbeitrag. Sicher ist dennoch, dass die Aktivitäten der im Rahmen dieser Arbeit erzielten NLO-Chromophore sich in der Größenordnung von 2D-NLO-Chromophoren wie **45**^[264] oder auch den aus Triphenylamin abgeleiteten Systemen von Stadler *et al.*^[266] bewegen.^[26]

Dass die Verlängerung des π -System im Fall von **1** nur einen geringen Effekt auf die Größe von β hat, liegt zum einen an den generell geringen Absolutwerten, kann aber auch durch die ungünstige Geometrie (das π -System ist nahezu senkrecht zum Dipolmoment des Moleküls ausgedehnt) oder mit einer Kompensation durch die insgesamt verringerte Konjugation (siehe auch Kap.5.1.9), begründet werden.

Für die zu **1** verwandten (1,4-Bis(metalloenylethindiy)l)- η^6 -benzol)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(II)-Komplexe konnte gezeigt werden, dass durch den Austausch von Ferrocenyl- gegen Ruthenocenyleinheiten die NLO-Aktivität erhöht werden kann.^[193] Dies

**7**

$$\beta_0(\text{HRS}) = 500 \pm 100 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

**45**

$$\beta_0(\text{HRS}) = 31 \pm 5 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

Abbildung 48: NLO-Aktivitäten der oktopolaren 2D-NLOphore **7** und **45**.^[264]

ist überraschend, da man erwarten würde, dass Ferrocen als besserer Donator für eine größere Asymmetrie der Elektronendichte und damit eine größere NLO-Aktivität, sorgen sollte. Eben diese größere NLO-Aktivität der Ferrocenverbindungen war zuvor bereits durch Untersuchungen z. B. von Calabrese,^[59] Blanchard-Desce^[60] und auch Steffens^[81] bestätigt worden (siehe auch Kap. 3.1). Umso interessanter wäre es daher, zu untersuchen wie sich ein Austausch von Fe gegen Ru im Fall von **1** auswirken würde.

6 Zusammenfassung

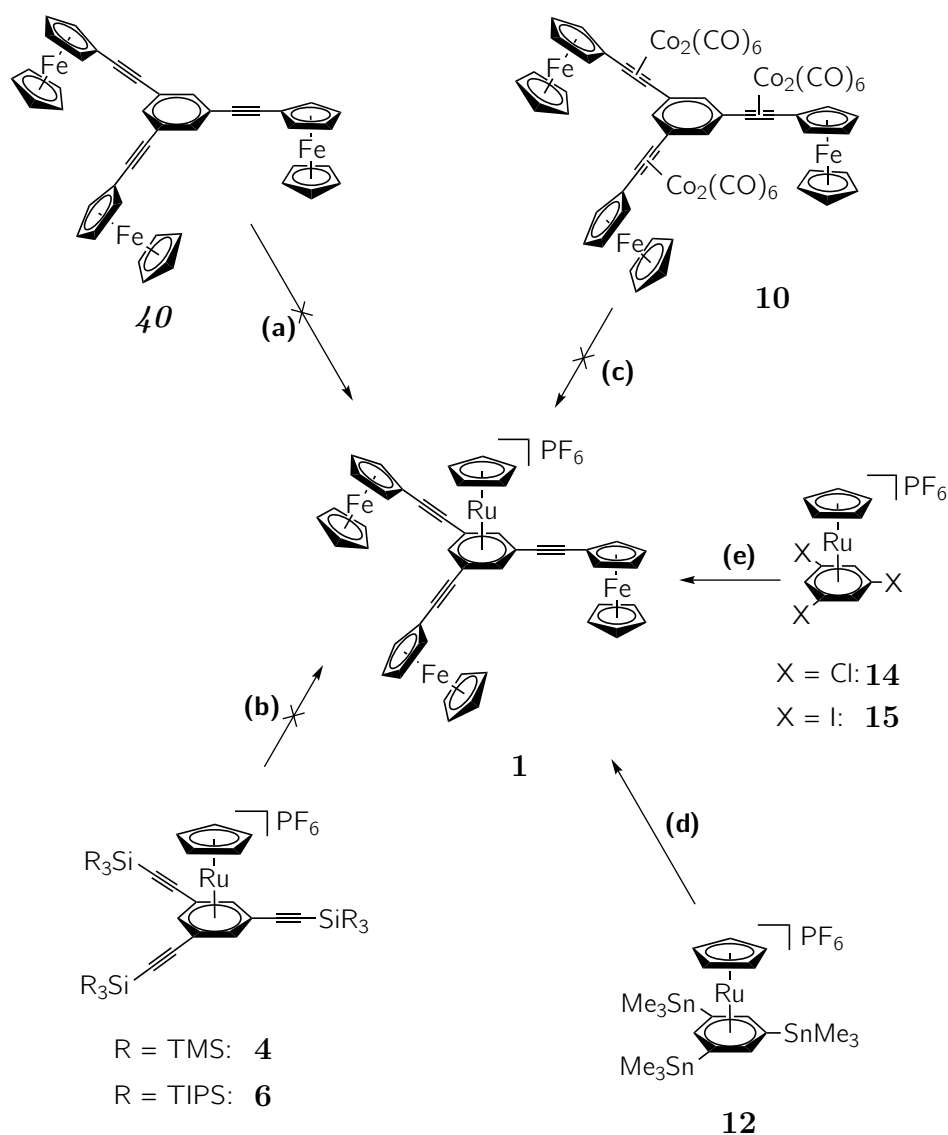
Ziel dieser Arbeit war es, das konjugierte π -System eines bereits von Steffens^[81] erfolgreich dargestellten, vierkernigen NLO-Chromophors durch Einführung von insgesamt drei Alkinbrücken zu verlängern. Als Akzeptorfunktion sollte eine $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{ruthenium(II)}]^+$, als Donatoreinheiten Ferrocenylfunktionen dienen. Dabei sollte geklärt werden, ob und wie sich die Verlängerung des konjugierten Systems auf die erste Hyperpolarisierbarkeit β auswirkt. Das Zwei-Niveau-Modell sagt dabei voraus, dass ein langes π -System durch eine Vergrößerung des Dipolmoments zu einer erhöhten ersten Hyperpolarisierbarkeit führen kann.

Begründet durch die katalytische Aktivität des CpRu^+ -Transferreagenz gegenüber Alkinfunktionen ist die direkte Koordination auf ein bereits Ferrocenylethindiy-substituiertes Donatorsystem nicht möglich ((a), Schema 42) und es mussten andere Synthesestrategien zum Aufbau von **1** entwickelt werden.

Es wurde versucht, die Alkinfunktionen durch das Einbringen terminaler, Trimethylsilyl- (**4**) und Triisopropylsilyl- (**6**), und auch interner, Co_2CO_6 (**10**)-Schutzgruppen vor einem Angriff durch das CpRu^+ -Transferreagenz zu schützen ((b) bzw. (c), Schema 42). Die spätere Umsetzung dieser elektronenarmen Silylkomplexe zu **1** im Rahmen einer Hiyama- oder Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion scheiterte jedoch, vermutlich aufgrund ihrer zu geringen Reaktivität. Im Fall des intern geschützten Komplexes **10** stellte sich heraus, dass der zentrale Arenring für eine Koordination des Transferreagenz zu stark abgeschirmt war. Auch wurde die Koordination durch die elektronenziehenden Co_2CO_6 -Einheiten zusätzlich erschwert.

Mit Erfolg konnte die Synthese von **1** dann im Rahmen einer Stille-Kreuzkupplung durchgeführt werden, sowohl in einer inversen, ausgehend vom stannylierten Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplex **12** ((d), Schema 42), als auch in einer klassischen, ausgehend von verschiedenen halogensubstituierten Ruthenium-Sandwichkomplexen (**14** und **15**) ((e), Schema 42).

Trotz des Einsatzes von Mikrowellentechnik oder speziellen Liganden, wie AsPh_3 und XPhos , konnte jedoch die Ausbeute in der inversen Stille-Kupplungsreaktion zu **1** nicht



Schema 42: Übersicht der Synthesestrategien zur Synthese des tetranuklearen NLO-Chromophors **1**.

entscheidend verbessert werden. Hinzu kam eine sehr schwierige Trennung von den Nebenprodukten.

Die Untersuchungen zur Synthese von **1** in einer klassischen Stille-Kreuzkupplung, mit elektronenarmen Halogeniden als Elektrophil und elektronenreichen Trialkylzinnderivaten als Nukleophil, konnten zeigen, dass trotz der zusätzlichen Aktivierung der Chlорidfunktionen durch den Elektronenzug der CpRu^+ -Akzeptorfunktion in **14**, die Iodide die bessere Abgangsgruppe bleiben. Basierend auf der erfolgreichen Reinigung des Triiodbenzol-Komplexes **15** konnte auf diesem Weg die beste Ausbeute des tetranuklearen NLO-Chromophors **1** erzielt werden.

Alle erzielten Komplexe wurden vollständig charakterisiert und die erfolgversprechendsten auf ihre linear und nichtlinear optischen Eigenschaften untersucht. Während für **10** keine NLO-Aktivität festgestellt werden konnte, zeigten die Komplexe **6** und **1** eine negative Solvatochromie und es konnte eine, wenn auch nur geringe, nichtlinear optische Aktivität detektiert werden.

Der Vergleich mit dem nicht-alkinverbrückten Derivat **28a** ergab, dass die nichtlinear optische Aktivität zweiter Ordnung sich durch die Verlängerung des konjugierten Systems wie erhofft vergrößert. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Einführung einer senkrecht koordinierten Akzeptorfunktion und der damit verbundene Übergang von einem oktopolaren 2D- auf ein dipolaren 3D-NLO-Chromophor entscheidend für eine nichtlinear optische Aktivität sein kann.

Ein zweites Ziel dieser Arbeit war die Darstellung und Charakterisierung eines dreikernigen, paramagnetischen C_3 -symmetrischen NLO-Chromophors. Die paramagnetischen Einheiten sollten durch Cobaltoceneinheiten realisiert und dann untersucht werden, ob sich durch eine Magnetisierung eine Verstärkung des NLO-Effekts ergibt.

Der gewünschte Chromophor **2** konnte über 3 Stufen erfolgreich dargestellt werden und mit Hilfe von VT-NMR wurde gezeigt, dass dieses sich im Temperaturbereich von 193 K–333 K paramagnetisch verhält. Eine Charakterisierung der nichtlinear optischen Eigenschaften war aufgrund seiner großen Oxidationsempfindlichkeit allerdings nicht möglich. Der luftstabile, diamagnetische Vorläuferkomplex **22** hingegen konnte untersucht werden, zeigte aber keine NLO-Aktivität bei einer Anregungswellenlänge von 840 nm.

Insgesamt konnten 13 neue Verbindungen mit Erfolg synthetisiert und charakterisiert werden. Mit diesen ersten erfolgreichen dreifachen Kreuzkupplungen an einem kationischen Cyclopentadienylruthenium-Arenkomplex wurde ein neues Synthesefeld und der Zugang zu zahlreichen interessanten Übergangsmetallkomplexen eröffnet. Die Vorteile des Konzeptes der 3D-NLO-Chromophore und auch der positive Einfluss eines verlängerten π -Systems auf die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit β konnten mit Hilfe von HRS-Experimenten nachgewiesen werden.

7 Summary

The aim of this research was to increase the conjugation length of the tetranuclear NLO chromophore of Steffens^[81] by the introduction of three alkynyl bridges. Within this type of chromophores a coordinated CpRu^+ -fragment serves as acceptor function, whereas ferrocenyl substituents are introduced as donors. The task was to elucidate how the elongation influences the first hyperpolarizability. The two-state model assumes that β increases with an increasing length of the π -system.

Due to the affinity of the CpRu^+ moiety a direct coordination of benzene derivatives with CpRu^+ units in the presence of unprotected triple bonds is hampered by the competing reaction with alkynes ((a), Scheme 43). Therefore other synthetic strategies needed to be developed.

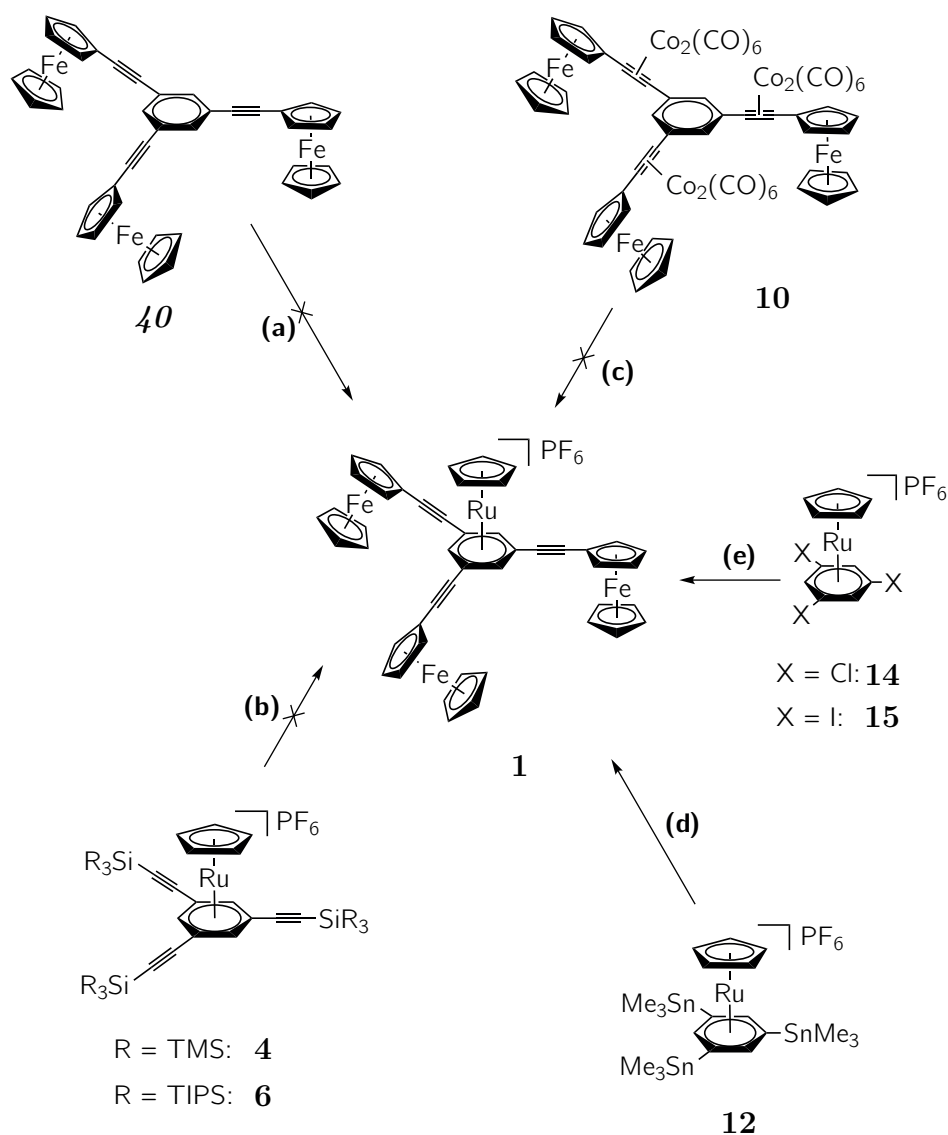
Attempts were made to protect the alkyne functions using terminal trimethylsilyl- (4) and triisopropylsilyl- (6) and internal Co_2CO_6 - (10)) protecting groups ((b) and (c), Scheme 43), but the following reaction of the electron-deficient silyl complexes in a Hiyama- or Sonogashira cross-coupling reaction yielded no product 1. Regarding the complex with the internal alkyne protecting group 10 the high steric demand of the Co_2CO_6 -groups proved to insulate the central benzene ring too much, so that a stacking of the CpRu^+ was not successful. The electron-withdrawing character of Co_2CO_6 hampers the coordination additionally.

The application of the Stille reaction seemed to be more effective. A strategy with inverse (starting material: stannylated cyclopentadienylruthenium-arene complex 12; (d), Scheme 43) and one with the classical electron demand of the starting materials (trihalo-genated $[\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3)]^+$ -complexes; (e), Scheme 43), as well, succeeded in the synthesis of 1.

However, the inverse Stille approach suffered from problems of low yields and challenging purification, which could not be solved via dispose of special ligands, like AsPh_3 and XPhos or microwave technology.

Classical Stille cross-coupling of electron-deficient halogeno-complexes with electron-rich stannyl-derivatives demonstrated the common trends in reactivity: the iodine complex 15 being more reactive than the chlorine compound 14. Based upon the successful purification of 15 the following threefold cross-coupling reached the highest yield of 1.

All new organometallic complexes and compounds were fully characterised. The most promising ones were additionally examined regarding their linear and nonlinear optical properties. Complex 10 displayed no nonlinear activity (excitation wavelength: 800 nm), whereas complexes 6 and 1 revealed a small first hyperpolarisability and undergo negative solvatochromism.



Scheme 43: Overview of the synthetic strategies utilised to achieve complex **1**.

Comparison of the new tetranuclear complex **1** with his non-alkynylbridged analog **28a** indicates that as expected the NLO activity increases through elongation of the π -system. In addition it was shown that introducing a perpendicular acceptor function, thereby modifying the former octopolar 2D-NLOphore to a dipolar 3D, could be crucial for the nonlinear optical activity.

A second research area of this work was the synthesis and characterisation of a trinuclear paramagnetic C_3 -symmetric 2D-NLOphore with cobaltocenyl-functions as paramagnetic units. The goal of this project was to investigate if the value of β would be enhanceable through a magnetisation of the NLOphore.

The trinuclear cobalt complex **2** was synthesized in three steps and analysis of variable temperature NMR spectroscopy proved that the compound behaves paramagnetic within a temperature range of 193 K–333 K. Examination of its nonlinear activity failed because of the high oxidation sensitivity of cobaltocene compounds. The air-stable cobaltocenium precursor **22** is not NLO active at a excitation wavelength of 840 nm.

In conclusion, 13 new compounds have been synthesized and characterised. The achievement of a successful threefold cross-coupling reaction at a cyclopentadienylruthenium-arenecomplex constitutes an access to a lot of new interesting organometallic complexes. In addition, the advantages of the 3D-NLOphore concept and the positive influence of the elongated π -system in terms of the NLO activity could be emphasised utilising HRS-measurements.

8 Experimenteller Teil

8.1 Analytische Methoden

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit den Gemini 2000BB, Bruker Fourier 300 und Bruker AVANCE 400-Geräten bei Raumtemperatur gegen das jeweilige Lösungsmittel als internen Standard gemessen. Zusätzlich wurden zur Zuordnung der Signale H,H-COSY-, HSQC- und HMBC-2D-NMR-Spektren aufgenommen.

Die **massenspektrometrischen Analysen** wurden durch die Abteilung Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Sie erfolgte an Finnigan MAT 311 A-(EI), VG Analytical 70-250 S-(FAB), Agilent ESI-TOF 6224-(ESI) sowie Bruker UltrafleXtreme(MALDI TOF-TOF)-Geräten. Im Falle der FAB-MS-Analysen wurde *m*-Nitrobenzylalkohol als Matrix verwendet, die Auswertung der EI- und FAB-Spektren erfolgte mit Hilfe der Software MassLibTM, die der ESI-HRMS-Spektren mit der Software MestReNova.

Die Intensitätsmessungen zur **Einkristallstrukturanalyse** erfolgten auf einem 3-Kreis-Einkristalldiffraktometer mit Flächenzähler der Fa. Bruker (AXS SMART APEX), welches mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) betrieben wurde.

Die aufgenommenen Frames wurden nach der Messung mit dem Programm SAINT ausgelesen. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADABS (beide jeweils Bruker AXS Inc.).

Alternativ erfolgte die Einkristall-Strukturanalyse an einem SuperNova 4-Kreis-Einkristalldiffraktometer der Fa. Oxford Diffraction. Die Datenerfassung, Verfeinerung der Zelle, Datenreduktion und Absorptionskorrektur erfolgte in diesem Fall durch CrysAlis^{Pro} (Agilent Technologies, Inc.).

Aufgrund der systematischen Auslöschungsbedingungen wurde die Raumgruppe der Kristalle mit dem Programm XPREP bestimmt. Das Phasenproblem mit Hilfe von SUPERFLIP^[267,268] gelöst. Für die Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL^[269] verwendet. Alle Wasserstoffatome wurden jeweils in logische Gruppen zusammengefasst und mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle anderen Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Zeichnungen der Strukturen wurden mit dem Programm Olex^[270] angefertigt. Die kristallographischen Daten der entsprechenden Verbindungen befinden sich im Anhang. Die geschätzten Standardabweichungen der geometrischen Parameter wurden durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten. Die besten Ebenen sind anhand der CIF-Matrix erhalten worden.

Die Aufnahme der **UV-Vis-Spektren** erfolgte mit dem UV/VIS/NIR-Spektrometer Cary 5E der Firma Varian und Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm. Die verwendeten Lösungen hatten eine Konzentration von 10^{-5} mol/L.

Die Aufnahme der **IR-Spektren** erfolgte mit dem FT-IR-Spektrometer VERTEX 70 mit Hilfe von OPUS 7.2 der Firma Bruker.

Die zentrale Elementanalytik des Fachbereich Chemie verwendete das Gerät vario ELIII (Firma elementar) um die **Elementaranalysen** durchzuführen.

Für die **cyclovoltammetrischen Untersuchungen** wurde eine Aufbau aus drei Platinelektroden (Draht, Stab und Scheibe) verwendet. Es handelte sich dabei um das Gerät Autolab/PGSTAT 101 der Firma Metrohm.

Die **Dünnschichtchromatographie** wurde auf DC-Alufolien (Aluminiumoxid 60 F254, neutral) durchgeführt. Zur Detektion diente UV-Licht der Wellenlänge 350 nm. Für die **säulenchromatographische Reinigung** wurde als stationäre Phase Aluminiumoxid (90 aktiv neutral, Aktivitätsstufe I) der Firma Merck verwendet.

Die **Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeiten** wurde an der Katholieke Universiteit Leuven in Belgien durchgeführt. Dazu wurde ein Femtosekunden-Titan-Saphir-Laser mit einer hohen Repetitionsrate verwendet. Als fundamentale Wellenlängen wurden 800 nm und 840 nm verwendet. Als externe Referenz diente Kristall Violett in Methanol. Da unterschiedliche Lösungsmittel für den Analyten und die Referenz verwendet wurden, wurden die Werte mit Hilfe der Lorentz-Korrekturfaktor berichtigt. Aufgrund der geringen Konzentrationen von $\approx 10^{-5}$ M kann die Eigenabsorption des SHG-Signals vernachlässigt werden, was auch durch die lineare Korrelation des Signals zur Probenkonzentration bestätigt wurde. Der experimentelle Aufbau und die Details der Datenanalyse sind in der Literatur beschrieben.^[49,264,271]

Die **DFT-Rechnungen** wurden von M. Deffner aus der Arbeitsgruppe von Prof. Herrmann (Fachbereich Chemie, Universität Hamburg) durchgeführt. Die Strukturoptimierung wurden mit TURBOMOLE 6.0^[272,273] durchgeführt. Für die Rechnungen wurde das Funktional BP86^[274,275] sowie Ahlrichs' Split-Valence-Triple-Zeta-Basisatz mit Polarisationsfunktionen auf allen Atomen (def2-TZVP)^[276,277] benutzt. Die aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur diente als Ausgangsstruktur. Dispersionswechselwirkungen wurden anhand von Grimmes Dispersionskorrektur^[278] (D3) mit Becke-Johnson(BJ)-Dämpfung berücksichtigt. Die Resolution-of-the-identity(RI)-Näherung wurde verwendet wie in TURBOMOLE 6.0 implementiert. Als Konvergenzkriterium des Self-consistent field(SCF)-Algorithmus wurde eine Energieänderung von unter 10^{-8} hartree gewählt, für die Strukturoptimierung ein Gradient von weniger als 10^{-4} a.u.. Die Berechnung der Vibrationspektren erfolgte mit MoViPac 1.0.1^[279] und TURBOMOLE 6.0.

8.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Luftempfindliche Synthese wurde unter der Verwendung der Standard-Schlenktechnik mit Stickstoff als Inertgas durchgeführt.

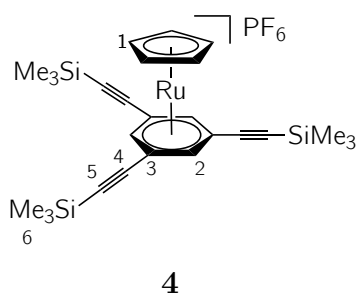
Die verwendeten Lösungsmittel wurden über einem geeigneten Trockenmittel für mehrere Tage unter Rückfluss erhitzt und mit Stickstoff gesättigt. Bei Verwendung von Natrium oder Kalium als Trockenmittel wurde die erfolgreiche Trocknung durch die Zugabe von Benzophenon indiziert.

THF, Diethylamin und Methylcyclohexan wurden mit einer Natrium-Kalium-Legierung, Toluol mit Natrium, 1,2-Dimethoxyethan mit Kalium, DMF, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan und Acetonitril mit Calciumhydrid getrocknet.

Petrolether und Dichlormethan wurden vor der Verwendung in einer säulenchromatographischen Reinigung am Rotationsverdampfer destilliert.

Die verwendeten Ausgangsverbindungen Bis(η^5 -2,4-cyclopentadien-1-yl)cobalt(III)-iodid,^[242,243] Decamethylcobaltocen,^[255] Iodethinylferrocen,^[190–192] 1-Iodferrocen,^[280] Tri-*n*-butylstannylethindiylderrocen,^[190,191,216] 1,3,5-Triethinylbenzol,^[146] 1,3,5-Triiodbenzol,^[213] Triphenylcarbeniumhexafluoridophosphat,^[250] Tris(acetonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluoridophosphat,^[97] 1,3,5-Tris(ethindiylderrocenyl)benzol,^[78] 1,3,5-Tris(trimethylsilylethindiylderrocenyl)benzol,^[146] und 1,3,5-Tris(trimethylstannyl)benzol,^[189] wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert.

8.3 Darstellung von (η^6 -1,3,5-Tris(trimethylsilylethindiylderrocenyl)benzol)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (4)^[97]

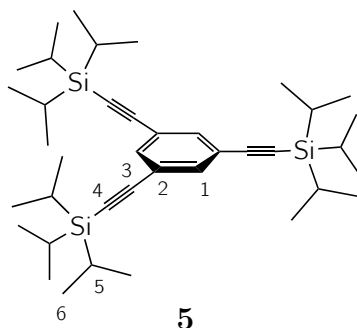


1,3,5-Tris(trimethylsilylethindiylderrocenyl)benzol (392 mg, 1.07 mmol) und Tris(acetonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (391 mg, 0.901 mmol) wurden in 1,2-Dichlorethan (10 mL) gelöst und für 19 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Petrolether 60/70 extrahiert. Der verbliebene Rückstand wurde in Aceton gelöst und das Produkt mit Petrolether 60/70 in der Kälte in Form eines braunen Feststoffs gefällt (471 mg, $\leq 77\%$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 6.84 (s, 3 H, H-2), 5.67 (s, 5 H, H-1), 0.26 (s, 77 H, H-6).

ESI-HRMS: m/z = ber. für $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$: 533.1090; gef.: 533.1078.

8.4 Darstellung von 1,3,5-Tris(triisopropylsilylethindyl)-benzol (5)



1,3,5-Triiodbenzol (1.57 g, 3.44 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (76 mg, 0.079 mmol) wurden gelöst in 30 mL Diethylamin. Triisopropylsilylacetylen (2.5 mL, 0.011 mmol) wurde hinzugeben, 5 min gerührt und dann Kupfer(I)-iodid (66 mg, 0.35 mmol) zugefügt. Die Lösung wurde unter Ausschluss von Licht für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in Petrol-ether 60/70 aufgenommen und die Lösung über Aluminiumoxid filtriert. Das Filtrat wurde getrocknet und das Produkt konnte in Form eines farblosen Öls, welches in der Kälte kristallisierte, erhalten werden (2.1 g, 3.4 mmol, 89 %). Durch Umkristallisation aus Ethanol konnten Kristalle erhalten, deren Qualität ausreichend für eine Röntgenstrukturanalyse waren. nachrechnen

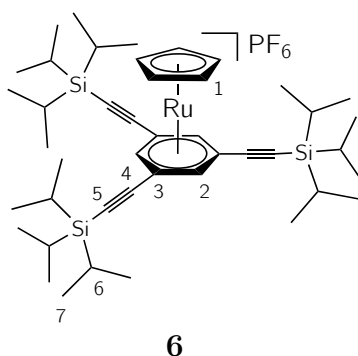
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.48 (s, 3 H, H-1), 1.15–1.13 (m, 63 H, H-5, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 135.1 (C-1), 124.1 (C-2), 105.5 (C-3 oder C-4), 92.3 (C-3 oder C-4), 18.8 (C-5), 11.5 (C-6).

EI-MS: m/z = 618.9 $[\text{M}^+]$, 575.8 $[\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7]$, 533.7 $[\text{M}^+ - (2 \text{ C}_3\text{H}_7)]$

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2944 (s), 2892 (s), 2865 (s), 2162 (s), 1578 (s), 1462 (s), 1411 (s), 1384 (m), 1243 (m), 1161 (s), 1073 (m), 979 (s), 920 (m), 882 (s), 678 (s, breit), 501 (m), 462 (m).

8.5 Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,3,5-tris-(triisopropylsilylethindiy)benzol)ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (**6**)



1,3,5-Tris(triisopropylsilylethindiy)benzol (1.25 g, 2.02 mmol) und (Trisacetonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (488 mg, 1.12 mmol) wurden in 22 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und für 19 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Petrolether 60/70 extrahiert. Der verbliebene Rückstand wurde in Aceton gelöst und das Produkt in der Kälte in Form farbloser Nadeln mit Petrolether 60/70 gefällt (736 mg, 0.791 mmol, 70 %).

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 7.02 (s, 3 H, H-2), 5.66 (s, 5 H, H-1), 1.22–1.09 (m, 63 H, H-6 und H-7).

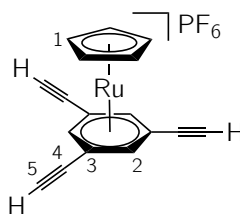
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 99.8 (C-3), 96.9 (C-4 oder C-5), 90.6 (C-2), 85.6 (C-4 oder C-5), 85.2 (C-1), 18.2 (C-6, 11.0 (C-7).

ESI-HRMS: m/z = ber. für [M – PF₆]⁺: 785.3907; gef.: 785.3916.

CHN [%]: ber.: C 56.80, H 7.69; gef.: C 56.74, H 7.80.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3115 (w), 3084 (w), 2954 (s), 2924 (s), 2854 (s), 2167 (vw), 1710 (w), 1509 (m), 1459 (s), 1379 (m), 1245 (w), 1153 (m), 1071 (w), 997 (m), 958 (m), 882 (m), 838 (s), 680 (m), 665 (m), 645 (m), 609 (w), 558 (m).

8.6 Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,3,5-tris-(triethynyl)benzol)ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (**8**)



8

8.6.1 Aus **4** mit Kaliumfluorid^[162]

Eine Kaliumfluorid-Lösung (81.1 mg, 1.4 mmol, 2.8 mL Methanol) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von **4** in Acetonitril (5.6 mL) gegeben. Es wurde 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in 4 mL Acetonitril aufgenommen, filtriert und das getrocknete Filtrat säulenchromatographisch (SiO₂; MeCN/H₂O/ges. KNO₃(aq), 85/14/1, *v/v/v*) gereinigt.

8.6.2 Aus **6** mit Silberfluorid^[148]

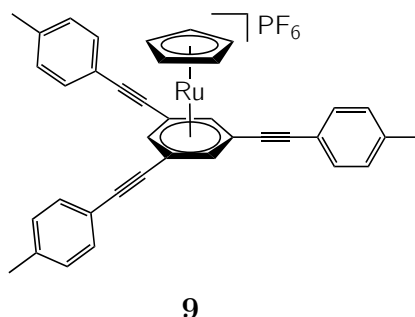
Komplex **6** (210 mg, 0.225 mmol) wurde in 4 mL Methanol und 1.5 mL Tetrahydrofuran gelöst. Silberfluorid (152 mg, 1.19 mmol) wurde hinzugegeben und die Lösung für 60 min gerührt. Nach der Zugabe von 1M Salzsäure (10 mL) wurde die entstandene Suspension filtriert, das Lösungsmittel aus dem Filtrat entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂; MeCN/H₂O/ges. KNO₃(aq), 85/14/1, *v/v/v*) gereinigt.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 6.96 (s, 3 H, H-2), 5.78 (s, 5 H, H-1), 4.13 (s, 3 H, H-5).

ESI-HRMS: m/z = ber. für [M – PF₆]⁺: 316.9904; gef.: 316.9904.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 846 (PF₆⁻).

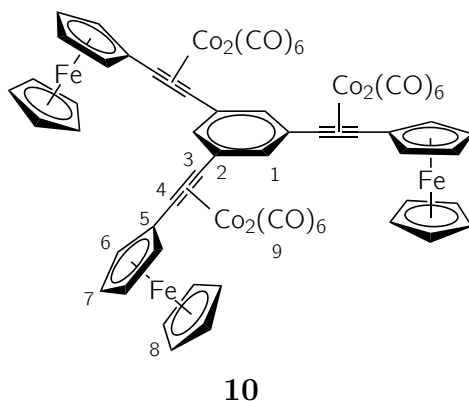
8.7 Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,3,5-tris-(4-methyl-1-ethindyl-benzol)benzol)ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (**9**)



Iodtoluol (86.7 mg, 0.398 mmol), Kuper(I)-iodid (8.3 mg, 0.044 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (14.0 mg, 0.020 mmol) wurden in 2 mL Tetrahydrofuran suspendiert und dann nacheinander mit DBU (0.35 mL, 2.3 mmol), **4** (78.0 mg, 0.115 mmol) und 2.8 μL Wasser versetzt. Die Lösung wurde unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 18 h gerührt und das Lösungsmittelvolumen im Anschluss reduziert. Die Zugabe von Wasser führte zu einem braunen Niederschlag, der durch Filtration abgetrennt und getrocknet wurde. Die massenspektrometrische Analyse ergab, dass dieser auch das gewünschte Produkt **9** enthielt. Es konnte jedoch nicht isoliert werden.

FAB-MS: $m/z = \text{ber. für } [\text{M} - \text{PF}_6]^+$: 587.13; gef.: 587.1.

8.8 Darstellung von 1,3,5-Tris[(dicobalthexacarbonyl)(ethindylferrocenyl)]benzol (**10**)



Zu einer Suspension aus 1,3,5-Tris(ethindylferrocenyl)benzol (78.0 mg, 0.111 mmol) in Toluol (26 mL) wurde Dicobaltoctacarbonyl (288 mg, 0.842 mmol) zugegeben und für 18 h gerührt. Die Farbe der Suspension veränderte sich dabei von orange zu schwarz. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und anschließend überschüssiges $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Hilfe einer Sublimation abgetrennt. Der verbliebene Rückstand wurde in Chloroform gelöst, mit Methanol überschichtet und gekühlt. Das Produkt fiel in Form rot-schwarzer Kristalle aus (83 mg, 0.052 mmol, 47 %), welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Toluol- d_8): δ [ppm] = 8.01 (s, 3 H, H-1), 4.51 (pt, 6 H, H-6 oder H-7), 4.12 (pt, 6 H, H-6 oder H-7) 3.99 (s, 15 H, H-8. Weiteres Signal: 6.07 ppm (CHCl_3 , im Kristall eingeschlossen)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Toluol- d_8): δ [ppm] = 199.7 (C-9), 141.2 (C-2, 129.5 (C-1), 95.6 (C-3 oder C-4), 94.1 (C-3 oder C-4), 85.8 (C-5), 71.1 (C-6 oder C-7), 70.1 (C-8), 69.7 (C-6 oder C-7).

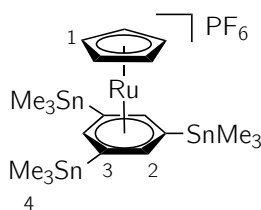
Weiteres Signal: 77.7 ppm (CHCl_3 , im Kristall eingeschlossen)

MALDI-MS: m/z = ber. für $[\text{M} - 3 \text{Co}_2(\text{CO})_6]^+$: 702.040; gef.: 702.024.

CHN [%]: ber. für $[\text{M} + 1.5 \text{CHCl}_3]$: C 42.47, H 1.83; gef.: C 42.75, H 1.85.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2924 (m), 2851 (w), 2088 (s), 2051 (s), 2018 (s), 2005 (s), 1849 (m), 1381 (w), 1243 (w), 1105 (w), 1025 (w), 1002 (w), 820 (m), 715 (w), 680 (w), 593 (w), 554 (w), 514 (m), 495 (m), 417 (w).

8.9 Darstellung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-tris(trimethylstannyl)benzol})\text{ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (12)}$



12

1,3,5-Tris(trimethylstannyl)benzol (922 mg, 1.63 mmol) und (Trisacetonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (650 mg, 1.50 mmol) wurden in 9 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter

vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Aceton gelöst. Das Produkt wurde in der Kälte in Form hellgelber Nadeln mit Petrolether 60/70 gefällt (625 mg, 0.712 mmol, 47 %).

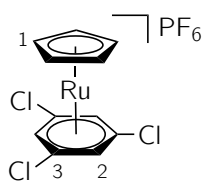
^1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 6.04 (s, 3 H, H-2), 5.45 (s, 5 H, H-1), 0.41 (s, 27 H, H-4).

^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 97.6 (C-3), 96.6 (C-2), 79.7 (C-1), -8.5 (C-4).

ESI-HR-MS: m/z = ber. für $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$: 734.8842; gef.: 732.8836.

CHN [%]: ber.: C 27.37, H 4.02; gef.: C 27.88, H 4.04.

8.10 Darstellung von $(\eta^6\text{-1,3,5-Trichlorbenzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium(II)-hexafluoridophosphat}$ (**14**)



14

1,3,5-Trichlorbenzol (500 mg, 2.75 mmol) und (Trisacetonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (509 mg, 1.17 mmol) wurden in 24 mL 1,2-Dichlor-ethan gelöst und für 17 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Petrolether 60/70 extrahiert. Der verbliebene Feststoff wurde dann säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 , Aceton). Das Eluat wurde unter vermindertem Druck eingengt und mit Petrolether 60/70 in Form farbloser Nadeln gefällt (181 mg, 0.367 mmol, 31 %).

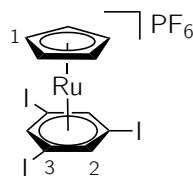
^1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 7.40 (s, 3 H, H-2), 5.87 (s, 5 H, H-1).

^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 105.0 (C-3), 89.2 (C-2), 87.3 (C-1).

ESI-HR-MS: m/z = ber. für $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$: 348.8735; gef.: 348.8715.

CHN [%]: ber.: C 26.82, H 1.64; gef.: C 27.10, H 1.88.

8.11 Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,3,5-triiodbenzol)ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (**15**)

**15**

1,3,5-Triiodbenzol (869 mg, 1.91 mmol) und (Trisacetonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (713 mg, 1.64 mmol) wurden in 60 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Petrolether 60/70 extrahiert. Der verbliebene Feststoff wurde dann in Aceton aufgenommen, filtriert und das Filtrat säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 , Aceton). Das Eluat wurde unter vermindertem Druck eingengt und vorsichtig mit Petrolether 60/70 gefällt. Der dabei entstandene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und das Filtrat erneut mit Petrolether 60/70 versetzt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt bis das Produkt **15** (141 mg, 0.184 mmol, $\leq 11\%$) die geforderte Reinheit hatte.

^1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 7.37 (s, 3 H, H-2), 5.67 (s, 5 H, H-1).

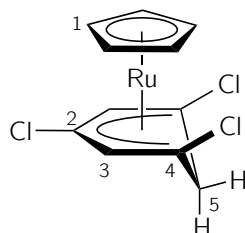
^{13}C -NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 102.1 (C-2), 87.7 (C-1), 54.8 (C-3).

ESI-HR-MS: m/z = ber. für $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$: 622.6804; gef.: 622.6791.

CHN [%]: ber.: C 19.00, H 1.52; gef.: C 19.61, H 1.61.

Die berechneten Werte beinhalten einen Anteil von 0.4 Molekülen Diethylether pro **15**. Dieser Anteil ergibt sich aus dem NMR-Spektrum des (nach langer Trocknungsdauer im Vakuum) durch Verbrennungsanalyse analysierten kristallinen Materials.

8.12 Darstellung von (η^5 -1,3,5-Trichlorcyclohexadienyl)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(II) (**16**)

**16**

Komplex **14** (222 mg, 0.451 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (8 mL) suspendiert und dann portionsweise, über insgesamt 20 min, Natriumborhydrid (68 mg, 1.8 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde zügig klar und wurde für insgesamt 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (4 mL) gequencht und für weitere 45 min gerührt bis die Gasentwicklung beendet war. Die Lösung wurde dreimal mit Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen getrocknet. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Petrolether/Ethylacetat, 1/1, *v/v*) und das Produkt als hellgelber Feststoff erhalten (114 mg, 0.327 mmol, 73 %).

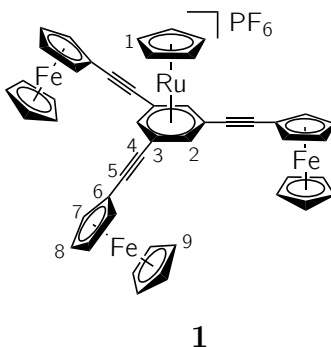
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.35 (pd, 2 H, $^4J(\text{H,H}) = 0.85\text{ Hz}$, H-3), 4.96 (s, 5 H, H-1), 3.58–3.37 (m, 2 H, H-5).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 127.3 (C-2), 83.2 (C-1), 79.2 (C-3), 54.9 (C-4), 51.3 (C-5).

EI-MS: m/z = 348.9 [M⁺], 312.9 [M⁺ - Cl], 167.0 [RuCp⁺].

CHN [%]: ber.: C 39.52, H 3.59; gef.: C 39.40, H 2.91.

8.13 Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)[1,3,5-(tris-(ethindylferrocenyl)- η^6 -benzol]ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (**1**)



Es werden im Folgenden nur die Synthesen detailliert beschrieben bei denen eine Produktbildung festgestellt werden konnte. Die Syntheseprotokolle aller anderen versuchten Synthesen von **1** sind den im Text angegebenen Literaturstellen zu entnehmen.

8.13.1 Aus $[\text{RuCp}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{SnMe}_3)_3)]\text{PF}_6$ (**12**) mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (15 mg, 0.013 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (3 mL) gelöst und dann nacheinander mit **12** (99 mg, 0.113 mmol) und Iodethinylferrocen (120 mg, 0.356 mmol) versetzt. Anschließend wurde die Lösung für 25 h auf 70 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und auf Alox aufgezogen. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung (Al_2O_3 , DE/MeCN, 10/1 $\rightarrow$ 7/1 $\rightarrow$ 4/1 $\rightarrow$ MeCN, *v/v*). Mit Acetonitril eluierte das Produkt **1** als rotbraune Bande, die Ausbeute konnte aber aufgrund der geringen Menge nicht exakt bestimmt werden. Sie liegt allerdings unter 10 %.

8.13.2 Aus $[\text{RuCp}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{SnMe}_3)_3)]\text{PF}_6$ (**12**) mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, mikrowellenunterstützt

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem Mikrowelleneinsatz wurden Iodethinylferrocen (173 mg, 0.515 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (22 mg, 0.02 mmol) und **12** (151 mg, 0.173 mmol) in Tetrahydrofuran (8 mL) gelöst und dann in der Mikrowelle bei einer Leistung von 100 W unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Nach der jeweiligen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel entfernt der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, auf Alox präadsorbiert und dann säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 , DE/MeCN, 7/1 $\rightarrow$ 4/1 $\rightarrow$ 2/1, *v/v*). Das Produkt konnte in beiden Versuchen nicht von allen Verunreinigungen abgetrennt werden, so dass die Ausbeuten nicht zu bestimmen sind.

Tabelle 20: Reaktionszeiten zu AAV 8.13.2.

Ansatz	Reaktionszeit[h]	Ausbeute
2	1	< 14 %
3	2	< 15 %
1	16	< 5 %

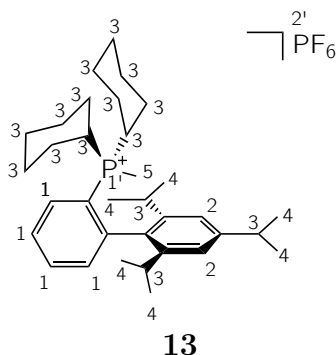
8.13.3 Aus $[\text{RuCp}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{SnMe}_3)_3)]\text{PF}_6$ (**12**) mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{AsPh}_3$

12 (27 mg, 0.031 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2 mg, 0.002 mmol), AsPh_3 (19 mg, 0.062 mmol) und Iodethinylferrocen (55 mg, 0.164 mmol) wurden in Tetrahydrofuran (4 mL) gelöst und für 21 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in Aceton gelöst, auf Alox präadsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 , DE/MeCN, 9/1 $\rightarrow$ 8/1 $\rightarrow$ MeCN, *v/v*). Nachdem überschüssiges Iodethinylferrocen eluiert war, wurde das Laufmittel auf Acetonitril umgestellt und mehrere farbige Banden eluiert. Darin befand sich auch das gewünschte Produkt **1**, allerdings konnte dieses nicht rein isoliert werden.

8.13.4 Aus $[\text{RuCp}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{SnMe}_3)_3)]\text{PF}_6$ (**12**) mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{XPhos}$

12 (546 mg, 0.622 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (193 mg, 2.10 mmol), Iodethinylferrocen (704 mg, 0.167 mmol) und XPhos (92 mg, 0.193 mmol) wurden in Tetrahydrofuran (30 mL) gelöst und für 43 h auf 75 °C erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Diethylether extrahiert, in Aceton aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde mit Diethylether versetzt, wobei ein brauner Feststoff ausflockte und dann erneut filtriert. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei ergab sich, dass das gewünschte Produkt **1** entstanden war, allerdings noch stark verunreinigt vorlag. Da mehrere Reinigungsversuche erfolglos blieben wurden alle entstandenen Fraktionen der Reaktionsprodukte vereinigt, auf Alox präadsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 , DE/MeCN, 7/1 $\rightarrow$ 4/1, *v/v*). Der Rückstand der Fraktion die (noch verunreinigtes Produkt) enthielt wurde in Aceton gelöst, mit Wasser versetzt und im Kühlschrank gelagert. Dabei fiel ein roter Feststoff aus, dieser wurde erneut säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 , DCM/MeOH, 50/1, *v/v*). Die Fraktionen, die neben dem Produkt auch noch das später als XPhosMe **13** identifizierte Nebenprodukt enthielten, wurden getrocknet, in Aceton gelöst und mit Diethylether überschichtet. Dabei kristallisierte **13** in Form hellroter Nadeln, die geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse waren, aus.

8.13.4.1 Charakterisierung von 13



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 8.22 (ddd, 1 H, H-1), 7.92 (dtd, 1 H, H-1), 7.82 (dtd, 1 H, H-1), 7.63 (ddd, 1 H, H-1), 7.26 (s, 2 H, H-2), 3.05–2.75 (m, 4 H, H-3), 2.42 (p, 2 H, H-3), 1.97–1.80 (m, 2 H, H-3), 1.77–1.67 (m, 4 H, H-3), 1.60–1.40 (m, 9 H, H-3), 1.31 (dd, 18 H, H-4), 0.99 (d, 7 H, H-5).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 33.0 (s, P-1'), -144.3 (qt, P-2')).

ESI-HR-MS: m/z = ber. für $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$: 491.3807; gef.: 491.3812.

8.13.5 Aus $[\text{RuCp}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3)]\text{PF}_6$ (14) mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{XPhos}$

14 (30 mg, 0.061 mmol), Tri-*n*-butylstannylethindiylderrocen (100 mg, 0.20 mmol), CsF (21 mg, 0.14 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3 mg, 0.02 mmol) und XPhos (8 mg, 0.017 mmol) wurden in 1,2-Dimethoxyethan (1.5 mL) gelöst und auf 80 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wurde die Lösung bis zur Trockene eingedunstet, der entstandene Feststoff in Dichlormethan gelöst und auf Alox präadsorbiert. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung (Al_2O_3 , DE/MeCN, 7/1 $\rightarrow$ 5/1 $\rightarrow$ 2/1 $\rightarrow$ MeCN $\rightarrow$ MeCN/ H_2O 7/1, v/v). Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde in Ethanol gelöst, mit NH_4PF_6 -Lösung (in Ethanol) versetzt und das Lösungsmittel dann wieder entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit Wasser extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die dabei erhaltenen 6 mg waren allerdings immer noch leicht verunreinigt, so dass die Ausbeute nur als $\leq 9\%$ angegeben werden kann.

8.13.6 Aus $[\text{RuCp}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3)]\text{PF}_6$ (14) mit $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{DIBAL-H}/\text{PPh}_3$

14 (77 mg, 0.16 mmol), Tri-*n*-butylstannylethindiylderrocen (340 mg, 0.68 mmol), Triphenylphosphin (34 mg, 0.13 mmol) und $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (10 mg, 0.039 mmol) wurden in 1,2-Dimethoxyethan (1.5 mL) gelöst. Zu der klaren, orangen Lösung wurde dann Diisobutylaluminiumhydrid (1.1 M, 0.04 mL, 0.05 mmol) zugegeben, die Lösung zeigte daraufhin eine

sehr kurze Trübung, bevor sie schlagartig wieder klar wurde. Es wurde 46 h auf 80 °C erhitzt und dann das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in Aceton gelöst, mit Diethylether versetzt und der entstandene Feststoff filtriert. Dieser wurde mit Acetonitril/Wasser 1/1 extrahiert, anschließend in Aceton gelöst, an Aluminiumoxid präadsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Al₂O₃, DE/MeCN, 7/1 → 4/1 → 2/1 → MeCN, *v/v*). Bereits mit einem Laufmittelgemisch von DE/MeCN 4/1 eluierte das Produkt, allerdings konnte dieses auch nach weiteren Reinigungsschritten (wie einer weiteren Säulenchromatographie (Al₂O₃, DE/DCM, 1/1 → DCM → DE/MeCN 4/1, *v/v*) nicht rein isoliert werden. Aus den erhaltenen 16 mg verunreinigtem Produkt ergibt sich ein Ausbeute von unter 10 %.

8.13.7 Aus [RuCp(C₆H₃l₃)]PF₆ (**15**) mit Pd₂(dba)₃/AsPh₃

15 (39 mg, 0.051 mmol), AsPh₃ (16 mg, 0.052 mmol) und Pd₂(dba)₃ (8 mg, 0.009 mmol) wurden in DMF (2 mL) gelöst und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Tri-*n*-butylstannylenlethindylferrocen (110 mg, 0.22 mmol), gelöst in 1 mL DMF wurde zugetropft und die entstandene dunkelrote Lösung 23 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in Aceton aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde an Aluminiumoxid präadsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Al₂O₃, DE → DE/MeCN, 9/1 → 8/1 → 4/1, *v/v*). Bereits mit einem Laufmittelgemisch von DE/MeCN 9/1 eluierte das Produkt. Allerdings war eine weitere Säulenchromatographie (Al₂O₃, DCM/ MeOH, 100/1, *v/v*) nötig um **1** rein zu erhalten. Aus den erhaltenen 12 mg (0.012 mmol, 23 %) konnten durch Gasphasendiffusion (Aceton/Diethylether) Einkristalle gezüchtet werden, deren Qualität ausreichend für eine Röntgenstrukturanalyse waren.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 6.87 (s, 3 H, H-2), 5.71 (s, 5 H, H-1), 4.63 (pt, 6 H, ³*J*(H,H) = 1.87 Hz, H-7 oder H-8), 4.45 (pt, 6 H, ³*J*(H,H) = 1.87 Hz, H-7 oder H-8), 4.33 (s, 15 H, H-9).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 6.55 (s, 3 H, H-2), 5.43 (s, 5 H, H-1), 4.60 (pt, 6 H, ³*J*(H,H) = 1.83 Hz, H-7 oder H-8), 4.41 (pt, 6 H, ³*J*(H,H) = 1.83 Hz, H-7 oder H-8), 4.29 (s, 15 H, H-9).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 94.7 (C-quart), 89.1 (C-2), 88.4 (C-quart), 85.6 (C-1), 80.1 (C-quart), 73.1 (C-7 oder C-8), 71.3 (C-9), 71.2 (C-7 oder C-8).

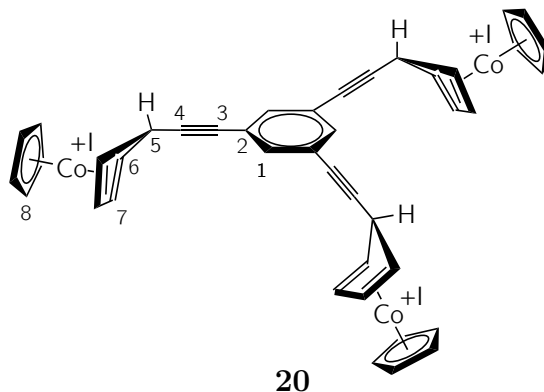
Aufgrund der zu schlechten Löslichkeit von **1** konnte das Signal eines quartären Kohlenstoffatoms nicht detektiert werden.

ESI-HR-MS: *m/z* = ber. für [M – PF₆]⁺: 868.9831; gef.: 868.9839.

CHN [%]: ber.: C 55.71, H 3.48; gef.: C 56.15, H 4.10.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3085 (w), 2958 (w), 2924 (w), 2853 (w), 2218 (s), 1705 (w), 1529 (s), 1451 (w), 1414 (w), 1355 (w), 1128 (w), 1105 (w), 1060 (w), 1039 (w), 1025 (w), 1001 (w), 959 (w), 839 (s), 557 (m), 480 (m).

8.14 Darstellung von 1,3,5-Tris[(η^5 -2,4-cyclopentadien-1-yl)(η^4 -2,4-cyclopentadien-1-ethindyl)cobalt(I)]benzol (**20**)



1,3,5-Triethynylbenzol (511 mg, 3.40 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (43 mL) gelöst und auf -80°C abgekühlt. Anschließend wurde *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 6.5 mL, 10 mmol) zugetropft und die Reaktionslösung über 1.5 h auf -20°C erwärmt. Nun wurde Bis(η^5 -2,4-cyclopentadien-1-yl)cobalt(III)-iodid (4.31 g, 13.7 mmol) über einen Zeitraum von 1 h in insgesamt drei Portionen zugegeben. Die grau-bläuliche Suspension verfärbte sich nach kurzer Zeit rot. Es wurde für 1.5 h gerührt und danach für 17.5 h auf Raumtemperatur. Die rote Lösung wurde mit 30 mL entgastem Wasser versetzt und 1 min gerührt. Die weiteren Schritte mussten nun nicht mehr unter Schlenkbedingungen durchgeführt werden. Die Lösung wurde extrahiert und die organische Phase abgetrennt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 ; PE/Toluol, 9/1 $\rightarrow$ Toluol, *v/v*). Zunächst eluierte das Nebenprodukt der Reaktion, (η^5 -Cyclopentadienyl)-(η^4 -2,4-cyclopentadien-1-butyl)cobalt(I) **21**, nach dem Wechsel des Laufmittels zu reinem Toluol eluierte dann das Produkt **20** als breite rote Bande (2.05 g, 2.87 mmol, 84 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Toluol- d_8): δ [ppm] = 7.20 (s, 3 H, H-1), 5.02 (pt, 6 H, $^3J(\text{H,H}) = 2.09\text{ Hz}$, H-7), 4.44 (s, 15 H, H-8), 3.48 (pt, 3 H, $^3J(\text{H,H}) = 2.42\text{ Hz}$, H-5), 2.59 (pq, 6 H, $^3J(\text{H,H}) = 1.75\text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 2.42\text{ Hz}$, H-6).

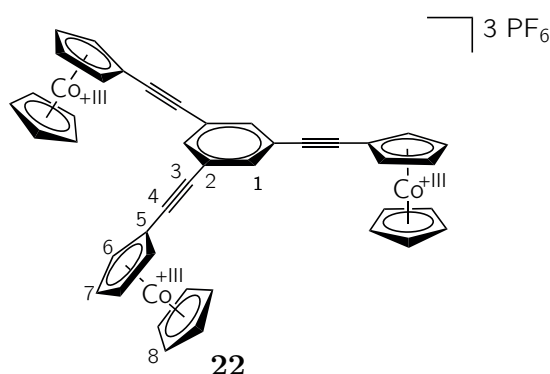
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 133.5 (C-1), 125.1 (C-2), 92.6 (C-3 oder C-4), 80.1 (C-8), 75.5 (C-7), 75.3 (C-3 oder C-4), 42.4 (C-6), 41.5 (C-5).

MALDI-MS: $m/z(\%) = \text{ber. für } [\text{M}]^+ : 714.058 (100), 715.061 (45.4), 716.065 (10.1); \text{gef.: } 712.990 (100), 713.980 (58.1), 715.043 (31.4).$

CHN [%]: ber.: C 70.60, H 4.66; gef.: C 70.36, H 4.73.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3085 (m), 3052 (m), 2955 (m), 2918 (m), 2855 (w), 2207 (m), 1783 (w), 1708(w), 1630 (w), 1579 (s), 1412 (m), 1385 (w), 1369 (w), 1348 (w), 1329 (w), 1282 (s), 1182 (m), 1108 (m), 1067 (m), 1048 (m), 1008 (m), 997 (m), 947 (w), 875 (m), 804 (s), 682 (m), 618 (w), 566 (w), 497 (m), 445 (w).

8.15 Darstellung von [1,3,5-Tris[(η^5 -2,4-cyclopentadien-1-yl)(η^5 -2,4-cyclopentadienyl-1-ethindiy)l)cobalt(III)]benzol] 3(PF₆) (**22**)



Die entsprechende Co(I)-Verbindung **20** (204 mg, 0.286 mmol) und Triphenylcarbeniumhexafluoridophosphat (452 mg, 1.16 mmol) wurden in Dichlormethan (40 mL) gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst rote Lösung färbte sich dabei dunkel und ein Feststoff fiel aus. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss entfernt, der Rückstand in Aceton/Acetonitril gelöst, mit Ethylacetat versetzt und bei -18 °C gekühlt. Bei dem dabei ausgefallenen gelben Feststoff handelte es sich um das gewünschte Produkt (246 mg, 0.215 mmol, 75 %).

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 7.99 (s, 3 H, H-1), 6.24 (pt, 6 H, ³*J*(H,H) = 2.06 Hz, H-6 oder H-7), 6.03 (pt, 6 H, ³*J*(H,H) = 2.06 Hz, H-6 oder H-7), 6.00 (s, 15 H, H-8).

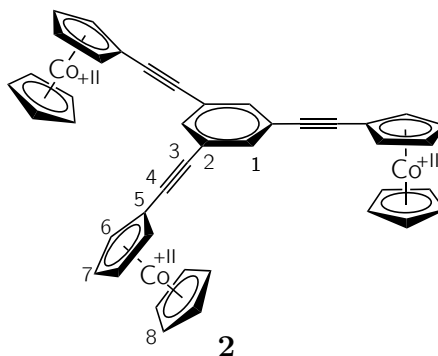
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 136.1 (C-1), 123.2 (C-2), 91.6 (C-3 oder C-4), 86.9 (C-8), 86.6 (C-6 oder C-7), 85.7 (C-6 oder C-7), 84.9 (C-3 oder C-4), 82.3 (C-5).

MALDI-MS: *m/z*(%) = ber. für [M - 3 PF₆]⁺: 711.034 (100), 712.038 (45.4), 713.041 (10.1); gef.: 710.918 (100), 711.881 (53.8), 712.926 (14.1). Außerdem gef.: 855.873 ([M - 2 PF₆]⁺), ber.: 855.985), 1000.819 (M - 1 PF₆]⁺, ber.: 1000.963).

CHN [%]: ber.: C 45.27, H 3.30; gef.: C 45.32, H 2.97.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3124 (m), 2228 (m), 1583 (m), 1475 (m), 1419 (m), 1398 (m), 1035 (w), 1011(w), 977 (w), 835 (s), 740 (w), 681 (w), 557 (m), 512 (w), 462 (m), 438 (w).

8.16 Darstellung von 1,3,5-Tris[(η^5 -2,4-cyclopentadien-1-yl)(η^5 -2,4-cyclopentadienyl-1-ethindyl)cobalt(II)]benzol (**2**)



22 (55 mg, 0.048 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (7 mL) suspendiert. Nun wurde eine Lösung von Decamethylcobaltocen (54 mg, 0.16 mmol) in THF (6 mL) zugetropft, der Tropftrichter im Anschluss mit weiteren 4 mL THF gespült und die grün-schwarze Lösung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand bei 70 °C mit Methylcyclohexan extrahiert. Die blaue Lösung wurde heiß filtriert und der zurückbleibende Feststoff, nun mit Toluol bei Raumtemperatur extrahiert und ebenfalls filtriert. Beiden Filtraten wurde anschließend das Lösungsmittel entzogen und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Beide enthielten, neben einigen diamagnetischen Verunreinigungen, (mit hoher Wahrscheinlichkeit) das gewünschte Produkt (insgesamt 11 mg, ≤ 0.015 mmol, ≤ 31 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 293 K, THF-d_8): δ [ppm] = 6.23 (br s, H-1), -36.22 (br s, H-6 oder H-7), -51.15 (br s, H-8 und H-6 oder H-7).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 233 K, THF-d_8): δ [ppm] = 17.31 (br s, H-1), -58.49 (br s, H-6 oder H-7), -66.72 (br s, H-8), -67.62 (br s, H-6 oder H-7).

Literatur

- [1] Homepage der Bundesnetzagentur - Telekommunikation, **2013**, http://www.bundesnetzagentur.de/cln_1421/DE/Sachgebiete/Telekommunikation/Verbraucher/Breitband/Breitband-node.html (besucht am 21.01.2015).
- [2] EU-Bericht, http://digital-agenda-data.eu/datasets/digital_agenda_scoreboard_key_indicators/visualizations.
- [3] NEC and Corning Achieve Record-breaking Results in Optical Transmission Capacity, **2013**, http://www.corning.com/opticalfiber/news_and_events/news_releases/2013/2013011501.aspx (besucht am 22.01.2015).
- [4] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules & polymers*, Wiley-Interscience, **1991**.
- [5] K. Clays, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **2003**, *12*, 475–494.
- [6] H. Weber, *Lehrbuch der Experimentalphysik - Optik (Bd.3)*, 9. Aufl., (Hrsg.: H. Niedrig), **1993**, Kap. 8, S. 911–981.
- [7] T. Maiman, *Nature* **1960**, *187*, 493–494.
- [8] R. Collins, D. Nelson, A. Schawlow, W. Bond, C. Garrett, W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.* **1960**, *5*, 303–305.
- [9] N. Long, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37–56.
- [10] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, Inc., San Diego, **1992**.
- [11] O. Maury, H. Le Bozec, *Molecular Materials*, (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton), John Wiley & Sons Ltd, **2010**, S. 1–59.
- [12] B. Levine, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *37*, 516–520.
- [13] H. Katz, K. Singer, J. Sohn, C. Dirk, L. King, H. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6561–6563.
- [14] J. Wolff, D. Längle, D. Hillenbrand, R. Wortmann, R. Matschiner, C. Glania, P. Krämer, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 138–143.
- [15] J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 77–105.
- [16] J. J. Wolff, R. Wortmann, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 32, Academic Press, **1999**, S. 121–218.
- [17] J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1436–1439.
- [18] J. Oudar, D. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664–2668.

- [19] O. Noordmann, N. van Hulst, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 145–150.
- [20] C. Lambert, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 512–521.
- [21] J. Oudar, D. Chemla, *Opt. Commun.* **1975**, *13*, 164–168.
- [22] S. R. Marder, D. N. Beratan, L. T. Cheng, *Science* **1991**, *252*, 103–106.
- [23] G. Cross, *Principles and Applications of Nonlinear Optical Materials*, (Hrsg.: R. Munn, C. Ironside), Chapman & Hall, **1993**, S. 195.
- [24] J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 1217–1254.
- [25] E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, C. Dehu, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3547–3555.
- [26] J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 99–111.
- [27] M. Malaun, Z. R. Reeves, R. L. Paul, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, *Chem. Commun.* **2001**, 49–50.
- [28] N. Matsuzawa, D. Dixon, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *44*, 497–515.
- [29] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195–242.
- [30] B. Babgi, L. Rigamonti, M. P. Cifuentes, T. C. Corkery, M. D. Randles, T. Schwich, S. Petrie, R. Stranger, A. Teshome, I. Asselberghs, K. Clays, M. Samoc, M. G. Humphrey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10293–10307.
- [31] H. S. Nalwa, T. Watanabe, S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, **1997**, S. 89–350.
- [32] S. Risser, D. Beratan, S. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7719–7728.
- [33] G. Bourhill, J. Bredas, L.-T. Cheng, S. R. Marder, F. Meyers, J. W. Perry, B. G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2619–2620.
- [34] S. Marder, C. Gorman, F. Meyers, J. Perry, G. Bourhill, J. L. Brédas, B. M. Pierce, *Science* **1994**, *265*, 632–635.
- [35] P. Zuliani, M. Del Zoppo, C. Castiglioni, G. Zerbi, S. R. Marder, J. W. Perry, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9935.
- [36] D. Bale, B. Eichinger, W. Liang, X. Li, L. R. Dalton, B. H. Robinson, P. J. Reid, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 3505–3513.
- [37] M. Stähelin, D. M. Burland, J. E. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 245–250.
- [38] J. Reif, J. Zink, C. Schneider, J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 2878–2881.
- [39] S. Vandendriessche, V. K. Valev, T. Verbiest, *Appl. Opt.* **2012**, *51*, 209–13.
- [40] S.-i. Ohkoshi, J. Shimura, K. Ikeda, K. Hashimoto, *J. Opt. Soc. Am. B* **2005**, *22*, 196.
- [41] R. Pan, H. Wei, Y. Shen, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 1229–1234.

- [42] A. Kirilyuk, T. Rasing, *J. Opt. Soc. Am. B* **2005**, *22*, 148–167.
- [43] Y. Tsunobuchi, W. Kosaka, T. Nuida, S.-i. Ohkoshi, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2051–2053.
- [44] D. Fröhlich, S. Leute, V. V. Pavlov, P. RV, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 3239–3242.
- [45] K. Ikeda, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 371–375.
- [46] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 3798–3813.
- [47] B. F. Levine, C. G. Bethea, *Appl. Phys. Lett.* **1974**, *24*, 445–447.
- [48] K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2980–2983.
- [49] G. Olbrechts, R. Strobbe, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 2233–2241.
- [50] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, *65*, 2190–2194.
- [51] E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 675–683.
- [52] S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6927–6934.
- [53] T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. W. D. Reinhoudt, A. Persoonst, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9320–9323.
- [54] M. A. Pauley, H.-W. Guan, C. H. Wang, A. K.-Y. Jen, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7821–7829.
- [55] J. Kerr, *Rept. Brit. Assoc. Adv. Sci.* **1876**, *5*, 85.
- [56] P. Franken, A. Hill, C. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118–120.
- [57] B. Davydov, L. Derkacheva, V. Dunina, M. Zhabotinskii, V. Zolin, L. Kreneva, M. Samokhina, *JETP Lett.* **1970**, *12*, 16–18.
- [58] M. L. H. Green, S. R. Marder, M. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature* **1987**, *330*, 360–362.
- [59] J. C. Calabrese, L.-t. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7227–7232.
- [60] V. Alain, M. Blanchard-Desce, C. Chen, S. Marder, A. Fort, M. Barzoukas, *Synth. Met.* **1996**, *81*, 133–136.
- [61] L. Cheng, W. Tam, S. Stevenson, G. Meredith, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10631–10643.
- [62] B. J. Coe, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2464–2471.
- [63] C. E. Powell, M. P. Cifuentes, A. M. McDonagh, S. K. Hurst, N. T. Lucas, C. D. Delfs, R. Stranger, M. G. Humphrey, S. Houbrechts, I. Asselberghs, A. Persoons, D. Hockless, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 9–18.
- [64] R. H. Naulty, A. M. McDonagh, I. R. Whittall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, S. Houbrechts, J. Maes, A. Persoons, G. A. Heath, D. C. R. Hockless, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 137–146.

- [65] D. Roberto, R. Ugo, F. Tessore, E. Lucenti, S. Quici, S. Vezza, S. Bruni, I. Ledoux-Rak, J. Zyss, *Organometallics* **2002**, *21*, 161–170.
- [66] M. Lesley, A. Woodward, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. Cazenobe, I. Ledoux, J. Zyss, A. Thornton, D. W. Bruce, A. K. Kakkar, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1355–1365.
- [67] D. Roberto, R. Ugo, S. Bruni, E. Cariati, F. Cariati, P. Fantucci, I. Invernizzi, S. Quici, I. Ledoux, J. Zyss, *Organometallics* **2000**, *19*, 1775–1788.
- [68] D. W. Bruce, A. Thornton, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *231*, 253–256.
- [69] P. G. Lacroix, S. Di Bella, I. Ledoux, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 541–545.
- [70] S. LeCours, H. Guan, S. G. DiMagno, C. H. Wang, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1497–1503.
- [71] E. Cariati, M. Pizzotti, D. Roberto, F. Tessore, R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1210–1233.
- [72] K. Sénéchal, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4560–4561.
- [73] S. Dabek, M. H. Prosenc, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2216–2226.
- [74] T. Meyer-Friedrichsen, Dissertation, Universität Hamburg, **1999**.
- [75] T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, M. H. Prosenc, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 936–946.
- [76] H. Wong, Dissertation, Universität Hamburg, **1998**.
- [77] S. Dabek, Dissertation, Universität Hamburg, **2001**.
- [78] S. Steffens, Dissertation, Universität Hamburg, **2005**.
- [79] U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, A. Persoons, T. Schuld, H. Wong, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7863–7866.
- [80] U. Behrens, T. Meyer-Friedrichsen, J. Heck, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2003**, *629*, 1421–1430.
- [81] S. Steffens, M. H. Prosenc, J. Heck, I. Asselberghs, K. Clays, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1999–2006.
- [82] J. Zyss, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6583.
- [83] M. F. Ryan, J. R. Eyler, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8611–8619.
- [84] N. A. Volkenau, L. S. Shulpina, I. N. Bolesova, A. N. Kitaigorodskii, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *261*, 313–321.
- [85] A. S. Abd-El-Aziz, S. Bernardin, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 219–267, <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854599001824>.
- [86] I. Robertson, T. Stephenson, D. Tocher, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 171–177.

- [87] M. Semmelhack, A. Chlenov, *Transition Metal Arene π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysis*, (Hrsg.: E. Kündig), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2004**, S. 43–69.
- [88] A. J. Pearson, J. Park, S. H. Yang, Y.-h. Chuang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1363–1364.
- [89] Y. Wang, C. Latouche, A. Rapakousiou, C. Lopez, I. Ledoux-Rak, J. Ruiz, J.-Y. Saillard, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8076–8088.
- [90] H. W. Cheung, C. M. So, K. H. Pun, Z. Zhou, C. P. Lau, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 411–425, <http://doi.wiley.com/10.1002/adsc.201000567>.
- [91] R. A. Zelonka, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 383–389.
- [92] G. Winkhaus, H. Singer, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 487–491.
- [93] R. A. Zelonka, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, C43–C46.
- [94] R. M. Moriarty, U. S. Gill, Y. Y. Ku, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 157–190.
- [95] A. Nesmeyanov, N. Vol'kenau, I. N. Bolesova, L. S. Shulpina, *J. Mater. Chem.* **1979**, *182*, C36–C38.
- [96] M. Crocker, M. Green, A. G. Orpen, D. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1141–1144.
- [97] T. P. Gill, K. R. Mann, *Organometallics* **1982**, *1*, 485–488.
- [98] B. M. Trost, C. M. Older, *Organometallics* **2002**, *21*, 2544–2546.
- [99] E. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 183–200.
- [100] E. P. Kündig, F. R. Monnier, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 901–904, <http://doi.wiley.com/10.1002/adsc.200404124>.
- [101] A. McNair, J. Schrenk, K. Mann, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2633–2640, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00185a018>.
- [102] J. L. Schrenk, A. M. McNair, F. B. McCormick, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3501–3504.
- [103] K. R. Mann, *An Investigation of the Photochemical Properties of Transition Metal Arene Complexes*, University of Minnesota Twin Cities, **1987**.
- [104] A. C. Gutierrez, T. F. Jamison, *J. Flow Chem.* **2011**, *1*, 24–27.
- [105] B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 6630–66, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16206300>.
- [106] B. Trost, F. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 714–715.
- [107] B. M. Trost, M. Machacek, M. J. Schnaderbeck, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1761–1764.
- [108] B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5025–36.
- [109] A. C. Gutierrez, T. F. Jamison, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6414–6417, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22085085>.

- [110] E. Rüba, R. Schmid, K. Kirchner, M. J. Calhorda, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 204–211.
- [111] S. Ding, L.-J. Song, L. W. Chung, X. Zhang, J. Sun, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13835–42.
- [112] M. Austeri, D. Rix, W. Zeghida, J. Lacour, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1394–1397, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21341722>.
- [113] B. Snider, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 426–432, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar50155a007>.
- [114] E. Kündig, *Transition Metal Arene π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysis*, (Hrsg.: E. Kündig), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2004**, S. 3–20.
- [115] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3047–3077, <http://scholar.google.com/scholar?hl=en%5C&btnG=Search%5C&q=in+title:Nucleophilic+Addition+to+Organotransition+Metal+Cations+containing+unsaturated+hydrocarbon+ligands%5C#1>.
- [116] M. Semmelhack, A. Chlenov, *Transition Metal Arene π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysis*, (Hrsg.: E. Kündig), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2004**, S. 21–42.
- [117] M. J. Zaworotko, K. C. Sturge, P. S. White, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 333–340.
- [118] F. Balssa, V. Gagliardini, F. Rose-Munch, E. Rose, *Organometallics* **1996**, *15*, 4373–4382.
- [119] A. Abd-El-Aziz, D. Armstrong, S. Bernardin, H. Hutton, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2073–2082.
- [120] A. Nesmeyanov, N. Vol'kenau, L. Isaeva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1967**, *176*, 106–109.
- [121] K. Bambridge, R. Roberts, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 125–132.
- [122] J.-F. Carpentier, Y. Castanet, J. Brocard, A. Mortreux, F. Rose-Munch, C. Susanne, E. Rose, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C22–C24.
- [123] A. Auffrant, D. Prim, F. Rose-Munch, E. Rose, S. Schouteeten, J. Vaissermann, *Organometallics* **2003**, *22*, 1898–1913.
- [124] F. Rose-Munch, A. Marti, D. Cetiner, J.-P. Tranchier, E. Rose, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1567–75.
- [125] J. Carpentier, F. Petit, A. Mortreux, V. Dufaud, J.-M. Basset, J. Thivolle-Cazat, *J. Mol. Catal.* **1993**, *81*, 1–15.
- [126] T. Aoki, Y. Ishii, Y. Mizobe, M. Hidai, *Chem. Lett.* **1991**, 615–618, <http://jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/cl/1991.615?from=Google>.
- [127] N. Jevnaker, T. Benneche, K. Undheim, *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 406–409.

- [128] J. Zhao, S. Jin, Y. Weng, Y. Chen, T. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 1308–1312.
- [129] J. Schulz, F. Uhlík, J. Speck, I. Císařová, H. Lang, P. Štěpnička, *Organometallics* **2014**, *33*, 5020–5032, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om500505n>.
- [130] S. Baljak, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2009**.
- [131] E. A. Ziemann, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2010**.
- [132] K. Schlögl, H. Soukup, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1181–1184.
- [133] H. K. Gupta, N. Reginato, F. O. Ogini, S. Brydges, M. J. McGlinchey, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1546–1554.
- [134] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, Fourth, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2007**, S. 927–933.
- [135] K. M. Nicholas, R. Pettit, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *37*, 3475–3478.
- [136] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627–630, <http://scholar.google.com/scholar?hl=en%5C&btnG=Search%5C&q=intitle:A+convenient+synthesis+of+ethynylarenes+an+diethynylarenes%5C#0>.
- [137] W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280–2286.
- [138] A. J. Kresge, J. B. Tobin, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 748–749.
- [139] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677–2689.
- [140] C. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr60307a002>.
- [141] M. Rahman, H.-y. Liu, K. Eriks, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1989**, *8*, 1–7.
- [142] K. Eriks, W. Giering, H. Liu, A. Prock, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1759–1763, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00308a033>.
- [143] J. Panek, A. Prock, K. Eriks, W. Giering, *Organometallics* **1990**, *9*, 2175–2176, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om00157a033>.
- [144] C. Rucker, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1009–1064.
- [145] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918–920.
- [146] A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8784–8786.
- [147] M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2192–2219, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.19961081805/full>.
- [148] I. V. Escamilla, *J. Mex. Chem. Soc.* **2011**, *55*, 133–136.
- [149] P. N. W. Baxter, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5011–22, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14562319>.

- [150] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 5. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-76866-1>.
- [151] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, **1995**.
- [152] F. Paul, J.-Y. Mevellec, C. Lapinte, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2002**, 1783.
- [153] X. Xuan, J. Wang, H. Wang, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4196–4201, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468605000940>.
- [154] F. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380–388.
- [155] T. Müller, D. Mingos, *Transit. Met. Chem.* **1995**, *20*, 533–539.
- [156] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *6*, 4467–4470.
- [157] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Aufl., Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden, **2003**, S. 594–610.
- [158] C. Eaborn, D. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 217–228.
- [159] T. Nishikawa, A. Ino, M. Isobe, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1449–1468, <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040402001806293>.
- [160] C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 732–757.
- [161] N. Tsuboya, R. Hamasaki, M. Ito, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 511–513.
- [162] A. Benniston, A. Harriman, P. Li, C. A. Sams, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2553–2564.
- [163] S. E. Denmark, R. Sweis, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Vol. 1, 2nd, (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 163–216.
- [164] S. E. Denmark, J. D. Baird, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4954–63.
- [165] W. Middleton, *Org. Synth.* **1990**, *7*, 528, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471264180.os064.32/full?os064.32-eo-c00001>.
- [166] Y. Nishihara, K. Ikegashira, K. Hirabayashi, J.-I. Ando, A. Mori, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1780–1787.
- [167] R. R. Tykwinski, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1604–1606, <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.200201617>.
- [168] Y. Nakao, H. Imanaka, A. Sahoo, A. Yada, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6952–6953.
- [169] M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzikwa, K. L. Hull, R. G. Brisbois, C. J. Markworth, P. A. Grieco, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3199–3202, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/o1026266n>.
- [170] H. W. Sternberg, H. Greenfield, R. Friedel, J. Wotiz, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1457–1458.

- [171] Y. Iwashita, F. Tamura, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1179–1183, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic50075a031>.
- [172] Y. Iwashita, A. Ishikawa, M. Kainosho, *Spectrochim. Acta* **1971**, *27A*, 271–277, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/058485397180034X>.
- [173] N. Duffy, J. McAdam, C. Nervi, D. Osella, M. Ravera, B. Robinson, J. Simpson, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *247*, 99–104.
- [174] D. Seyferth, A. Wehman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *1*, 5520–5522.
- [175] S. Kotha, E. Brahmachary, K. Lahiri, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 4741–4767.
- [176] C. Moreno, M.-L. Marcos, G. Domínguez, A. Arnanz, D. H. Farrar, R. Teeple, A. Lough, J. González-Velasco, S. Delgado, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *631*, 19–28.
- [177] L. Milone, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *22*, 135–139.
- [178] G. Bor, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2644–2648.
- [179] R. Dickson, P. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, 323–377.
- [180] X. You, S. Sun, Q. Meng, J. Wang, M. Wang, *Acta Chim. Sin.* **1990**, *48*, 784–789.
- [181] H. Fink, N. Long, A. Martin, G. Opromolla, A. White, D. Williams, P. Zanello, *Organometallics* **1997**, *16*, 2646–2650, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om9701027>.
- [182] J. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248–4253.
- [183] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, S1–S19.
- [184] H. Greenfield, H. Sternberg, R. Friedel, J. Wotiz, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 120–124.
- [185] V. Farina, V. Krishnamurthy, W. Scott, *Organic Reactions*, Bd. 50, (Hrsg.: L. Paquette), John Wiley & Sons Inc, **1997**, Kap. 1, S. 1–663, <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:The+Stille+Reaction%5C#0>.
- [186] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Elsevier GmbH, München, **2004**, S. 709–711.
- [187] A. de Meijere, S. Bräse, M. Oestreich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More*, Volume 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, **2014**.
- [188] M. Krigman, A. Silverman, *Neurotoxicol.* **1984**, *5*, 129–139.
- [189] N. Rot, F. J. de Kanter, F. Bickelhaupt, W. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 369–379.
- [190] R. Sanders, U. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219–224.
- [191] J.-G. Rodriguez, A. Oñate, R. M. Martin-Villamil, I. Fonseca, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 71–76.

- [192] M. Russo, C. L. Sterzo, P. Franceschini, G. Biagini, A. Furlani, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 49–61.
- [193] E. Ziemann, S. Baljak, S. Steffens, T. Stein, N. Van Sterteghem, I. Asselberghs, K. Clays, J. Heck, *Organometallics* **2015**, *34*, 1692–1700.
- [194] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585–9595.
- [195] G. Koeckelberghs, T. Verbiest, M. Vangheluwe, L. De Groof, I. Asselberghs, I. Picard, K. Clays, A. Persoons, C. Samyn, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 118–121, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm048753y>.
- [196] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338–6361, <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3517088%5C&tool=pmc&rendertype=abstract>.
- [197] R. Martin, S. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461–1473, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar800036s>.
- [198] X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653–5.
- [199] U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 366–374, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15624192>.
- [200] F. Barrios-Landeros, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6944–6945.
- [201] J. F. Hartwig, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1936–1947, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17348724>.
- [202] E. R. Strieter, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 925–928, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16381052>.
- [203] T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5096–101.
- [204] B. Segelstein, T. Butler, B. Chenard, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 12–13.
- [205] M. Kowalski, R. Hinkle, P. Stang, *J. Org. Chem.* **1989**, 2783–2784.
- [206] V. Farina, B. Krishnan, D. R. Marshall, G. P. Roth, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5434–5444.
- [207] C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250–6284, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15558676>.
- [208] V. P. Mehta, E. V. Van der Eycken, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4925–4936.
- [209] M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 717–727, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar010074v>.
- [210] V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047–1062, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00028a008>.
- [211] A. Littke, G. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2411–2413, [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990816\)38:16%3C2411::AID-ANIE2411%3E3.0.CO;2-T/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1521-3773(19990816)38:16%3C2411::AID-ANIE2411%3E3.0.CO;2-T/full).

- [212] E. Shirakawa, K. Yamasaki, T. Hiyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997**, 2449–2450.
- [213] U. Schöberl, T. F. Magnera, R. M. Harrison, F. Fleischer, J. L. Pflug, P. F. H. Schwab, X. Meng, D. Lipiak, B. C. Noll, V. S. Allured, T. Rudalevige, S. Lee, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3907–3917.
- [214] P. Boudjouk, C. a. Kapfer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 339–349.
- [215] M. Beinhoff, B. Karakaya, A. D. Schlüter, *Synthesis* **2003**, *1*, 79–90.
- [216] N. D. Jones, M. O. Wolf, D. M. Giaquinta, *Organometallics* **1997**, *16*, 1352–1354, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om960849h>.
- [217] M. Dohrmann, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, **2014**.
- [218] B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551–556.
- [219] J. R. Naber, S. L. Buchwald, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 957–961, <http://doi.wiley.com/10.1002/adsc.200800032>.
- [220] A. Ariafard, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13981–13991.
- [221] J. E. Milne, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13028–13032.
- [222] I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc.* **1969**, 2024.
- [223] R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, M. Ziegler, G. Sergeson, J. C. Green, L. Sthal, R. D. Ernst, *Organometallics* **1989**, *8*, 298–306, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om00104a006>.
- [224] H. Schottenberger, C. Rieker, D. Obendorf, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 1527–1533.
- [225] Y. Li, E. M. W. Tsang, A. Y. C. Chan, H. Z. Yu, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 951–955.
- [226] D. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107–129, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010854584850638>.
- [227] S. E. Snyder, B.-S. Huang, Y. W. Chu, H.-S. Lin, J. R. Carey, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12663–71.
- [228] C. Kim, P. Chandra, A. Jain, D. Christianson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9620–9627.
- [229] S. Snyder, B. Huang, Y. Chen, H.-S. Lin, J. R. Carey, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3442–3445, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ol3014057>.
- [230] E. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch. B J. Chem. Sci.* **1953**, *8b*, 327–328, [http://scholar.google.com/scholar?hl=en%5C&btnG=Search%5C&q=intitle:Di-cyclopentadienyl-kobalt\(II\)%5C#0](http://scholar.google.com/scholar?hl=en%5C&btnG=Search%5C&q=intitle:Di-cyclopentadienyl-kobalt(II)%5C#0).
- [231] N. E. Murr, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, C9–C11.
- [232] N. Murr, E. Laviron, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 3350–3356.
- [233] J. Sheats, G. Hlatky, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 1015–1016.

- [234] J. E. Sheats, *Organomet. Chem. Rev.* **1979**, *7*, 461–521.
- [235] R. Kemmitt, D. Russell, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 5, (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, **1982**, S. 244–247.
- [236] H. Hoehn, L. Pratt, K. Watterson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2738–2745.
- [237] E. Fischer, G. Herberich, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1517–1523.
- [238] S. Vanicek, H. Kopacka, K. Wurst, T. Müller, H. Schottenberger, B. Bildstein, *Organometallics* **2014**, *33*, 1152–1156, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om401120h>.
- [239] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr940053x>.
- [240] N. Pagels, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 241–246.
- [241] N. Pagels, O. Albrecht, D. Görlitz, A. Y. Rogachev, M. H. Prosenc, J. Heck, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4166–4176.
- [242] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, **1975**.
- [243] T. Bockman, J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4669–4683.
- [244] N. Freudenreich, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, **2013**.
- [245] N. Speil, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, **2014**.
- [246] H. Lehmkuhl, H. Nehl, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3443–3456, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cber.19841171213/abstract>.
- [247] M. Wildschek, C. Rieker, P. Jaitner, H. Schottenberger, K. E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, 355–361.
- [248] A. Escribano Sanvicente, Dissertation, Universität Hamburg, **2015**.
- [249] J. OConnor, J. Johnson, *Synlett* **1989**, 57–59.
- [250] T. Forschner, A. Cutler, P. Goodson, C. Casey, W. Beck, K. Sünkel, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 231–243.
- [251] T. Abram, W. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1977**, 1527–1531.
- [252] R. Stojanovic, A. Bond, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 56–64, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00049a012>.
- [253] C. Levanda, K. Bechgaard, D. Cowan, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2700–2704.
- [254] F. Barrière, W. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3980–3989.
- [255] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882–1893.
- [256] F. Köhler, *Magnetism: Molecules to Materials*, (Hrsg.: J. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, **2001**, S. 379–421.
- [257] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8. Aufl., De Gruyter, **2011**, S. 661–676.

- [258] S. Eisler, A. D. Slepko, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2666–76.
- [259] S. Barlow, H. E. Bunting, C. Ringham, J. C. Green, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, J. W. Perry, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3715–3723.
- [260] S. Salman, J. Brédas, S. Marder, V. Coropceanu, S. Barlow, *Organometallics* **2013**, *32*, 6061–6068.
- [261] J. Weber, A. Goursot, E. Pénigault, J. H. Ammeter, J. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1491–1506.
- [262] J. Song, M. Watson, H. Sekino, K. Hirao, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2012–2022.
- [263] A. D. Slepko, F. A. Hegmann, S. Eisler, E. Elliott, R. R. Tykwinski, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6807–6810.
- [264] O. Noordmann, N. van Hulst, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 145–150.
- [265] A. Willetts, J. Rice, D. M. Burland, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7590–7599.
- [266] S. Stadler, F. Feiner, C. Bräuchle, S. Brandl, R. Gompper, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 292–296.
- [267] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786–790.
- [268] L. Palatinus, S. J. Prathapa, S. van Smaalen, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 575.
- [269] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148–155.
- [270] O. Dolomanov, L. Bourhis, R. Gildea, J. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [271] G. Olbrechts, K. Clays, A. Persoons, *J. Opt. Soc. Am. B* **2000**, *17*, 1867.
- [272] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [273] R. Ahlrichs, <http://www.cosmologic.de/turbomole.html>, **2009**, <http://www.cosmologic.de/turbomole.html>.
- [274] J. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [275] A. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–4000.
- [276] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [277] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [278] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [279] T. Weymuth, M. Haag, K. Kiewisch, S. Lubert, S. Schenk, C. Jacob, C. Herrmann, J. Neugebauer, M. Reiher, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 2186–2198.
- [280] J. C. Goeltz, C. P. Kubiak, *Organometallics* **2011**, *30*, 3908–3910.

- [281] E. A. Ziemann, J. B. Mietner, M. Deffner, N. V. Steerteghem, K. Clays, C. Herrmann, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**.

Anhang

Gefahrstoffverzeichnis

NaCl, NaHCO₃, Na₂SO₄, Na₂S₂O₃, Ph₃COH und *N*-Iodsuccinimid sind keine gefährlichen Stoffe i. S. der Verordnung (EG) 1272/2008. Alle im Folgenden nicht aufgeführten Stoffe sind nicht vollständig geprüft.

Tabelle 21: Verwendete Chemikalien und zugehörige Gefahrenpiktogramme sowie H- und P-Sätze.

Substanz	Piktogramm(e)	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	 	225, 319, 336	210, 261,
AgF	 	301, 311, 331, 315, 318	305+351+338 261, 280, 301+310, 305+351+338, 311 260
Aluminiumoxid			
AsPh ₃	 	301+331, 410	273, 304+340, 308+310
Bu ₃ SnCl	  	301, 312, 315, 319, 372, 410	273, 302+352, 305+351+338, 308+310
CHCl ₃	 	302, 315, 351, 373	281
CH ₂ Cl ₂		351	281
CoCl ₂	  	350i, 360F, 302, 317, 334, 341, 410	201, 273, 280, 302+352, 304+340, 342+311
Co ₂ (CO) ₈	  	251, 302, 317, 330, 351, 361f, 373, 412	235+410, 260, 273, 280, 284, 310
CsF	 	311, 318, 315, 331, 301	280, 301+310, 301+330+331, 302+350, 304+340, 305+351+338
CuI	 	302, 315, 319, 335, 410	261, 273, 305+351+338, 501
1,4-Cyclohexadien		225	210, 240
DIBAL-H	    	304, 314, 361f, EUH014	280, 301+330+331, 305+351+338, 309+310

DiCp	  	225, 302, 315, 319, 335, 411	210, 273, 302+352, 304+340, 305+351+338, 403+235
Diglyme	 	360FD, 226	201, 210, 308+313
DME	  	225, 332, 360	201, 210, 308+313
DMF	  	226, 312, 319, 332, 360D	201, 280, 305+351+338, 308+313
Ethylacetat	 	225, 319, 336	210, 261, 305+351+338
Et ₂ O	 	224, 302, 336	210, 261
EtOH	 	225	210
Ferrocen	 	228, 302	210
HCl (37 %)	 	290, 314, 335	261, 280, 305+351+338, 310
Heptan	   	225, 304, 315, 336, 410	210, 240, 273, 301+330+331, 302+352, 403+233
HNEt ₂	  	225, 302+332, 311, 314, 335	210, 233, 240, 280, 301+330+331, 302+352, 305+351+338, 308+310, 403+235
HNO ₃ (65 %)	 	272, 314	220, 251, 280, 305+351+338, 310
H ₂ O ₂ (30 %)	 	302, 318	280, 305+351+338
HPF ₆	 	310, 318, 300, 330, 314	280, 301+310, 301+330+331, 302+350, 304+340, 305+351+338, 361
H ₂ SO ₄ (98 %)	 	314	280, 305+351+338, 310
I ₂	 	312, 332, 400	273, 280
Kalium	 	260, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310, 402+404
K ₂ CO ₃		302, 315, 319, 335	261, 305+351+338
KF		331, 311, 301	261, 280, 301+310, 311
KNO ₃		272, 210, 221	

KOH		290, 302, 314	280, 305+351+338, 310
KOt-Bu		225, 314, 332, 335	210, 233, 280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310, 403+235
Kristallviolett		302, 318, 351, 410	273, 280, 281, 305+351+338, 308+313
MeCN		225, 302, 312, 319, 332	210, 280, 305+351+338
MeOH		225, 301, 311, 331, 370	210, 260, 280, 301+310, 311
Me ₃ SnCl		300+310+330, 410	273, 280, 302+352, 304+340, 308+310
Methylcyclohexan		225, 304, 315, 336, 411	273, 301+310, 331, 302+352, 403+235
N ₂		280	410+403
NaBH ₄		260, 301+311, 314	280, 301+330+331, 302+352, 305+351+338, 309+310, 402+404
Natrium		260, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 370+378, 308+310, 422
<i>n</i> -BuLi (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)		225, 250, 261, 304, 314, 336, 361f, 373, 411	210, 222, 231+232, 261, 273, 422
NH ₄ Cl		302, 319	305+351+338
NH ₄ PF ₆		314	280, 305+351+338, 310
<i>n</i> -Hexan		225, 304, 315, 336, 361f, 373, 411	210, 261, 273, 301+310, 331
Ni(acac) ₂		302, 317	262, 280, 302+352
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂		335, 302, 315, 319	261, 280, 301+312
Pd ₂ (dba) ₃		315, 319, 335	261, 280, 302+352, 305+351+338
Pd(OAc) ₂		318	260, 280, 305+351+338
Pd(PPh ₃) ₄		302, 317, 413	273, 280, 302+352
Petrolether 60/70		225, 304, 340, 350	201, 210, 301+310, 308+313, 331
Pentan		225, 336, 304, 411	273, 301+310, 331, 403+235

Ph ₃ CPF ₆		314	280, 303+361+353, 305+351+338,
[Ph ₃ PCH ₂ Cl]Cl		319, 315, 335	301+330+331, 310 261, 280, 302+352, 305+351+338
PPh ₃	 	301, 317, 373	280
Propan-2-ol	 	225, 319, 336	210, 261, 305+351+338
RuCl ₃ · n H ₂ O	 	302, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
SiO ₂		373	
<i>t</i> -BuLi (1.7 M in <i>n</i> -Pentan)	    	225, 250, 260, 304, 314, 336, 411	210, 273, 280, 301+310, 301+330+331, 305+351+338, 370+378, 402+404, 422
THF	 	225, 319, 335, 351	210, 261, 281, 305+351+338
TIPSacetylen	 	319, 315, 335, 226	210, 261, 280, 302+352, 305+351+338
TMSacetylen		225	210, 233, 240, 403+235
Toluol	  	225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 261, 281, 301+310, 331
1,3,5-Trichlorben- zol	 	302, 411	264, 270, 273, 301+312, 330, 501
1,3,5-Triethinyl- benzol	 	228, 315, 319, 335	210, 261, 280, 305+351+338, 405, 501A
XPhos		335, 302, 315, 319	261, 280, 301+312, 302+352, 305+351+338
ZnCl ₂	  	302, 314, 410	273, 280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310

Kristallographische Daten

Alle CIF-Dateien sind bei Prof. Dr. Jürgen Heck bzw. der CSD^[154] hinterlegt oder Teil einer Publikation.^[193,281]

Tabelle 22: Kristallographische Daten von Komplex **1** (Molekülstruktur: siehe S. 90).

empirische Summenformel	C ₅₀ H ₄₁ F ₆ Fe ₃ OPRu
molare Masse [g/mol]	1071.42
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.710 73 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 11.6270(3)$ Å $b = 12.2072(4)$ Å $c = 16.9848(5)$ Å $\alpha = 70.7770(10)^\circ$ $\beta = 88.6750(10)^\circ$ $\gamma = 69.7770(10)^\circ$
Zellvolumen	2124.75(11) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.675 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.455 mm ⁻¹
$F(000)$	1080
Kristallgröße	0.10 × 0.03 × 0.02 mm ³
erfasster θ -Bereich	1.9°–30.0°
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 16$, $-21 \leq l \leq 23$
Anzahl erfasster Reflexe	33549
unabhängige Reflexe	11324 [$R(\text{int}) = 0.0398$]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.2$	99.7 %
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	11324 / 101 / 689
Goodness-of-fit an F^2	1.033
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0403$, $wR2 = 0.0884$
R -Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0598$, $wR2 = 0.0984$
Restelektronendichte (max. und min.)	1.159 und -0.472 e/Å ³

Tabelle 23: Kristallographische Daten von Komplex **5** (CCDC-1407016; Molekülstruktur: siehe S. 52).

empirische Summenformel	C ₃₉ H ₆₆ Si ₃
molare Masse [g/mol]	619.18
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.541 78 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	hexagonal, $P63/m$
Gitterkonstanten	$a = 14.3608(3)$ Å $b = 14.3608(3)$ Å $c = 11.6169(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	2074.81(11) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	0.991 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.201 mm ⁻¹
$F(000)$	684
Kristallgröße	0.2 × 0.2 × 0.15 mm ³
erfasster θ -Bereich	3.6°–76.3°
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 18$, $-14 \leq l \leq 12$
Anzahl erfasster Reflexe	38382
unabhängige Reflexe	1530 [$R(\text{int}) = 0.0653$]
Vollständigkeit bis $\theta = 76.3$	99.9 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Max. und min. Transmission	0.8404 und 0.7952
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	1530 / 0 / 87
Goodness-of-fit an F^2	1.132
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1194$, $wR2 = 0.3262$
R -Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.1272$, $wR2 = 0.3336$
Restelektronendichte (max. und min.)	0.754 und -0.367 e/Å ³

Tabelle 24: Kristallographische Daten von Komplex **6**. (CCDC-1407014; Molekülstruktur: siehe S. 52).

empirische Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{71}\text{BF}_4\text{RuSi}_3$
molare Masse [g/mol]	872.15
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.710 73 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbcn</i>
Gitterkonstanten	$a = 25.9561(4)$ Å $b = 20.6034(3)$ Å $c = 17.5616(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	9391.7(2) Å ³
<i>Z</i>	8
Dichte (berechnet)	1.234 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.454 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	3696
Kristallgröße	0.20 × 0.07 × 0.02 mm ³
erfasster θ -Bereich	2.8°–26.5°
Indexbereich	$-32 \leq h \leq 32$, $-25 \leq k \leq 25$, $-22 \leq l \leq 22$
Anzahl erfasster Reflexe	111976
unabhängige Reflexe	9706 [<i>R</i> (int) = 0.1392]
Vollständigkeit bis $\theta = 26.5$	99.8 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Max. und min. Transmission	0.9910 und 0.9146
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	9706 / 140 / 577
Goodness-of-fit an F^2	1.046
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0868$, $wR2 = 0.1953$
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.1288$, $wR2 = 0.22154$
Restelektronendichte (max. und min.)	1.137 und -1.129 e/Å ³

Tabelle 25: Kristallographische Daten von Komplex **10**. (CCDC-1407015; Molekülstruktur: siehe S. 67).

empirische Summenformel	$\text{C}_{61}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{Co}_6\text{Fe}_3\text{O}_{18}$
molare Masse [g/mol]	1679.34
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.710 73 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbca</i>
Gitterkonstanten	$a = 22.7032(14)$ Å $b = 18.1803(11)$ Å $c = 30.0588(18)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	12 406.8(13) Å ³
<i>Z</i>	8
Dichte (berechnet)	1.798 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.442 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	6656
Kristallgröße	0.40 × 0.05 × 0.03 mm ³
erfasster θ -Bereich	1.8°–27.5°
Indexbereich	$-29 \leq h \leq 29$, $-23 \leq k \leq 23$, $-38 \leq l \leq 38$
Anzahl erfasster Reflexe	100563
unabhängige Reflexe	14139 [<i>R</i> (int) = 0.0896]
Vollständigkeit bis $\theta = 27.5$	99.2 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Max. und min. Transmission	0.9303 und 0.4417
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	14139 / 0 / 820
Goodness-of-fit an F^2	1.023
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0489$, $wR2 = 0.0966$
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0997$, $wR2 = 0.1204$
Restelektronendichte (max. und min.)	0.949 und -0.974 e/Å ³

Tabelle 26: Kristallographische Daten von Komplex **12**. (CCDC-1412824; Molekülstruktur: siehe S. 71).

empirische Summenformel	C ₂₀ H ₃₅ F ₆ PRuSn ₃
molare Masse [g/mol]	877.59
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.710 73 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 12.5314(6) Å <i>b</i> = 17.5777(4) Å <i>c</i> = 14.2639(5) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 112.528(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2902.2(2) Å ³
<i>Z</i>	4
Dichte (berechnet)	2.009 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.162 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1672
Kristallgröße	0.22 × 0.08 × 0.06 mm ³
erfasster θ -Bereich	3.0°–27.5°
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 16$, $-22 \leq k \leq 22$, $-18 \leq l \leq 17$
Anzahl erfasster Reflexe	37876
unabhängige Reflexe	6619 [<i>R</i> (int) = 0.0482]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.2$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	1.00000 und 0.74516
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	6619 / 0 / 280
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.229
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0605, <i>wR</i> 2 = 0.1570
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 0.0844, <i>wR</i> 2 = 0.1747
Restelektronendichte (max. und min.)	2.421 und -1.292 e/Å ³

Tabelle 27: Kristallographische Daten von Komplex **13**. (CCDC-1412825; Molekülstruktur: siehe S. 73).

empirische Summenformel	C ₃₄ H ₅₂ F ₆ P ₂
molare Masse [g/mol]	636.69
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.710 73 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 21/ <i>c</i>
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 10.78790(10) Å <i>b</i> = 18.2969(2) Å <i>c</i> = 17.3687(2) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.7430(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3397.06(6) Å ³
<i>Z</i>	4
Dichte (berechnet)	1.245 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.183 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1360
Kristallgröße	0.35 × 0.16 × 0.10 mm ³
erfasster θ -Bereich	2.9°–25.0°
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-21 \leq k \leq 21$, $-20 \leq l \leq 20$
Anzahl erfasster Reflexe	37575
unabhängige Reflexe	5975 [<i>R</i> (int) = 0.0308]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.0$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch von Äquivalenten
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	5975 / 36 / 441
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.035
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0332, <i>wR</i> 2 = 0.0764
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 0.0399, <i>wR</i> 2 = 0.0810
Restelektronendichte (max. und min.)	0.317 und -0.309 e/Å ³

Tabelle 28: Kristallographische Daten von Komplex **14**. (CCDC-1412826; Molekülstruktur: siehe S. 79).

empirische Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{F}_6\text{PRu}$
molare Masse [g/mol]	492.56
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.710 73 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pnma$
Gitterkonstanten	$a = 11.51930(10)\text{Å}$ $b = 8.635\text{Å}$ $c = 14.83230(10)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1475.356(16) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	2.218 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.769 mm ⁻¹
$F(000)$	952
Kristallgröße	0.25 × 0.25 × 0.13 mm ³
erfasster θ -Bereich	3.3°–33.0°
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -13 \leq k \leq 13, -22 \leq l \leq 22$
Anzahl erfasster Reflexe	30084
unabhängige Reflexe	2934 [$R(\text{int}) = 0.0251$]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.2$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch von Äquivalenten
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	2934 / 0 / 112
Goodness-of-fit an F^2	1.109
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0168, wR2 = 0.0412$
R -Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0174, wR2 = 0.0416$
Restelektronendichte (max. und min.)	0.732 und -0.482 e/Å ³

Tabelle 29: Kristallographische Daten von Komplex **16**. (CCDC-1412827; Molekülstruktur: siehe S. 84).

empirische Summenformel	C ₁₁ H ₉ Cl ₃ Ru
molare Masse [g/mol]	348.60
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.710 73 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pnma</i>
Gitterkonstanten	$a = 11.28420(10)$ Å $b = 10.09180(10)$ Å $c = 10.16970(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1158.104(19) Å ³
<i>Z</i>	4
Dichte (berechnet)	1.999 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.005 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	680
Kristallgröße	0.26 × 0.14 × 0.12 mm ³
erfasster θ -Bereich	3.4°–37.5°
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$, $-16 \leq k \leq 17$, $-17 \leq l \leq 17$
Anzahl erfasster Reflexe	23430
unabhängige Reflexe	2012 [<i>R</i> (int) = 0.0284]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.2$	85.3 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	1.00000 und 0.89381
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	2012 / 5 / 86
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.071
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0198, <i>wR</i> 2 = 0.0443
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 0.0238, <i>wR</i> 2 = 0.0463
Restelektronendichte (max. und min.)	0.550 und -0.709 e/Å ³

Tabelle 30: Kristallographische Daten von Komplex **22**. (Molekülstruktur: siehe S. 101).

empirische Summenformel	$C_{46}H_{40}Co_3F_{18}N_0OP_3$
molare Masse [g/mol]	1220.48
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.710 73 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 10.2180(3)$ Å $b = 15.7245(5)$ Å $c = 16.2190(5)$ Å $\alpha = 74.694(3)^\circ$ $\beta = 86.760(3)^\circ$ $\gamma = 77.962(3)^\circ$
Zellvolumen	2458.25(14) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.649 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.202 mm ⁻¹
$F(000)$	1224
Kristallgröße	0.20 × 0.15 × 0.10 mm ³
erfasster θ -Bereich	3.1°–25.0°
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$
Anzahl erfasster Reflexe	28052
unabhängige Reflexe	8588 [$R(\text{int}) = 0.0376$]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.0$	99.0 %
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate bei voller Matrix an F^2
Daten / Restraints / Parameter	8588 / 15 / 698
Goodness-of-fit an F^2	1.062
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0829$, $wR2 = 0.2144$
R -Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0994$, $wR2 = 0.2298$
Restelektronendichte (max. und min.)	1.482 und -1.081 e/Å ³

NMR-Spektren

Verbindung 1

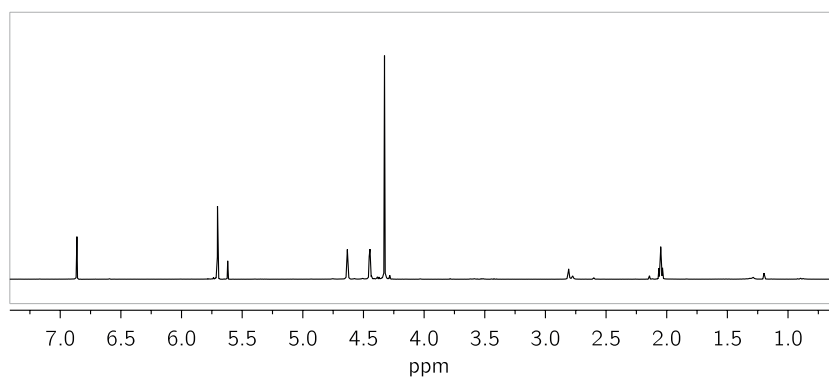


Abbildung 49: ^1H -NMR-Spektrum von **1** in Aceton- d_6 .

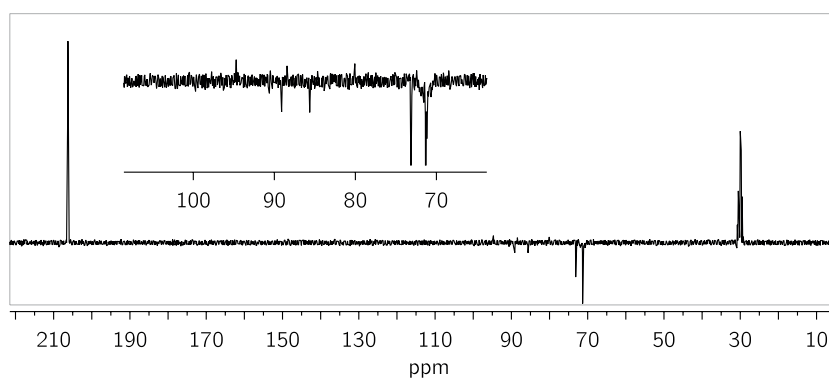


Abbildung 50: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT-NMR-Spektrum von **1** in Aceton- d_6 .

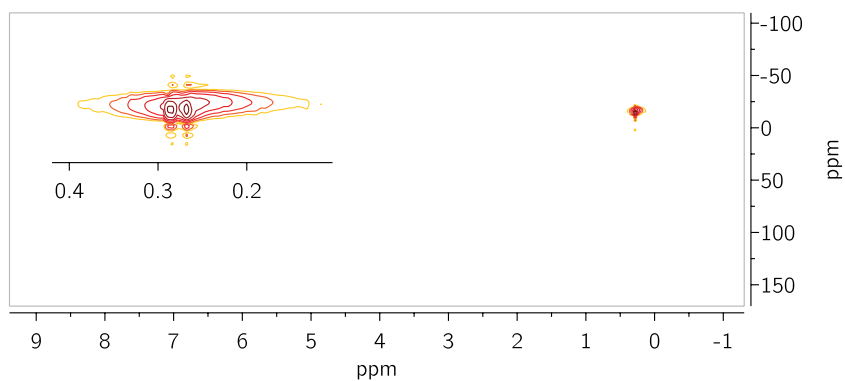


Abbildung 53: ^1H - ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum von **4** in Aceton- d_6 .

Verbindung 2

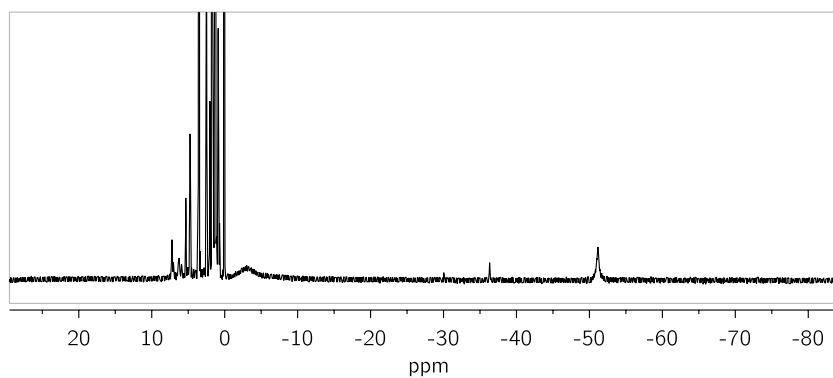


Abbildung 51: ^1H -NMR-Spektrum von **2** in THF-d_8 .

Verbindung 4

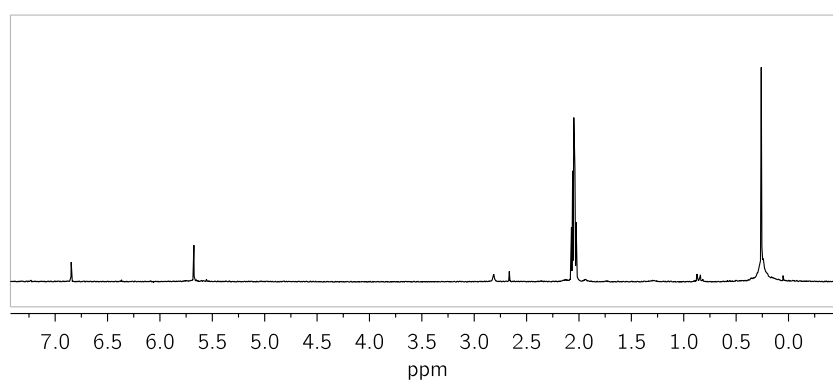


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektrum von **4** in Aceton- d_6 .

Verbindung 5

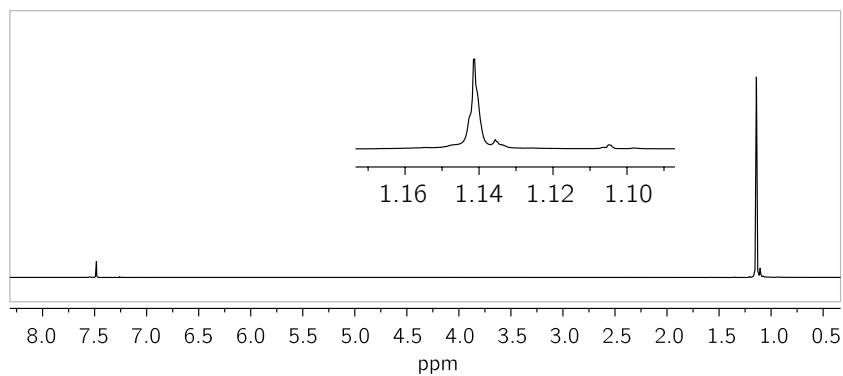


Abbildung 54: ^1H -NMR-Spektrum von **5** in CDCl_3 .

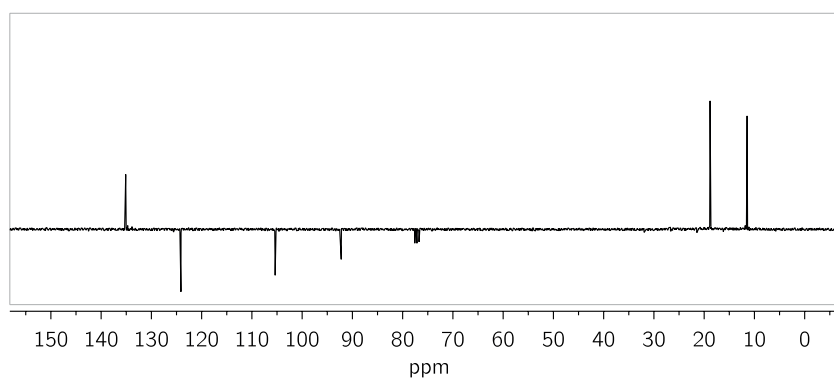


Abbildung 55: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT-NMR-Spektrum von **5** in CDCl_3 .

Verbindung 6

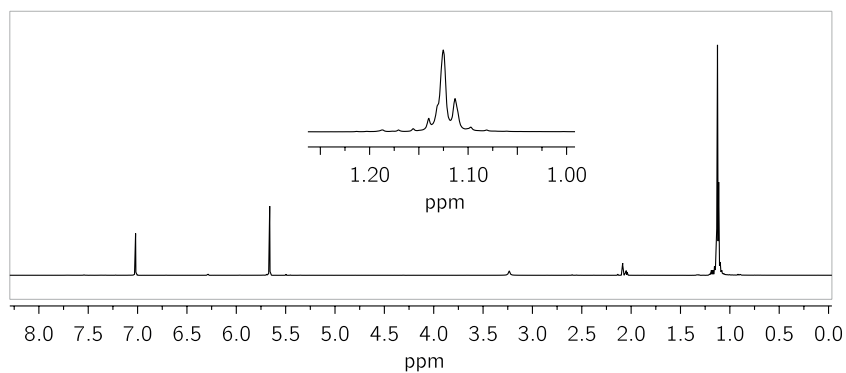


Abbildung 56: ^1H -NMR-Spektrum von **6** in Aceton-d_6 .

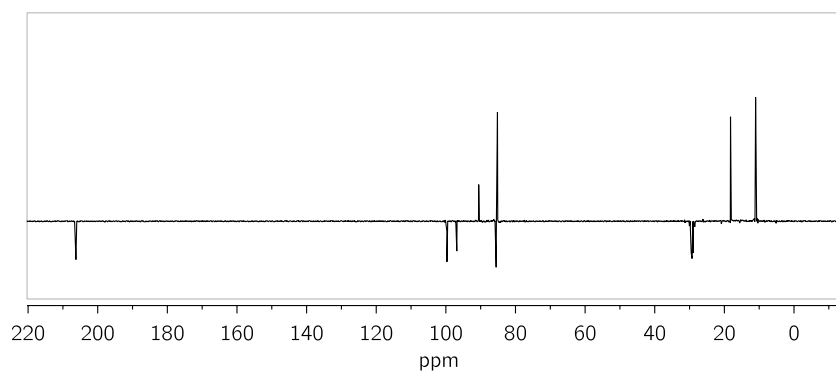


Abbildung 57: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT-NMR-Spektrum von **5** in Aceton- d_6 .

Verbindung 8

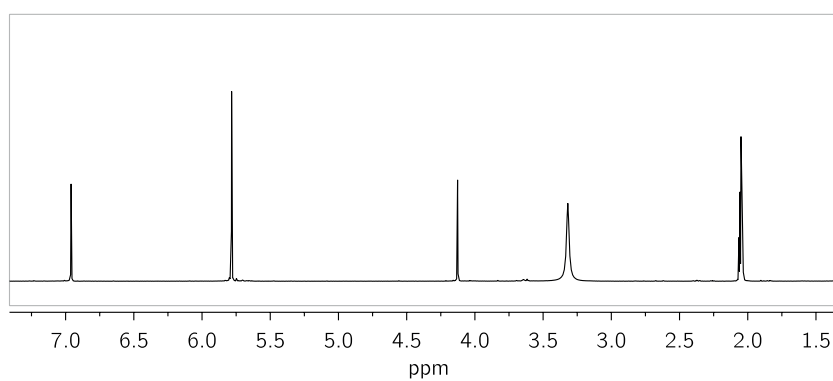


Abbildung 58: ^1H -NMR-Spektrum von **8** in Aceton- d_6 .

Verbindung 10

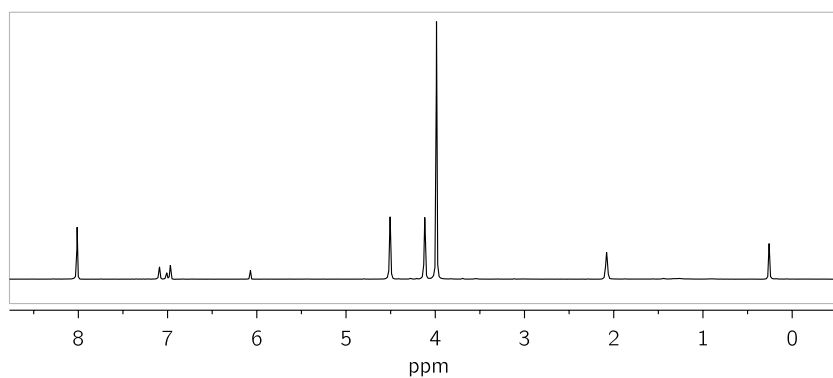


Abbildung 59: ^1H -NMR-Spektrum von **10** in Toluol- d_8 .

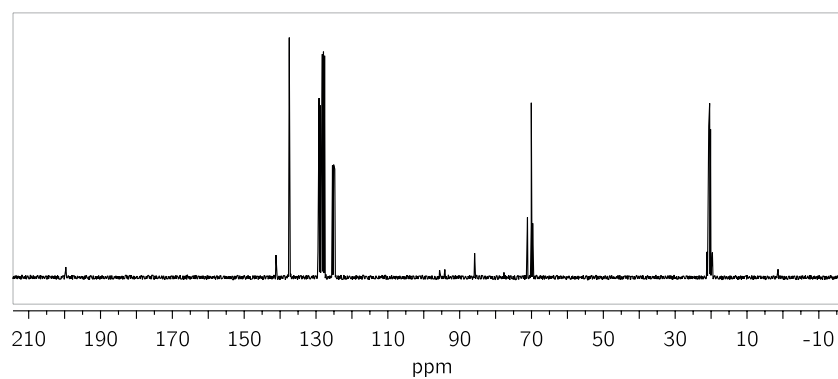


Abbildung 60: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** in Toluol- d_8 .

Verbindung 12

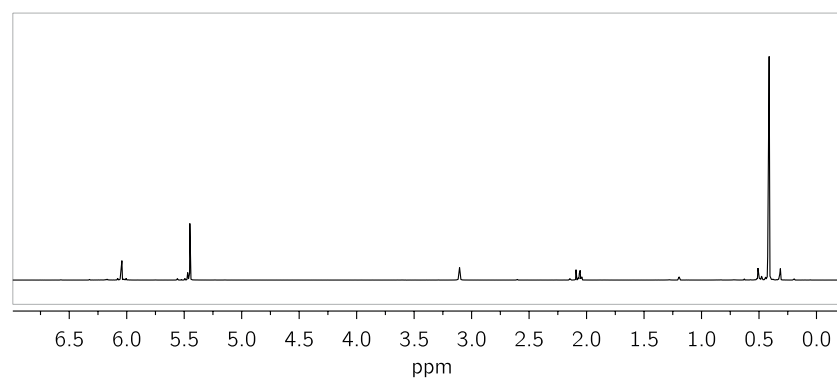


Abbildung 61: ^1H -NMR-Spektrum von **12** in Aceton- d_6 .

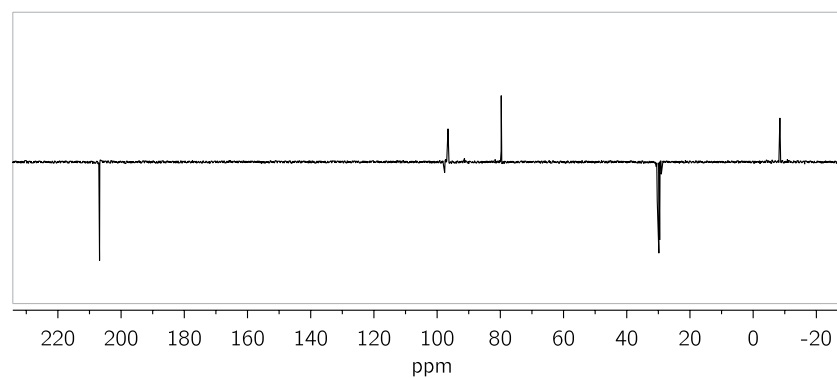
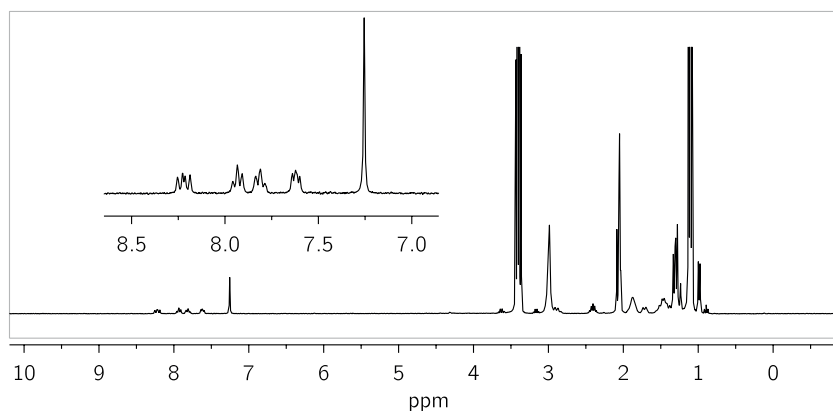
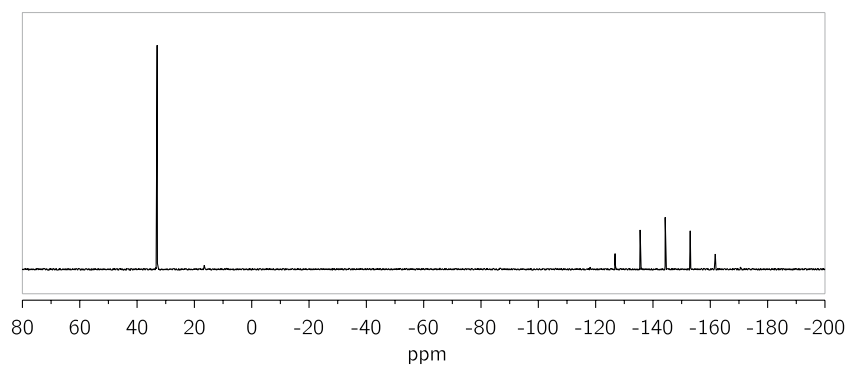
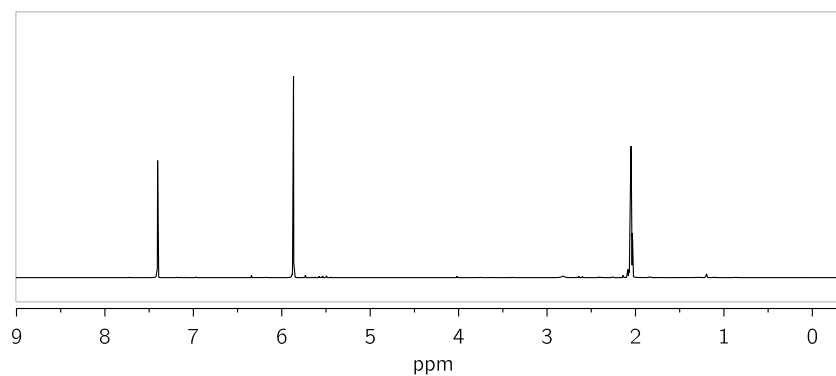


Abbildung 62: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT-NMR-Spektrum von **12** in Aceton- d_6 .

Verbindung 13**Abbildung 63:** ^1H -NMR-Spektrum von **13** in Aceton- d_6 .**Abbildung 64:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13** in Aceton- d_6 .**Verbindung 14****Abbildung 65:** ^1H -NMR-Spektrum von **14** in Aceton- d_6 .

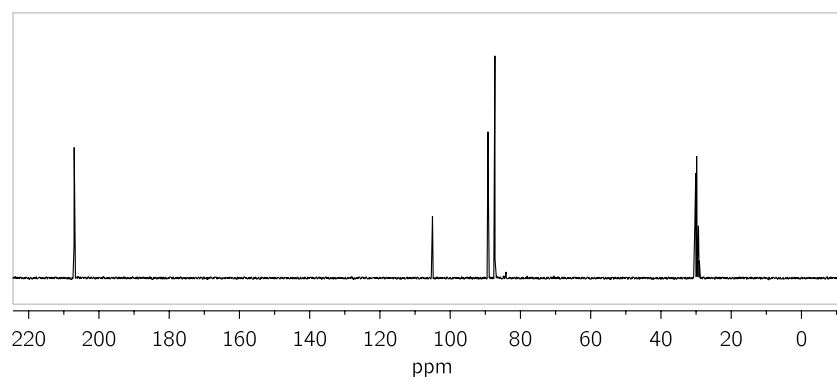


Abbildung 66: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **14** in Aceton- d_6 .

Verbindung 15

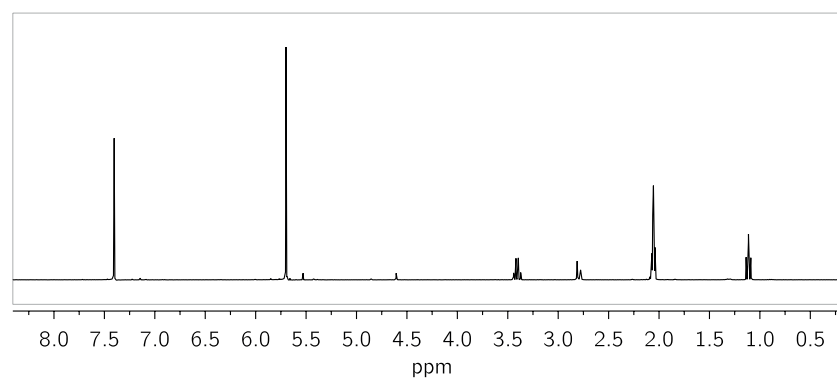


Abbildung 67: ^1H -NMR-Spektrum von **15** in Aceton- d_6 .

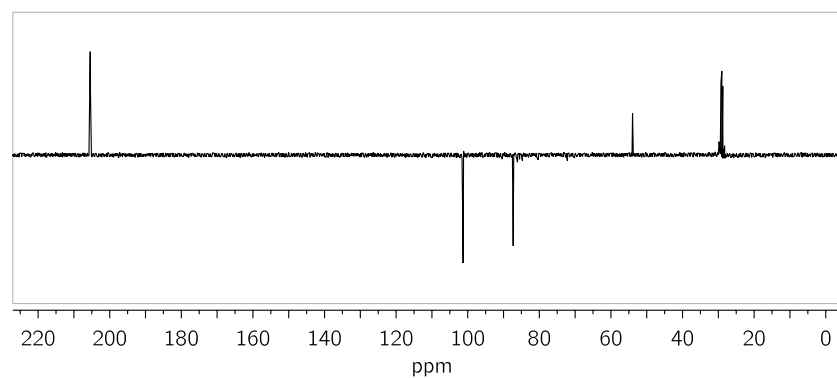
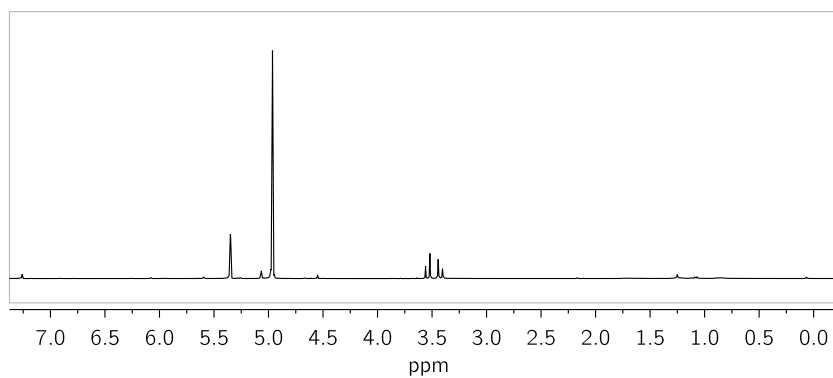
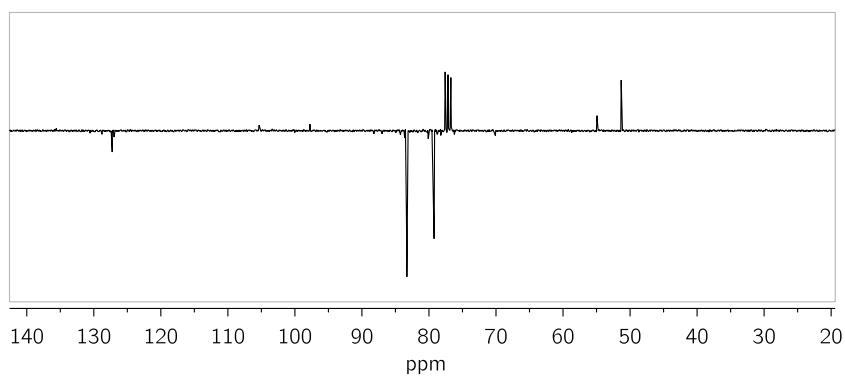
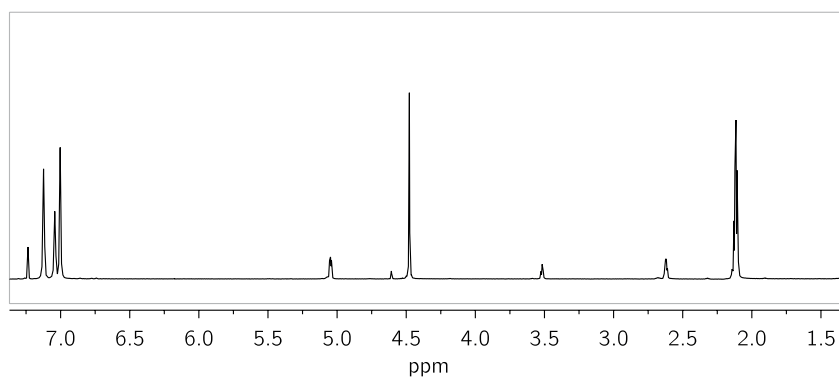


Abbildung 68: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT-NMR-Spektrum von **15** in Aceton- d_6 .

Verbindung 16**Abbildung 69:** ^1H -NMR-Spektrum von **16** in CDCl_3 .**Abbildung 70:** $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT-NMR-Spektrum von **16** in CDCl_3 .**Verbindung 20****Abbildung 71:** ^1H -NMR-Spektrum von **20** in Toluol-d_8 .

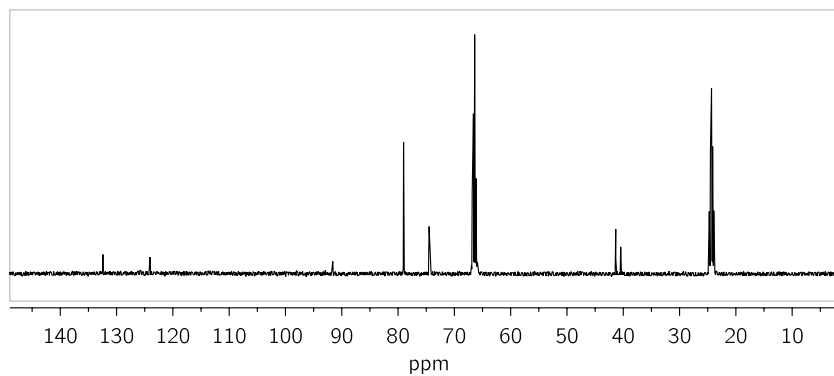


Abbildung 72: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **20** in THF-d_8 .

Verbindung 22

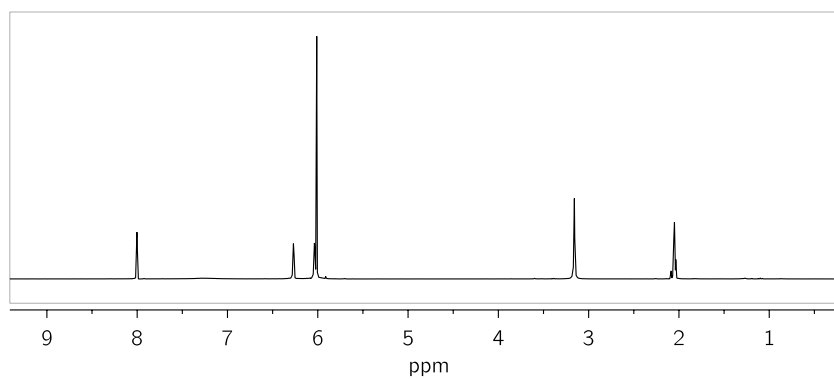


Abbildung 73: ^1H -NMR-Spektrum von **22** in Aceton-d_6 .

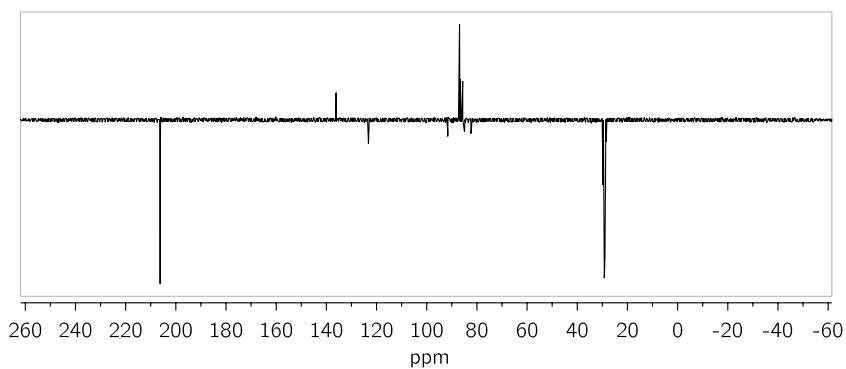


Abbildung 74: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT-NMR-Spektrum von **22** in Aceton-d_6 .

IR-Spektren

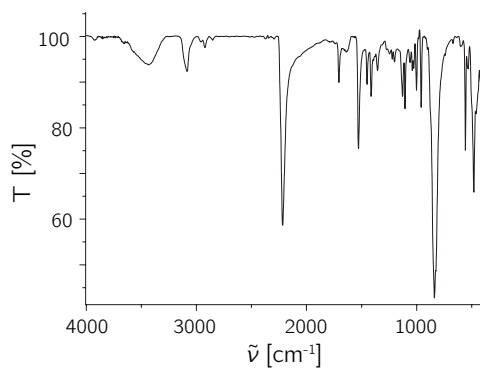


Abbildung 75: IR-Spektrum von **1** (KBr-Pressling).

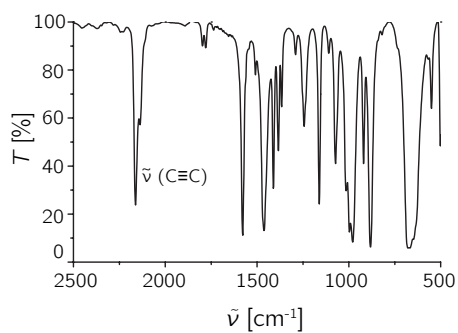


Abbildung 76: IR-Spektrum von **5** (KBr-Pressling).

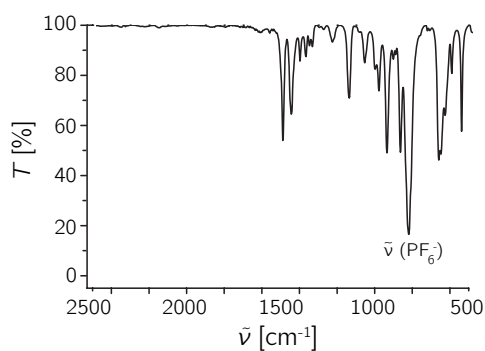


Abbildung 77: IR-Spektrum von **6** (KBr-Pressling).

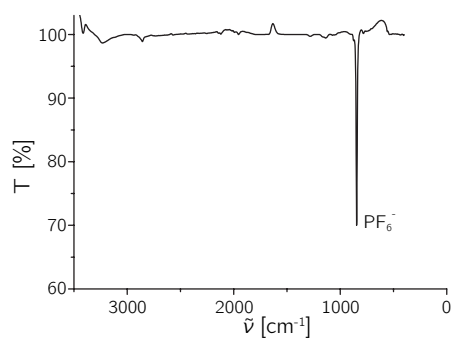


Abbildung 78: IR-Spektrum von **8** (in Aceton, Lösungsmittelspektrum abgezogen).

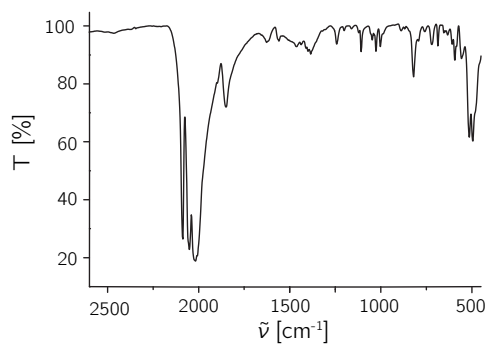


Abbildung 79: IR-Spektrum von **10** (KBr-Pressling).

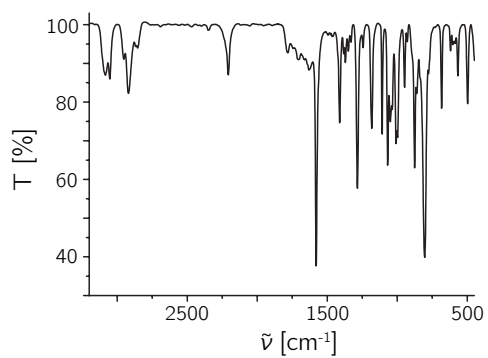


Abbildung 80: IR-Spektrum von **20** (KBr-Pressling).

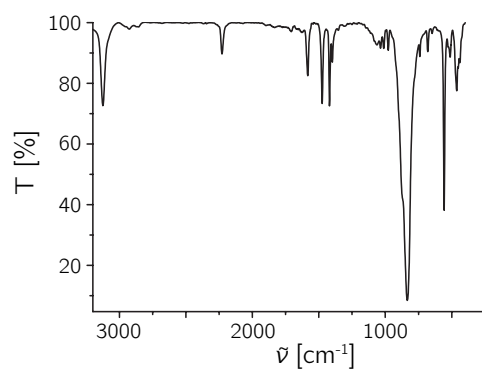


Abbildung 81: IR-Spektrum von **22** (KBr-Pressling).

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Jürgen Heck für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe und auf diesem Thema anfertigen zu dürfen sowie für die gute Betreuung, seinen langen Atem und die vielen Tagungs- und Auslandsreisen die er mir ermöglicht hat.

Prof. Dr. Wolfgang Maison danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens sowie PD Dr. Michael Steiger und Prof. Dr. Alf Mews für die Begutachtung meiner Disputation.

Dem Arbeitskreis Heck möchte ich für nun insgesamt fünf schöne Jahre danken. Ich bin auch dank euch immer gerne in die Universität gekommen und werde das sicher auch in Zukunft tun.

Besonders gedankt sei meinen aktuellen und ehemaligen Bürokollegen Matthias Böge, Markus Dede und Philip Saul, aber vor allem natürlich Alejandra Escibano - du warst eine großartige Laborkollegin und bist eine tolle Freundin! Und auch wenn du demnächst nicht mehr direkt hinter mir sitzt und unsere „Mission“ nun beendet ist, bin ich mir doch sicher, dass das was auf Peters Disputation begann noch lange andauern wird.

Bei Anne Ladisch möchte ich mich nicht nur für die gemeinsame Zeit im AK Heck, sondern auch all die Monate zuvor bedanken. Du warst eine der ersten Personen die ich an der Universität Hamburg kennengelernt habe und wirst hoffentlich auch noch lange meine Freundin bleiben.

Ich danke Anne-Kathrin Baum, Katrin Brüggmann, Marina Büchert, Sabrina Diercks, Beate Hoppe, Christoph und Nadine Lindström, Nils Pagels, Sarah Puhl, Thomas Schuld, Dirk Schwidom, Sebastian Triller, Sebastian Tschersich, Christian Wittenburg, Marie Wolff und Anne Wolter-Steingrube.

Noch einmal gesondert danken möchte ich Sebastian Triller für die Korrektur von Teilen dieser Arbeit und Marie Wolff, ebenfalls für das Korrekturlesen, sowie die Begleitung auf meiner „Schicksalsreise“ nach Belgien - *Godverdomme* war ich glücklich danach!

Bei Carolin und Sebastian Tschersich möchte ich mich nicht nur für ihre Freundschaft bedanken, sondern auch für ihren Einfluss auf meinen Werdegang. Ohne euch wäre ich vielleicht nie in den AK Heck gekommen und hätte vieles verpasst.

Der NMR-Abteilung von Dr. Erhard Haupt möchte ich für zahlreiche Messungen, die Betreuung des OpenAccess-Geräts und die gute Zusammenarbeit danken.

Der Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Dr. Frank Hofmann, Isabelle Nevoigt und Cornelia Bretzke danke ich dafür, dass sie bei meinen zahlreichen Versuchen mit Kristallen zu schlechter Qualität nie die Geduld verloren haben. Umso mehr habe ich mich dann über die erfolgreichen Einkristallstrukturanalysen gefreut. Prof. Dr. Ulrich Behrens möchte ich in diesem Zusammenhang für das Lösen einiger Datensätze und das Erstellen der fertigen cif-Dateien danken.

Außerdem danke ich der Abteilung für Massenspektrometrie sowie der zentralen Elementanalytik.

Michael Deffner danke ich für die DFT-Rechnungen und die sehr angenehme Zusammenarbeit.

Nick Van Steerteghem und Prof. Dr. Koen Clays für die Bestimmung der nichtlinear optischen Aktivitäten meiner Chromophore und die stete Ansprechbarkeit.

Meinen Praktikanten/innen und Bacheloranden/innen Suki Albers, Julia Bitner, Markus Dohrmann, Lars Eggers, Norman Freudenreich, Stefan Jahnel, Benedikt Mietner, Natascha Speil, Nahal Vafai und Misin Zornic möchte ich für ihre Unterstützung und Frustrationstoleranz danken.

Allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern des JCF-Regionalforums Hamburg danke ich für eine tolle Zeit sowie die vielen tollen Veranstaltungen und Aktionen die wir gemeinsam auf die Beine gestellt haben.

Beim Spritwoch-Team möchte ich mich für all die vergnüglichen Abende, Wochenenden und Feiern bedanken. Und auch wenn die Regelmäßigkeit etwas nachgelassen hat - der Begriff wird auf ewig mit uns verbunden bleiben!

Generell möchte ich mich nochmal bei all meinen alten und neuen Freunden, sei es aus Schul-, Woodstock-, Berliner- oder Hamburger Zeiten, bedanken. Ihr wart immer da, wenn ich Ablenkung, Freude oder Unterstützung brauchte. Auch das war wichtig für den Erfolg dieser Arbeit.

Zu guter Letzt geht der Dank an meine Familie und die Menschen die mir besonders wichtig sind - meine Eltern und Timo. Meinen Eltern danke ich für ihre, während meines gesamten bisherigen Lebens, uneingeschränkte Unterstützung und Begeisterung für mich. Mama, ich weiß, dass du sehr stolz auf mich bist und ich bin mir sicher, dass auch Papa sehr stolz auf mich gewesen wäre. Das macht mich sehr glücklich und ich danke euch für alles was ihr mir beigebracht habt und wie ihr mich geprägt habt.

Timo, ohne dich, deine Korrekturen und deine Hilfe bei so vielen Details dieser Dissertation wäre ich zu diesem Zeitpunkt sicher noch nicht fertig und diese Arbeit wäre vielleicht eine ganz andere geworden. Dein Ehrgeiz und Perfektionismus haben mich unglaublich motiviert und angespornt und ich bin dankbar für jeden Tropfen roter Tinte den du auf meinem Manuskript hinterlassen hast, auch wenn ich dir das sicher nicht immer so gezeigt habe. Außerdem danke ich dir für den bedingungslosen Rückhalt den du mir gibst und all die schönen gemeinsamen Momente. Ich bin sehr froh, dass es dich gibt!

Lebenslauf

Persönliche Daten

Adresse entfällt aus datenschutzrechtlichen Gründen
E-Mail elisabeth.ziemann@gmail.com

Studium

2010–2015 Promotionsstudium Chemie, Universität Hamburg.
2007–2010 Diplomstudiengang Chemie, Universität Hamburg, Hauptstudium.
2005–2007 Diplomstudiengang Chemie, Humboldt-Universität Berlin, Grundstudium.

Publikationen

2015 Stille cross-coupling reaction with cationic $[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_{6-x}\text{I}_x)\text{Ru}]^+$ complexes as key for ethynyl bridged homo- and heteronuclear sandwich compounds (E. A. Ziemann, S. Baljak, S. Steffens, T. Stein, N. Van Steerteghem, I. Asselberghs, K. Clays, J. Heck, *Organometallics* **2015**, *34*, 1692–1700.)
2015 Extended threefold symmetric SHG chromophores based on 1,3,5-trisubstituted benzene complexes (E. A. Ziemann, J. Benedikt Mietner, M. Deffner, N. Van Steerteghem, K. Clays, C. Herrmann, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, accepted).

Tagungsbeiträge

2011 Norddeutsches Doktorandenkolloquium in Krelingen (Poster: „3D-NLOphores“)
2011 Wissenschaftsforum der GDCh in Bremen (Poster: „Dipolar 3D-NLOphores“)
2011 JCF-Frühjahrssymposium in Erlangen (Poster: „Dipolar ruthenium-complexes as 3D-NLOphores“)
2012 Ferrocene-Colloquium in Braunschweig (Poster: „3D-NLOphores“)
2012 International Conference on Organometallic Chemistry in Lissabon, Portugal (Poster: „3D-NLOphores“)

- | | |
|------|--|
| 2013 | JCF-Frühjahrssymposium in Berlin (Poster: „Utilization of cross-coupling reactions for the synthesis of 3D-NLOphores“) |
| 2013 | Ferrocene-Colloquium in Hannover (Kurzvortrag und Poster: „Utilization of cross-coupling reactions for the synthesis of 3D-NLOphores“) |
| 2013 | Norddeutsches Doktorandenkolloquium in Bremen (Poster: „Utilization of cross-coupling reactions for synthesis of 3D-NLOphores“) |

Hamburg, 22. Juli 2015