

Universität Hamburg

Dissertation

Dendritisch strukturierte NLO- Chromophore

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

Marie Christin Wolff

Hamburg 2017

Gutachter/in: 1. Prof. Dr. Jürgen Heck
2. Prof. Dr. Carmen Herrmann

Datum der Disputation: 16.02.2018

Datum der Druckfreigabe: 16.04.2018

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2014 bis November 2017 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jürgen Heck angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	VI
Verbindungsverzeichnis.....	VIII
Zusammenfassung	13
Abstract	16
1. Einleitung und Zielsetzung	19
2. Theoretische Grundlagen	22
2.1 Physikalische Grundlagen	22
2.1.1 Wechselwirkung von Licht und Materie	22
2.1.2 Nichtlinear-optische Effekte zweiter Ordnung	23
2.1.3 Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation)	27
2.1.4 Beschreibung von NLO-Chromophoren.....	28
2.1.5 Zwei- und Drei-Niveau Modell	29
2.1.6 Einflussgrößen auf die erste Hyperpolarisierbarkeit β	32
2.1.7 Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit	34
2.2 Metallorganische Verbindungen für die nichtlineare Optik	40
2.2.1 Ein oft genutzter Ligand: 2,2'-Bipyridin	41
2.2.2 <i>Bulk</i> Materialien und Multichromophore	47
3. Ergebnisse und Diskussion	50
3.1 Teil I: Einzelstrang-Chromophore.....	50
3.1.1 Synthese des dipolaren Chromophors	50
3.1.2 Darstellung der 2,2'-Bipyridin-basierten Einzelstrang-Komplexe	54
3.2 Teil II: Parallel angeordnete dipolare NLO-Komplexe	71
3.2.1 Nitrilotriessigsäure.....	72
3.2.2 1,3,5-Tris-(2-carboxyethyl)-adamantan.....	73
3.2.3 Trimesinsäure	76
3.2.4 Variation der Akzeptoreinheit	78
3.3 Teil III: Komplexierung der hexadentaten Liganden	79
3.3.1 Diamagnetische Ruthenium(II)-Komplexe.....	79
3.3.2 Paramagnetische Nickel(II)-Komplexe	90
3.4 Optische Eigenschaften der Liganden und Komplexe.....	98

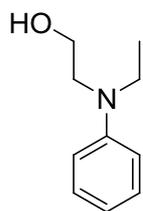
3.4.1	UV/Vis-Absorptionsspektroskopie.....	98
3.4.2	Fluoreszenzspektroskopie.....	105
3.4.3	DFT-Berechnungen	109
3.4.4	HRS-Messungen.....	112
4.	Experimenteller Teil	117
4.1	Verwendete Analysemethoden und Geräte	117
4.2	Spezielle Arbeitstechniken und Lösungsmittel	118
4.3	Präparativer Teil	119
4.3.1	Ausgangsverbindungen.....	119
4.3.2	Beschreibung der Einzelversuche.....	130
5.	Gefahrenstoffverzeichnis	155
6.	Abbildungsverzeichnis	161
7.	Schemataverzeichnis	168
8.	Literaturverzeichnis.....	169
9.	Anhang	178
9.1	NMR-Spektren	178
9.2	IR-Spektren.....	187
9.3	DFT-Berechnungen	193
	Danksagung.....	199
	Eidesstattliche Versicherung	201

Abkürzungen

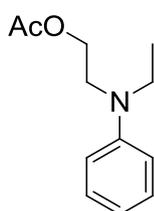
A	Elektronen-Akzeptor Funktion
a	angeregter Zustand
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
a.u.	willkürliche Einheit (<i>arbitrary unit</i>)
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
bipy	Ligand: 2,2'-Bipyridin
CT	Charge-Transfer
D	Elektronen-Donor Funktion
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dimethylformamid
EFISHG	Elektrisches Feld induzierte Erzeugung der zweiten harmonischen Schwingung, (<i>electric field induced second harmonic generation</i>)
EI	Elektronenstoß-Ionisation (MS)
ESI	Elektronenspray-Ionisation (MS)
esu	<i>electrostatic units</i> [$10^{-30} \text{ esu} \triangleq 0.3712 \cdot 10^{-50} \text{ Cm}^3\text{V}^{-2}$]
EtOH	Ethanol
g	Grundzustand
h	Planksches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Planksches Wirkungsquantum
HBTU	<i>O</i> -(Benzotriazol-1-yl)- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethyluroniumhexafluorophosphat
HRS	Hyper-Rayleigh-Streuung
IR	Infrarot
L	Ligand, meist Neutralligand
LDA	Lithiumdiisopropylamid
M	Metallzentrum oder Molar
m	Multiplett (NMR)
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MS)
MIDA	<i>N</i> -Methyliminodiessigsäure
ML	Metall-Ligand
MPE	Multi-Photonen-Absorption (<i>multi-photon excitation</i>)

MS	Massenspektrometrie
NLO	Nicht-lineare Optik, nichtlinear optisch
NMR	Kernresonanzspektroskopie
phen	Ligand: 1,10-Phenanthrolin
PNA	<i>p</i> -Nitroanilin
PPTS	Pyridintoluol-4-sulfonat
py	Ligand: Pyridin
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
salen	Ligand: Bis(salicyliden)ethylendiamin
SHG	Frequenzverdopplung (<i>second harmonic generation</i>)
t	Triplett (NMR)
T	Temperatur
TBT	Tributylzinnhydrid
TDDFT	Zeitabhängige Dichte-Funktional-Theorie (<i>time-dependent density functional theory</i>)
THF	Tetrahydrofuran
THP	Schutzgruppe: 2-Tetrahydropyranylgruppe
u (oder Da)	Atomare Masseneinheit (<i>unified atomic mass unit</i>)
xs.	Überschuss (<i>excess</i>)
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
β	erste Hyperpolarisierbarkeit
β_0	statische erste Hyperpolarisierbarkeit
δ	chemische Verschiebung in ppm
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]

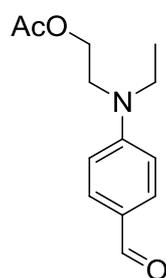
Verbindungsverzeichnis



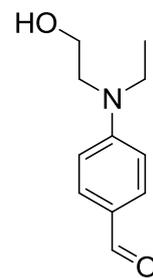
1



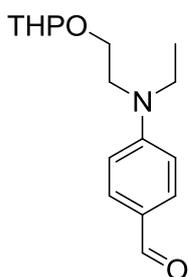
2



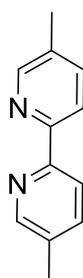
3



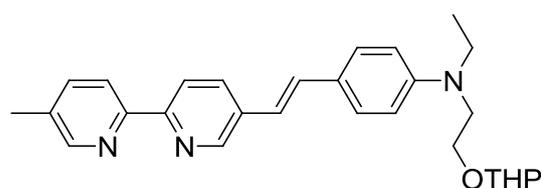
4



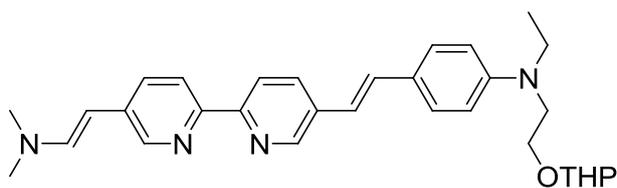
5



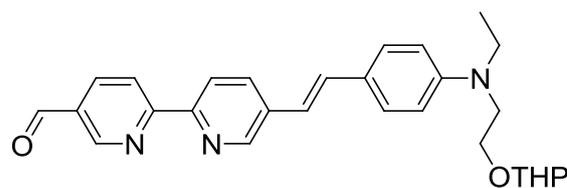
6



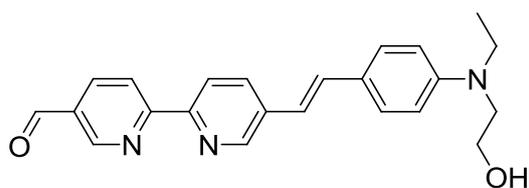
7



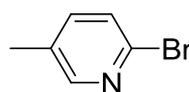
8



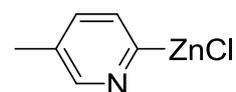
9



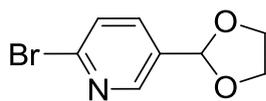
10



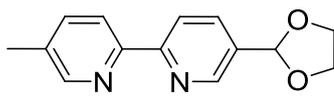
11



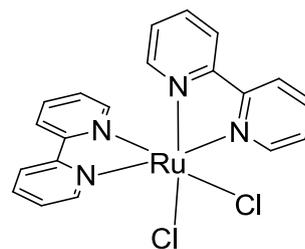
12



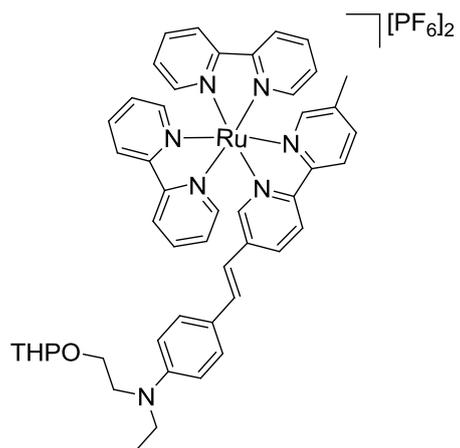
13



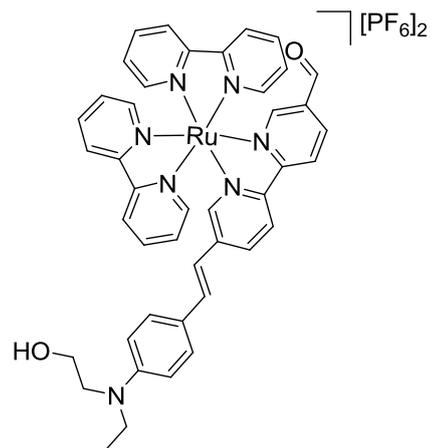
14



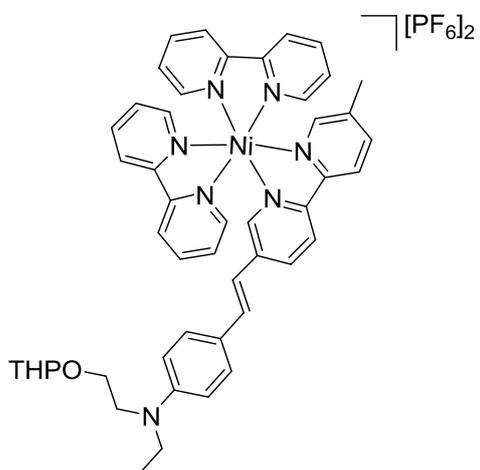
15



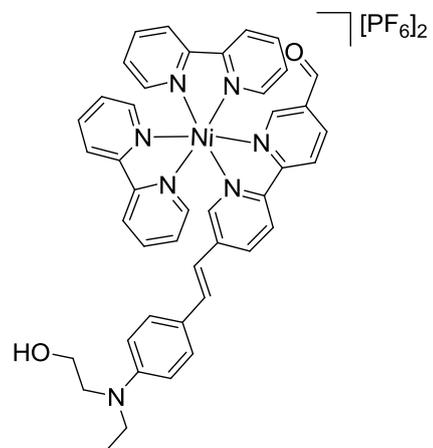
16



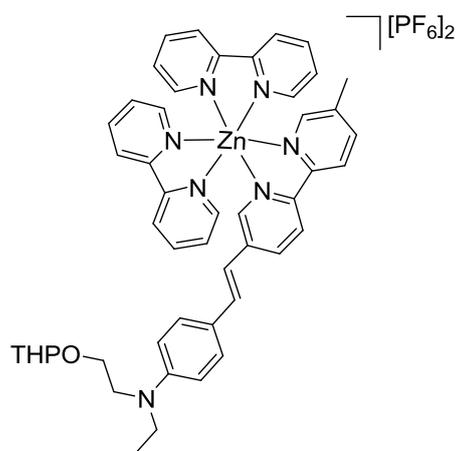
17



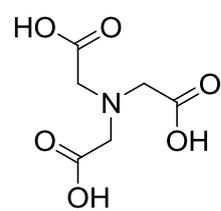
19



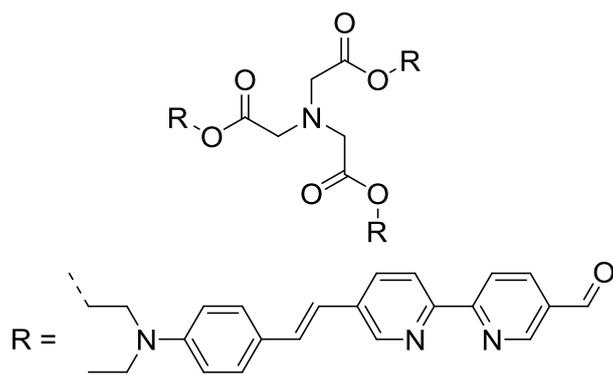
20



22



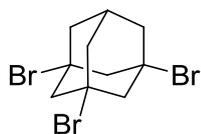
23



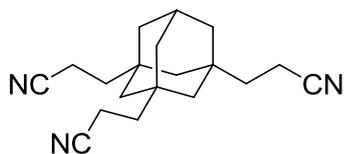
24



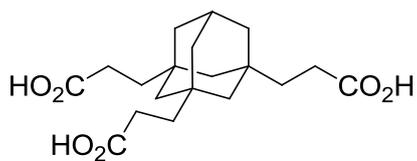
25



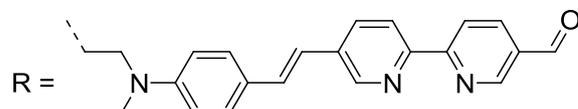
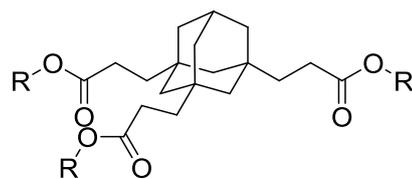
26



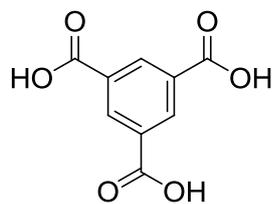
27



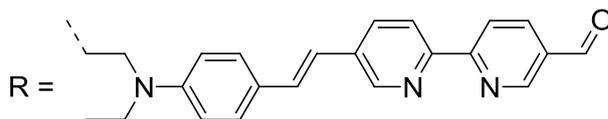
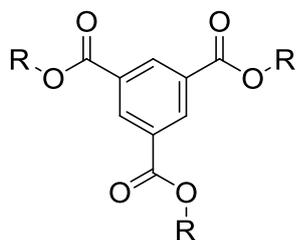
28



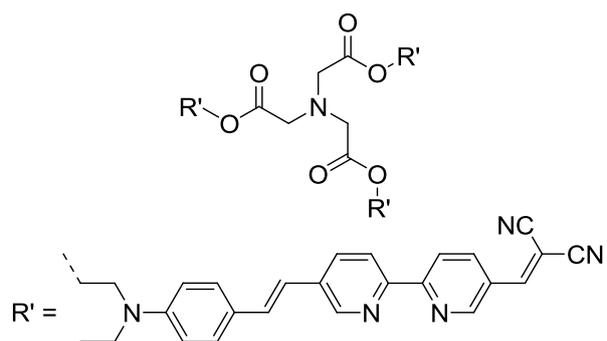
29



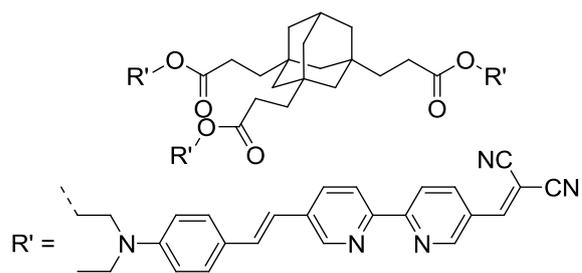
30



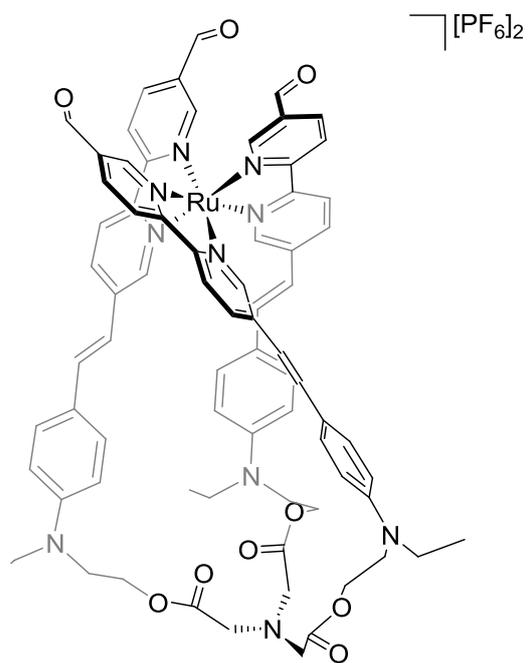
31



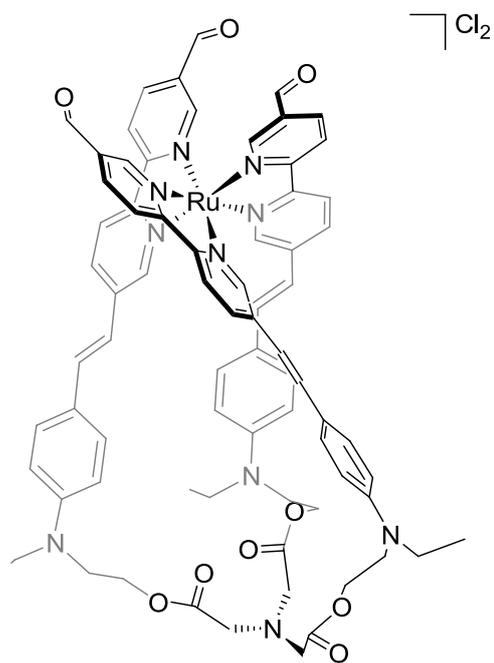
32



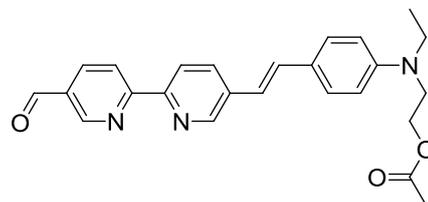
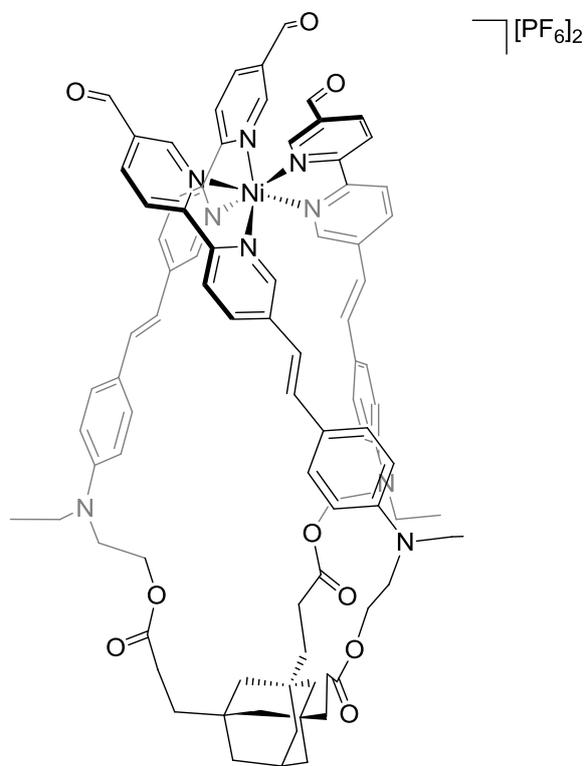
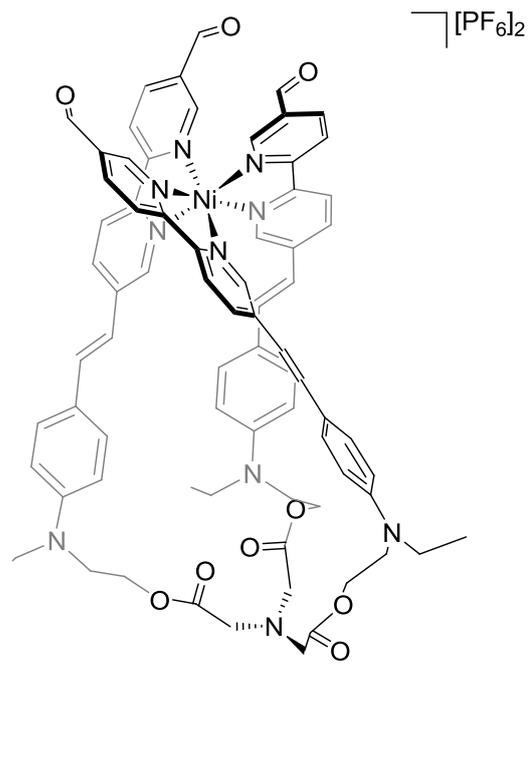
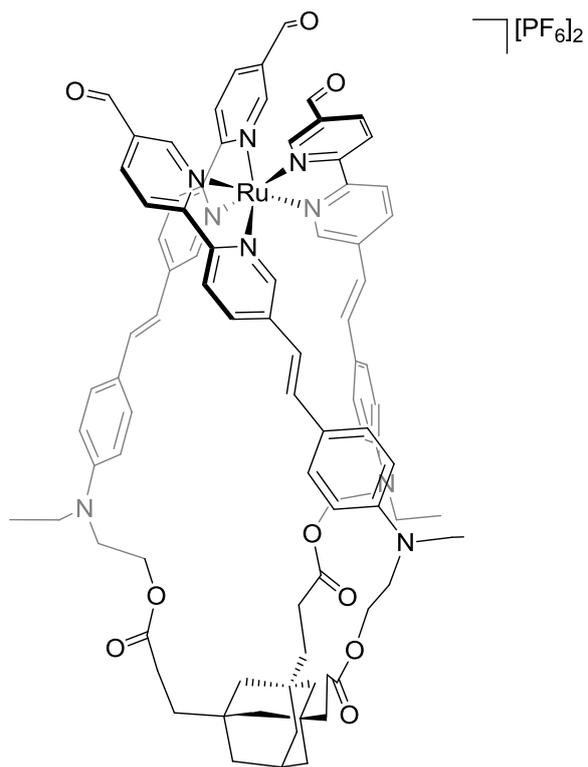
33



35



36



Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese von Übergangsmetallkomplexen und deren nichtlinear-optischen (NLO) Eigenschaften. Hierbei lag der Fokus im Moleküldesign, denn es sollte eine möglichst nahe, parallele Anordnung von *push-and-pull* Systemen in einer Komplexeinheit realisiert werden. Aufgrund von kooperativen Effekten zwischen den Einzelstrang-Fragmenten wurden für derartige Chromophore gesteigerte NLO-Eigenschaften vorhergesagt. Die gleichzeitige Koordination an ein Metallzentrum sollte zusätzlich zu gesteigerten β -Werten führen, da hierdurch intensive Metall-Ligand-Charge-Transfer Übergänge integriert werden. Das Metallzentrum spielt dabei zwei wichtige Rollen, denn es erfüllt einerseits eine wirksame Templatfunktion für die räumliche Anordnung der D- π -A-Systeme und es kann andererseits wichtige Charge-Transfer Prozesse induzieren. Die Untersuchung der synthetisierten Komplexverbindungen sollten gesteigerte β -Werte und wichtige Beiträge zur Aufklärung dieser kooperativen Effekte bezüglich der Frequenzverdopplung (SHG) liefern.

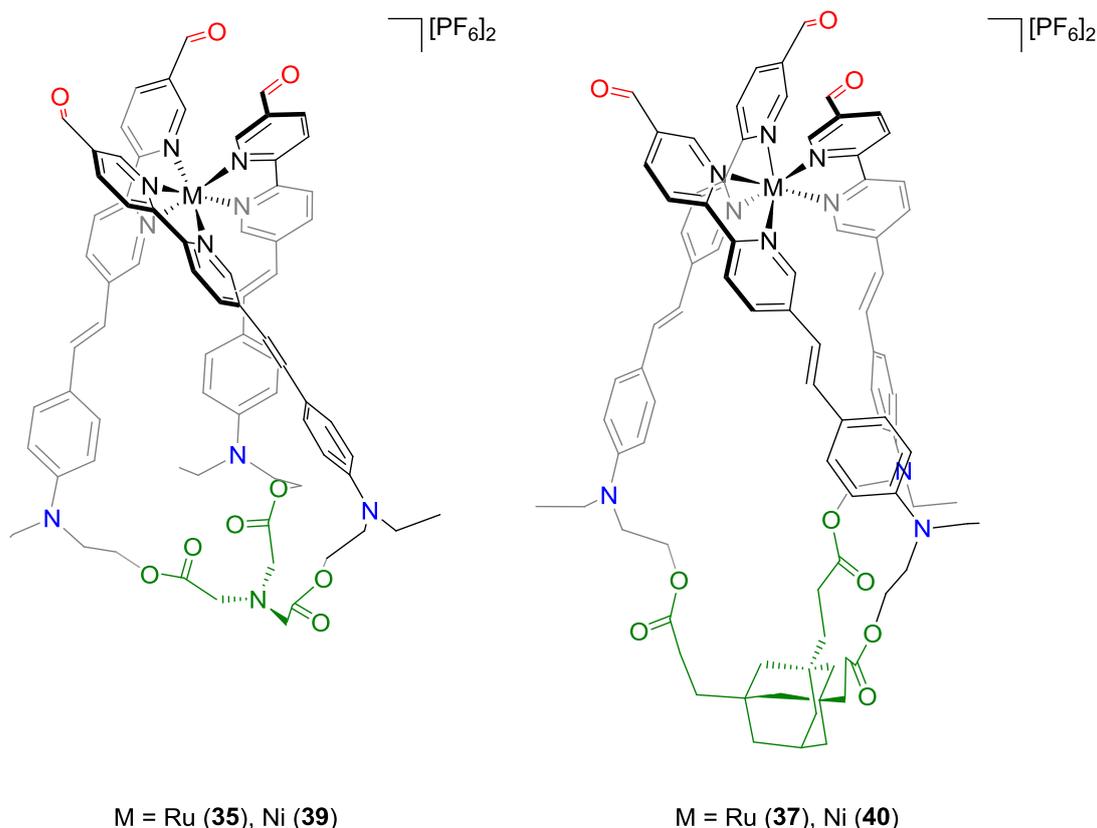


Abbildung 1: Darstellung der zwei Ruthenium-Komplexe **35** und **37** und der zwei Nickel-Komplexe **39** und **40**. Aufgrund der besseren Übersicht, wurde hier jeweils nur eins der beiden Konfigurationsisomere (Λ -Form) dargestellt. In **Rot** sind die Elektronen-Akzeptor-Funktionen, in **Blau** die Elektronen-Donator-Funktionen und in **Grün** die jeweilige Triester-Basis dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich zwei neue D- π -A-Trichromophore als Chelatliganden zu synthetisieren. Dabei wurden, in Anlehnung an Vorgängerprojekte von Büchert^[2] und Lukaschek,^[3] drei lineare D- π -A-substituierte Bipyridin-Segmente via *Steglich*-Veresterung an eine Tricarbonsäure gebunden, sodass eine parallele Ausrichtung aller drei Chromophore erzwungen wurde. Um eine tetraedrische Vororientierung zu erzielen, wurde eine Adamantan-basierte Tricarbonsäure als Basis und als Gegenbeispiel Trimesinsäure als planarer Baustein verwendet.

Es konnten fünf Einzelstrang-basierte Tris(bipy)-Komplexe mit Nickel, Ruthenium und Zink als Vergleichskomplexe hergestellt und untersucht werden. Die Komplexierung und Charakterisierung der überkappten Trichromophore stellte sich als schwierig heraus. Die Isolierung der mononuklearen Komplexe mit Nickel (**39** und **40**) und Ruthenium (**35** und **37**) war nur in sehr geringen Ausbeuten möglich (siehe Abbildung 1). Aus DFT-Berechnungen kann geschlossen werden, dass die beiden Ligandensysteme **24** und **29** sehr ähnliche Abstände zwischen den Einzelstrang-Fragmenten in der Komplexeinheit erzeugen. Die räumliche Nähe bewegt sich innerhalb der helikalen Anordnung demnach in der Größenordnung von ungefähr 3–11 Å und liegt damit in dem Bereich, der für die gewünschten kooperativen Effekte prognostiziert wurde.^[4] Allerdings bedeutet das auch, dass die Bindungssituation am Metallzentrum wahrscheinlich nicht für alle Bipyridin-Einheiten äquivalent ist, da sich aus sterischen Gründen ein D- π -A-System bei gleichwertiger Bindung stark krümmen muss. Ähnliche Beobachtungen sind aus der Literatur bekannt.^[5]

Innerhalb einer Kooperation mit dem AK *Clays* in Leuven konnte an allen Verbindungen Hyper-Rayleigh-Streuung in Lösung gemessen werden. Bei diesem Messstand handelte es sich um einen Aufbau zur gleichzeitigen Diskriminierung zwischen Multiphotonen-Fluoreszenz und HRS. Es war möglich acht Komplexe und zwei Ligandensysteme zu testen, von denen alle erhöhte erste Hyperpolarisierbarkeiten β_{HRS} zeigten. Dabei konnten für die zwei paramagnetischen Nickelkomplexe **39** und **40** sehr hohe β_{HRS} -Werte um $1000 \cdot 10^{-30}$ esu detektiert werden. Die entsprechenden Ruthenium-Gegenstücke **35** und **37** wiesen ebenfalls erhöhte Werte um $600 \cdot 10^{-30}$ esu auf. Die Einzelstrang-Komplexe lagen, je nach Substitutionsmuster, zwischen 350 – $500 \cdot 10^{-30}$ esu.

Wie bereits von Büchert *et al.* theoretisch berechnet, kommt es bereits im freien Liganden **24** zu interchromophoren Wechselwirkungen (*inter-strand excitation*).^[6] Es ist daher anzunehmen, dass dieser Effekt für die koordinierten Liganden in gesteigerter Form vorliegt.

Eine verstärkende Wirkung der NLO-Eigenschaften erfahren in erster Linie die Komplexe **39** und **40**, im Vergleich zum unkoordinierten Liganden **24**. Eine Tendenz für so hohe β -Werte bei nickelhaltigen, mononuklearen Tris(bipy)-Komplexen ist aus der Literatur nicht bekannt. Die Ruthenium-Komplexe **35** und **37** zeigen NLO-Aktivitäten, die ca. 40 % geringer als für **39** und **40** sind, aber in ähnlicher Größenordnung wie die entsprechenden Nickel(II)- und Ruthenium(II)-Einzelstrang-Komplexe liegen. Für **35** und **37** kann angenommen werden, dass die elektrostatische Interaktion der D- π -A-Einzelstrang-Fragmente gleichzeitig zu einer abschwächenden und verstärkenden Wirkung führt. Parallel dazu erfolgt eine wesentliche Erhöhung der NLO-Eigenschaften durch den Einbau des Metall-

zentrums. Die excitonische Wechselwirkung zwischen den gekoppelten Untereinheiten wird dabei in den Arbeiten von *Holtmann et al.* bereits als möglicherweise kontraproduktiv für die kooperativen Effekte eingeschätzt, da hierbei auch noch andere Tensor-Komponenten eine wesentliche Erhöhung erfahren $\beta_{ijk} \neq \beta_{zzz}$.^[7]

Bei allen Erklärungsversuchen ist es allerdings wichtig, dass dieser NLO-Effekt nicht als Summe seiner Individualkomponenten verstanden werden kann, sondern als Kollektiv der D- π -A-Anteile des Liganden, der elektrostatischen Interaktion zwischen den Molekülfragmenten, der Wechselwirkung mit den Lösungsmittel und dem jeweiligen Metallzentrum.^[8,9]

Für weiterführende Studien könnte durch theoretische Berechnungen genauer auf das Zusammenspiel von Ligand und Metall eingegangen werden. Da die Herstellung solcher Komplexe mit einem erhöhten synthetischen Aufwand verbunden ist, wäre es sinnvoll zu kleineren Systemen zu wechseln, die weniger Variablen enthalten, um so einen besseren Eindruck von den Beiträgen der einzelnen Einflussfaktoren zu erhalten.

Abstract

The present thesis describes the synthesis of transition metal complexes and their nonlinear optical (NLO) properties. A parallel alignment of dipolar electron-donor-acceptor entities in one complex unit should be realized. Such arrangements should gain a maximum enhancement of the second harmonic generation due to the cooperative interaction between the D- π -A-single-strands. Within this architecture the orientation of the chromophores is realized by complexation. The metal centre plays two important roles: it is a powerful template to get the octupolar arrangement, and it can induce a strong charge transfer transition. Furthermore, the characterization of the complex compounds with respect to their NLO-properties should provide important contributions to the projected cooperative effects.

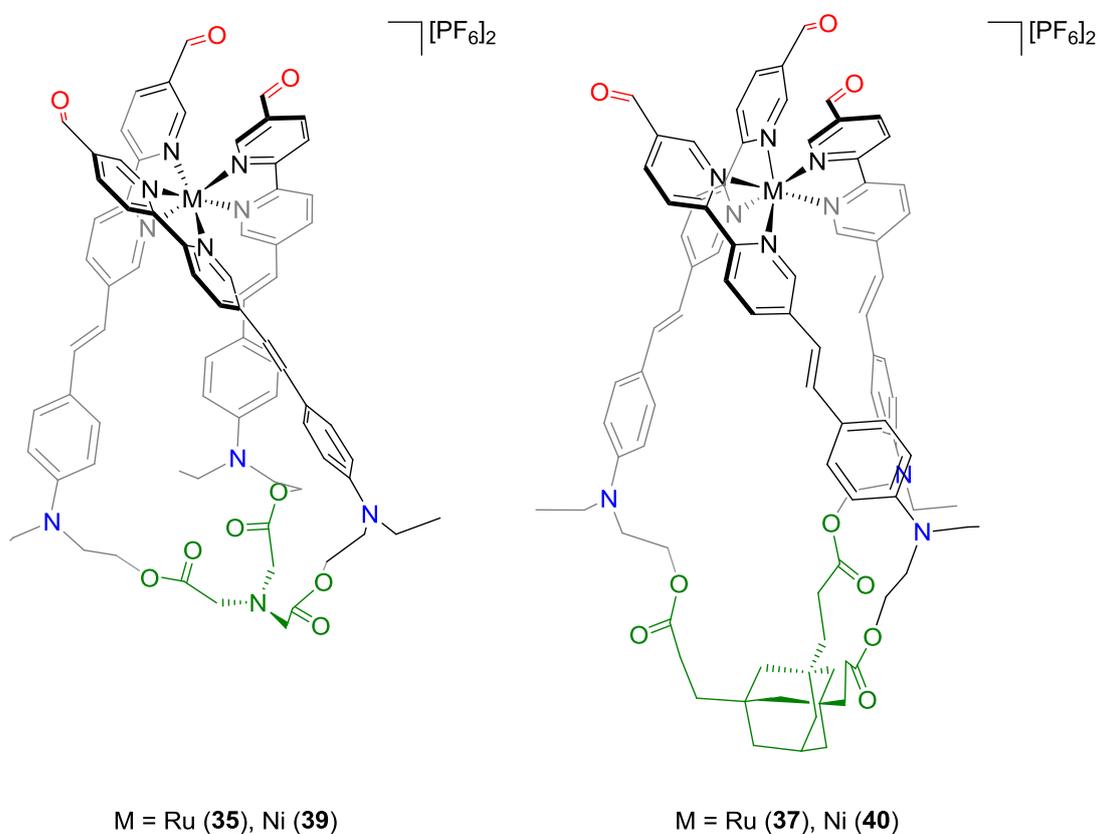


Figure 1: The ruthenium complexes **35** and **37** and the nickel complexes **39** and **40**. Only one of the two isomers (Λ -form) is shown here. The electron-acceptor is shown in red, the electron-donor in blue and the triester-based cap in green.

It was possible to synthesize two new D- π -A-trichromophores as chelate ligands. Similar to predecessor works of Bücherl^[2,6] and Lukaschek,^[3] three linear D- π -A-substituted bipyridine segments were attached to a tricarboxylic acid via *Steglich*-esterification in order to enforce the parallel arrangement of the dipoles. To obtain a tetrahedral preorientation an adamantane-based tricarboxylic acid and as counterpart a planar system like trimesic acid were used.

Five single-strand-based tris(bipy)-complexes could be prepared and investigated with nickel, ruthenium and zink. The coordination and characterization of the trichromophores was extremely difficult. The isolation of the mononuclear nickel (**39** and **40**) and ruthenium (**35** and **37**) complexes was achieved only in small quantities.

Hyper-Rayleigh scattering (HRS) in solution could be measured by a co-operation with the working group of *Koen Clays* in Leuven. The HRS measurements were performed with a high-sensitive setup for simultaneous discrimination between multi-photon fluorescence and HRS. It was possible to test eight complexes and two ligand systems, almost all of them showed increased first hyperpolarizabilities β_{HRS} . For the two paramagnetic nickel-complexes **39** and **40** very high values of about $1000 \cdot 10^{-30}$ esu were detected. The corresponding ruthenium counterparts **35** and **37** also had increased values around $600 \cdot 10^{-30}$ esu. Depending on the substitution pattern, the single-strand complexes ranged from 350 to $500 \cdot 10^{-30}$ esu.

These measurements and related DFT calculations, suggest that the two ligand systems **24** and **29** produce very similar distances between the single-strand fragments. It can be assumed that the tetrahedral preorientation of the adamantane building block can be compensated by the flexible carbon spacers between the base and the D- π -A-system. For both systems, the coordination environment at the metal core is likely to be unsymmetrical, since one single-strand fragment deviates from its linear shape to ensure an equivalent coordination of all three branches. This circumstance could also have an impact on the first hyperpolarizability.

As described by *Büchert et al.*, theoretical calculations predict an inter-strand excitation already for the free ligand **24**.^[6] It must be assumed that this effect is enhanced for the coordinated ligand.

The nickel complexes **39** and **40** undergo a strong increase in NLO-activity compared to the free ligand **24**. A tendency for such high β values in the case of nickel-containing tris(bipy)-complexes is not known from the literature.

The corresponding ruthenium complexes **35** and **37** show NLO-activity which is about 40 % lower than **39** and **40**, but still comparable to the corresponding Ni(II)- and Ru(II)-single-strand complexes.

It can be assumed that the electrostatic interaction between the D- π -A fragments simultaneously leads to a weakening and reinforcing effect and parallel a substantial increase of the NLO properties occurs through the incorporation of the metal center. Exciton coupling between the subunits, as shown in the work of *Holtmann et al.*,^[7] has already been judged to be counterproductive, since other tensor components are also significantly increased $\beta_{ijk} \neq \beta_{zzz}$.

However, it is important that this NLO-effect cannot be seen as the sum of its individual components, but as a collective of the D- π -A-system of the ligand, the electrostatic interaction between the molecular fragments, the interaction with the solvents and the respective metal center.^[8,9]

For further studies, the interaction of ligand and metal could be investigated more precisely by theoretical calculations. Since the preparation of such complexes is associated with an increased synthetic

effort, it would be conceivable to switch to smaller systems containing fewer variables, in order to obtain a better understanding of the contributions of the individual influencing factors.

1. Einleitung und Zielsetzung

In den letzten zehn Jahren hat sich die Anzahl der Internetnutzer weltweit nahezu verdreifacht.^[10] Nach einer Prognose von *eMarketer* könnte sich die Zahl bis 2021 auf beachtliche 4.13 Mrd. weiter steigern.^[11] In Deutschland gab es 2016 rund 62 Millionen private Nutzer, von denen 81 % Smartphones für die Internetnutzung verwendeten.^[12,13] Die hauptsächlichen Netzaktivitäten sind dabei Kommunikation und Mediennutzung.^[12] Die Nachfrage nach einem flächendeckenden Netzausbau und dem Umstieg von Kupferkabeln auf Glasfaserleitungen steigt stetig. Der Marktführer, die deutsche Telekom, verbuchte im 4. Quartal 2016 den höchsten Zuwachs bei den Glasfaser-Anschlüssen, den sie jemals in einem Quartal eingefahren haben. Der Markt bewegt sich insgesamt in Richtung *Highspeed* (Glasfaser)-Ausbau, obwohl viele Festnetznutzer immer noch durch Kupferkabel erreicht werden. Die Kupferleitungen haben dabei eine Übertragungsgeschwindigkeit von 50 MBit/s. 2018 soll das *Super-Vectoring* an den Start gehen, dass auf der bestehenden *Vectoring*-Infrastruktur aufgebaut werden soll, um Datengeschwindigkeiten von 250 MBit/s flächendeckend zu realisieren. Hierbei werden die Glasfaserleitungen bis zu den Kabelverzweigern am Straßenrand verlegt und von dort zum Endverbraucher mit Kupferkabeln verlängert.^[14]

Für Technologien, wie Glasfaserleitungen, werden Photonen als Informationsträger für die optische Datenübermittlung verwendet. Gegenüber der elektronischen Datenübermittlung kann hierbei eine größere maximale Bandbreite bei weniger störungsanfälliger Übertragung realisiert werden.

Der Bedarf an Photonen als Reagenz für moderne und zukünftige Technologien, wie beispielsweise im Bereich der Kommunikation, Datenübertragung, Bildgebung und Energiegewinnung, wird immer wichtiger. Optische Materialien müssen daher extremen Anforderungen genügen (z.B. für Solarzellen oder Photodetektoren), gleichzeitig aber trotzdem gute Transmissions-, Reflektions- und Streuungseigenschaften besitzen, die auch über lange Zeit und große Wellenlängenbereiche stabil sind.^[15]

Materialien für die nichtlineare Optik (NLO) spielen eine wichtige Rolle in der Datenübermittlung, denn für den Transport muss das elektronische Signal in ein optisches Signal umgewandelt werden. Diese Umwandlung wird durch den Einsatz von Transmittern realisiert, bei denen man sich den elektrooptischen Effekt zunutze macht, hierbei handelt es sich um einen NLO-Effekt zweiter Ordnung. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet von NLO-Materialien ist, neben der genannten Manipulation von optischen Signalen, der Einsatz als optischer Leistungsbegrenzer in der Lasertechnologie für Bereiche in Luft- und Raumfahrttechnik, Militär und Medizin.

Industriell werden heutzutage hauptsächlich anorganische Kristalle mit NLO-Eigenschaften eingesetzt, wie beispielsweise Bariummetaborat (BBO)^[16,17] oder Kaliumtitanylphosphat (KTP).^[17] Solche Kristalle können, aufgrund ihrer Transparenz und ihrer optischen Nichtlinearität, z.B. zur Frequenzverdopplung in Nd:YAG-Lasern eingesetzt werden. Neben diesen klassischen, anorganischen Vertretern

für NLO-Medien, wurden in der Vergangenheit auch Halbleiter,^[17] Nanomaterialien,^[18] Polymere,^[17] *Langmuir-Blodgett*-Filme,^[17,19] organische Verbindungen,^[20,21] sowie Komplexverbindungen^[22] hinsichtlich ihrer optischen Nichtlinearität untersucht.

Das Design und die Entwicklung solcher Materialien mit differenzierten Eigenschaftsprofilen erfordert die genaue Kenntnis der Einflussfaktoren auf die NLO-Eigenschaften. Der Arbeitskreis *Heck* beschäftigt sich daher bis heute mit der Erforschung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen von metallorganischen Verbindungen für die nichtlineare Optik.^[6,7,23,24]

Dabei befasst sich ein Schwerpunkt mit der molekularen NLO-Antwort von Donor-Akzeptor-substituierten Komplexen, deren einzelne π -Elektronensysteme in eine möglichst nahe, parallele Anordnung gebracht werden. 1992 konnte durch theoretische Berechnungen eine signifikante Erhöhung der NLO-Eigenschaften für eine solche Geometrie vorhergesagt werden.^[4] Weitere Berechnungen von *Wang* und *Liu* sagten ebenfalls kooperative Effekte zur Verstärkung bei einer Überkappung von drei Chromophoren voraus, die sich nicht antiparallel ausrichten können.^[7] In einer Arbeit von *Terenziani*, *D'Avino* und *Painelli* von 2007 wird ebenfalls auf die Schlüsselrolle von interchromophoren Wechselwirkungen bei der Einstellung molekularer Eigenschaften für den NLO-Bereich hingewiesen.^[8] Ziel dieser Arbeit war, aufbauend auf den Vorgängerarbeiten von *Holtmann*,^[25] *Büchert*^[2] und *Lukaschek*,^[3] einen Beitrag zur Aufklärung dieser kooperativen Effekte zu liefern. Dazu sollten drei Einzelstrangmoleküle über eine Basis verbunden und an ein Metallzentrum koordiniert werden, um die gewünschte Anordnung zu realisieren (siehe Abbildung 2).

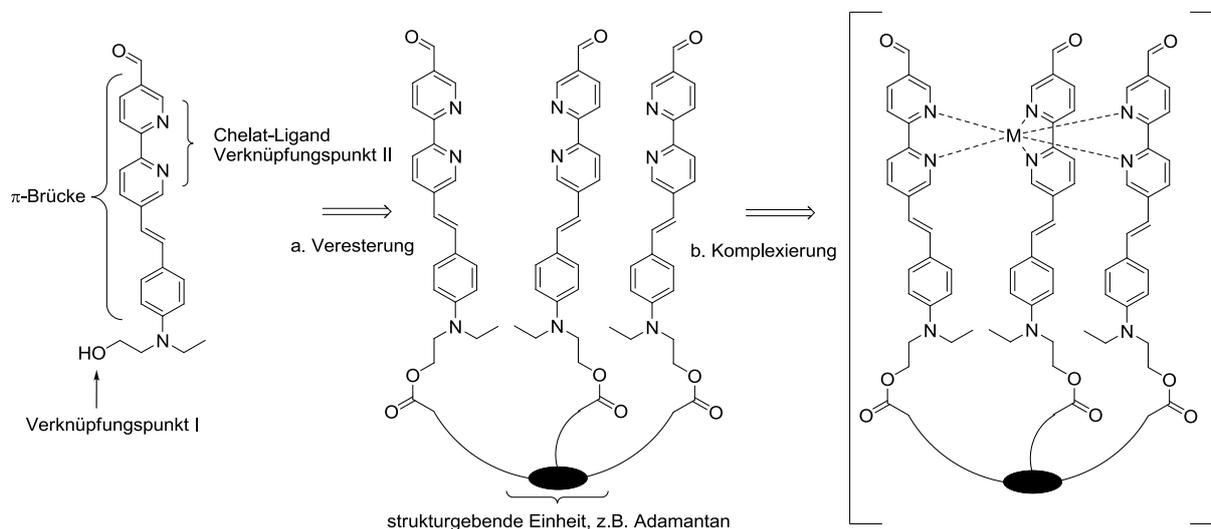


Abbildung 2: Schematische Synthesestrategie zur Herstellung des parallel angeordneten Trichromophors.

Büchert gelang dabei die Synthese eines sechszähligen Ligandensystems mit drei D- π -A-substituierten Einzelsträngen, die über eine Nitrilotriessigsäureester-Basis verbunden waren.^[6] Dieser Trichromophor beherbergt drei 2,2'-Bipyridin-Einheiten als Chelat-Liganden. Erste Versuche mit

Ruthenium und Nickel einen diamagnetischen/paramagnetischen Komplex zu isolieren, konnten bereits von *Lukashek* durchgeführt werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung der Ruthenium- und Nickel-Komplexe und in erster Linie die Variation des strukturgebenden Elements an der Basis des Liganden, z.B. durch den Einbau von Adamantan als sterisch-ridigem Baustein. Somit sollte die räumliche Nähe der Einzelstrang-Bausteine noch erhöht werden. Ferner sollte die Aldehydfunktion am oberen Ende der linearen Fragmente als Einstiegspunkt für die Einführung weiterer Akzeptorgruppen dienen. Neben dem präparativen Syntheseauftrag, beinhaltete der zweite Teil der Aufgabenstellung aber auch die Messung der NLO-Eigenschaften durch Hyper-Rayleigh-Streuung und die Interpretation hinsichtlich der prognostizierten, kooperativen Effekte.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Physikalische Grundlagen

2.1.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

Die Optik gehört zu den ältesten Naturwissenschaften und beschäftigt sich mit der Ausbreitung von Licht und dessen Wechselwirkung mit Materie. Viele Erscheinungen der klassischen Optik lassen sich auch im alltäglichen Leben beobachten, wie beispielsweise Reflexion und Brechung. Die historische Entwicklung der Wellenoptik führte von der Vorstellung des Lichtes als Strahlen, über die Welleneigenschaften, zu den *Maxwellschen* Gleichungen. Licht kann als Wellen verstanden werden, die aus miteinander gekoppelten, elektrischen und magnetischen Feldern bestehen (siehe Abbildung 3). Aus den *Maxwellschen* Gleichungen können zwei wichtige Folgerungen für den Durchgang (Transmission) von Lichtwellen durch ein Medium abgeleitet werden: a) zwei unabhängige Felder können sich dabei ungestört überlagern, aber beeinflussen sich gegenseitig nicht (Superpositionsprinzip), b) die Frequenz der Lichtwellen ändert sich nicht (Frequenzerhaltungssatz).^[26]

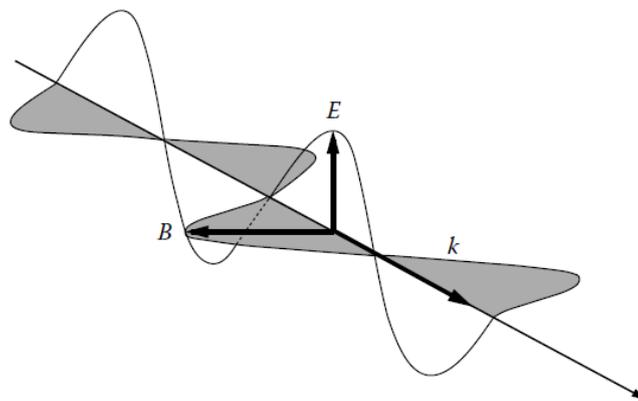


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer elektromagnetischen Welle. B beschreibt die magnetische und E die elektrische Feldkomponente. Der Wellenvektor k beschreibt die Richtung der Lichtwelle (entnommen aus Ref.:^[27]).

Beim Durchgang von Licht durch Materie führt das elektrische Feld E der Lichtwelle zu einer Krafteinwirkung auf die Elektronenhülle der Materie.

$$\mu_{ind} = \alpha \cdot E \quad (2.01)$$

Die Elektronen beginnen gegen den schweren Kern zu schwingen, dadurch entsteht ein oszillierendes Dipolmoment (μ_{ind}). Die Polarisierbarkeit α ist eine tensorielle Größe und vom Atom/Molekül abhängig. Für den Fall, dass das Molekül nicht zentrosymmetrisch ist, kann die molekulare Polarisation (p) des Moleküls als die Summe des induzierten Dipolmoments und des permanenten Dipols (μ_0) verstanden werden.^[27]

$$p = \mu_0 + \mu_{ind} \quad (2.02)$$

Die Summe aller dieser induzierten Dipole im Kollektiv von Atomen, nennt man induzierte Polarisation P_{ind} :

$$P_{ind} = \sum_i \mu_i(\omega) = N f_\omega \alpha E = \chi \cdot E \quad (2.03)$$

Für die makroskopische Betrachtung wird dann aus der Polarisierbarkeit die elektrische Suszeptibilität χ (N ist die Anzahl der Moleküle und f_ω der lokale Feldfaktor). Die Suszeptibilität enthält alle Informationen über die optischen Eigenschaften des makroskopischen Mediums.

Im stark vereinfachten Modell des *Lorentz-Oszillators* erhält man während des Schwingungsprozesses des Elektrons für kleine Auslenkungen einen linearen Zusammenhang zwischen Polarisation und Feldstärke. Die Kennlinie des Elektrons ist dann eine Gerade und somit kann die Schwingung als harmonischer Oszillator betrachtet werden (siehe Abbildung 4).^[28]

Die beschleunigte Ladung verursacht ihrerseits wieder ein Strahlungsfeld, das sich mit dem einstrahlten Feld überlagert. Hierbei soll der Index *ind* in Gleichung 2.01 und 2.03 verdeutlichen, dass es sich um frequenzabhängige Größen handelt und beispielsweise die induzierten Dipole mit derselben Frequenz oszillieren wie die anregende Strahlung.^[26–28]

Die genaue Beschreibung der mikroskopischen Polarisierungseigenschaften der Materie kann nur durch moderne, physikalische Feldtheorien, wie der Quantenoptik, erfolgen.^[29] Will man die Wirkung eines Lichtfeldes auf eine dielektrische Probe beschreiben, dann reicht die Betrachtung der elektrischen Dipolwechselwirkung im Allgemeinen aber aus, weil sie die stärkste der Kopplungen darstellt.^[28]

2.1.2 Nichtlinear-optische Effekte zweiter Ordnung

Seit der Entdeckung des Lasers (1961)^[30] können auch hohe Feldstärken der elektromagnetischen Strahlung realisiert werden, sodass auf das Elektron eine große Kraft wirkt und Materieproben stark angetrieben werden können und nichtlinear-optische (NLO) Beiträge zur Polarisation auftauchen.

Dabei ist die Auslenkung des Elektrons nicht mehr proportional zur angreifenden Kraft und die Näherung durch den harmonischen Oszillator versagt. Es kommt zu sogenannten Oberwellen, da das Elektron unter dem Einfluss einer zeitlich variierender (z.B. sinusförmigen) Feldstärke anharmonische Schwingungen vollführt. Die Polarisation P wird dann zu einer komplizierten Funktion der Feldstärke E (siehe Abbildung 4). Die vereinfachte Schreibweise kann als *Taylor*-Reihenentwicklung ausgedrückt werden und stellt eine allgemeine Beziehung der Größen E und P dar.^[26,28]

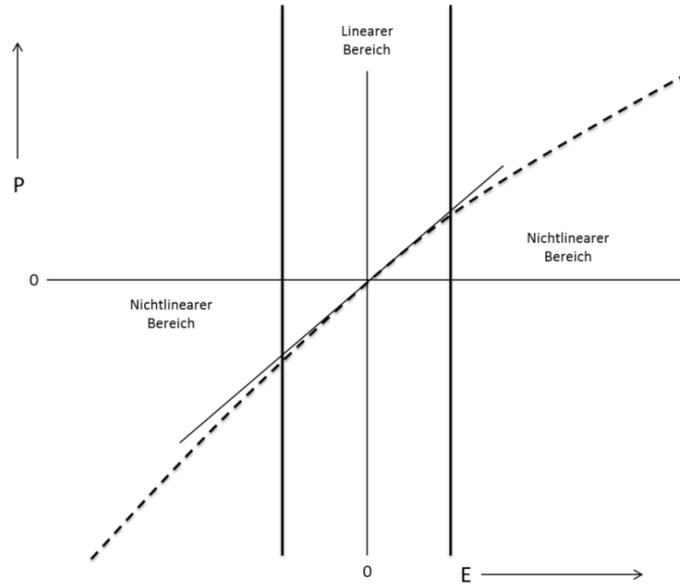


Abbildung 4: Lineare und nichtlineare Antwort der elektrischen Polarisation (P) auf die Stärke des einfallenden elektrischen Feldes (E) (entnommen und angepasst aus Ref.:^[27]).

Molekulare Betrachtung des Dipolmoments (die stoffabhängigen Größen β und γ nennt man Hyperpolarisierbarkeiten):

$$\mu_{ind} = \mu^{(1)} + \mu^{(2)} + \mu^{(3)} + \dots = \alpha \cdot E + \beta \cdot EE + \gamma \cdot EEE + \dots \quad (2.04)$$

Makroskopische Polarisation:

$$P_{ind} = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot EE + \chi^{(3)} \cdot EEE + \dots \quad (2.05)$$

Effekte, die mit $\chi^{(1)}$ verknüpft sind, nennt man lineare Effekte, der $\chi^{(2)}$ -Tensor charakterisiert die NLO-Effekte zweiter Ordnung, $\chi^{(3)}$ dritter Ordnung usw. Für monochromatische Felder besitzt die Feldstärke keine beliebige Zeitabhängigkeit und muss als Summe monochromatischer, komplexer Felder $E(\omega)$ dargestellt werden, wodurch die Suszeptibilitäten frequenzabhängige und komplexe Größen werden.^[26,28]

Die höheren Ordnungen der nichtlinearen Anteile, wie $\beta \cdot EE$ und $\gamma \cdot EEE$ aus Gleichung 2.04, werden sehr schnell kleiner, sodass beträchtliche Feldstärken erforderlich sind, um diese Effekte zu provozieren. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die linearen Anteile $\mu^{(1)}$ (bzw. $P^{(1)}$) und die nichtlinearen Anteile zweiter Ordnung $\mu^{(2)}$ (bzw. $P^{(2)}$) des induzierten Dipolmoments (bzw. der Polarisation) berücksichtigt.

NLO-Effekte zweiter Ordnung werden makroskopisch durch die elektrische Suszeptibilität $\chi^{(2)}$, bzw. auf molekularer Ebene durch die erste Hyperpolarisierbarkeit β , quantifiziert.^[27]

$$\mu_{2.Ord.} = \mu_0 + \mu^{(1)} + \mu^{(2)} = \mu_0 + \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 \quad (2.06)$$

$$P_{2.Ord.} = P_0 + P^{(1)} + P^{(2)} = P_0 + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 \quad (2.07)$$

wobei μ_0 als permanentes Dipolmoment bzw. P_0 als permanente Polarisation dem asymmetrischen, anharmonischen Potential für Elektronen in nicht zentrosymmetrischen Molekülen Rechnung trägt. Eine Voraussetzung für NLO-Effekte zweiter Ordnung ist, dass das Molekül bzw. die makroskopische Probe nicht zentrosymmetrisch ist, also kein Inversionszentrum aufweist, da sonst alle Tensor-Komponenten von $\chi^{(2)}$ bzw. β null werden.^[27]

Betrachtet man die NLO-Effekte zweiter Ordnung als Wechselwirkung der elektrischen Feldkomponente $E(\vec{r}, t)$ der monochromatischen Lichtwellen zweier Frequenzen ω_1 und ω_2 mit den Elektronen der Probe, wird die Beschreibung der quadratischen Polarisation $P^{(2)}$ deutlich komplizierter. Für das einfallende, elektrische Feld gilt dann:

$$E(\vec{r}, t) = E_{0,1} \left(e^{i\vec{k}_1 \vec{r} - i\omega_1 t} + cc \right) + E_{0,2} \left(e^{i\vec{k}_2 \vec{r} - i\omega_2 t} + cc \right) \quad (2.08)$$

mit dem zeitabhängigen Phasenterm ωt und dem raumabhängigen Phasenterm $\vec{k} \vec{r}$ (\vec{k} ist die Wellenvektor und \vec{r} ist der Ortsvektor), wobei ω die Kreisfrequenz des elektromagnetischen Feldes darstellt (gleichbedeutend mit $2\pi\nu$; ν ist dabei die Frequenz) und cc deutet auf den konjugiert-komplexen Zusammenhang hin.^[27] Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung 2.07 ein, erhält man für $P^{(2)}$ folgende Zusammensetzung:

$$P^{(2)} = 2\chi^{(2)}E_{0,1}^2 + 2\chi^{(2)}E_{0,2}^2 + \chi^{(2)}E_{0,1}^2 \left(e^{i2k_1 r - i2\omega_1 t} + cc \right) + \chi^{(2)}E_{0,2}^2 \left(e^{i2k_2 r - i2\omega_2 t} + cc \right) + 2\chi^{(2)}E_{0,1}E_{0,2} \left(e^{i(k_1+k_2)r - i(\omega_1+\omega_2)t} + cc \right) + 2\chi^{(2)}E_{0,1}E_{0,2} \left(e^{i(k_1-k_2)r - i(\omega_1-\omega_2)t} + cc \right) \quad (2.09)$$

Man kann Gleichung 2.09 auch als *Fourier*-Komponenten in Bezug auf die Frequenz darstellen:^[27]

$$P^{(2)} = P^{(0)} + P^{(2\omega_1)} + P^{(2\omega_2)} + P^{(\omega_1+\omega_2)} + P^{(\omega_1-\omega_2)} \quad (2.10)$$

Betrachtet man nun die Ausdrücke 2.09 und 2.10 fällt auf, dass sich die nichtlineare Interaktion aus frequenzunabhängigen, statischen Termen $P^{(0)}$ (optische Gleichrichtung, *electro-optical rectification (EOR)*), Termen mit der doppelten Frequenz $P^{(2\omega)}$ (*second harmonic generation (SHG)*) und Licht mit einer neuen Frequenz, die sich entweder aus der Summe $P^{(\omega_1+\omega_2)}$ (*sum-frequency generation (SFG)*) oder aus der Differenz $P^{(\omega_1-\omega_2)}$ (*difference-frequency generation (DFG)*) von ω_1 und ω_2 ergeben, zusammensetzt (siehe Abbildung 5). Ein weiterer NLO-Effekt ergibt sich, wenn eines der elektrischen Felder ein statisches elektrisches Feld ist, dann tritt der sogenannte *Pockels-Effekt (electro-optic effect)* auf.^[19,27,31]

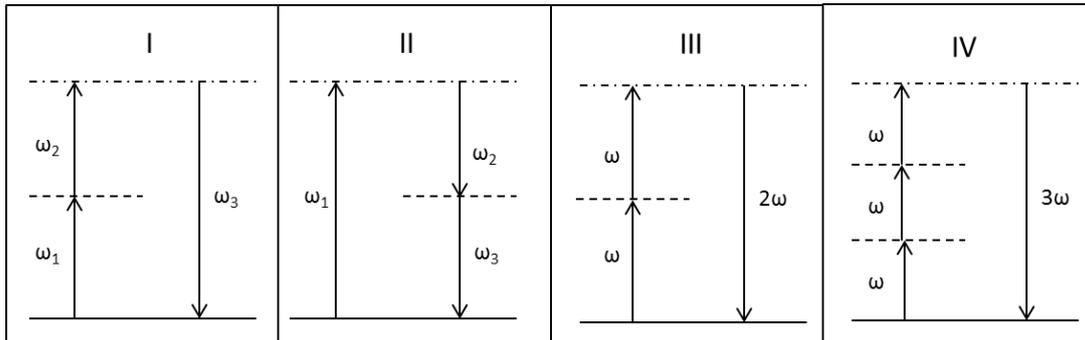


Abbildung 5: Schematische Energielevel-Betrachtung zu den NLO-Effekten: (I) Summenfrequenzerzeugung (SFG), (II) Differenzfrequenzerzeugung (DFG), (III) Spezialfall von (I), wenn $\omega_1 = \omega_2$: Frequenzverdopplung (SHG) und (IV) Frequenzverdreifachung (THG) als Beispiel für einen NLO-Effekt dritter Ordnung, der nur bei hohen Feldstärken beobachtbar ist. Die obere, gestrichelte Linie steht hier für ein virtuelles Energieniveau, das sich aus den Energiezuständen des Moleküls, sowie mehrerer Photonen des Strahlungsfeldes, zusammensetzt (entnommen und angepasst aus Ref.:^[31]).

Für die vereinfachte Betrachtung der linearen und nichtlinear optischen Effekte kann man die effektive Suszeptibilität definieren:

$$P_{ind} = (\chi^{(1)} + \chi^{(2)}E)E = \chi_{eff}E \quad (2.11)$$

Für hohe Feldstärken wird so auch klar, dass der Brechungsindex n abhängig von der Feldstärke wird:^[27]

$$n^2 = 1 + 4\pi\chi_{eff} = 1 + 4\pi(\chi^{(1)} + \chi^{(2)}E) \quad (2.12)$$

2.1.3 Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation)

In Kapitel 2.1.2 wurde bereits kurz darauf hingewiesen, dass es mehrere NLO-Effekte zweiter Ordnung gibt. Ein Spezialfall ist die sogenannte Frequenzverdopplung, auf die hier näher eingegangen werden soll. Den SHG-Effekt kann man sich phänomenologisch als die Kombination von zwei Photonen zu einem Photon mit genau der doppelten Energie (also mit halbiertes Wellenlänge) vorstellen (siehe Abbildung 6). Man kann diesen Effekt in Anlehnung an Gleichung 2.10 ebenfalls in mehrere Anteile aufteilen:

$$P_{SHG} = P^{(0)} + P^{(1)}(\omega) + P^{(2)}(2\omega) \quad (2.13)$$

Dabei erhält man den statischen Anteil $P^{(0)}$, die Grundwelle $P^{(1)}(\omega)$ mit der ursprünglichen Frequenz und einen Anteil mit der doppelten Frequenz $P^{(2)}(2\omega)$. Im NLO-Material wird durch diese induzierte Polarisation also eine Sekundärstrahlung mit der Frequenz 2ω erzeugt, die durch Phasenanpassung konstruktiv überlagert werden kann, beispielsweise für die Umwandlung von rotem in grünes Laserlicht.^[31]

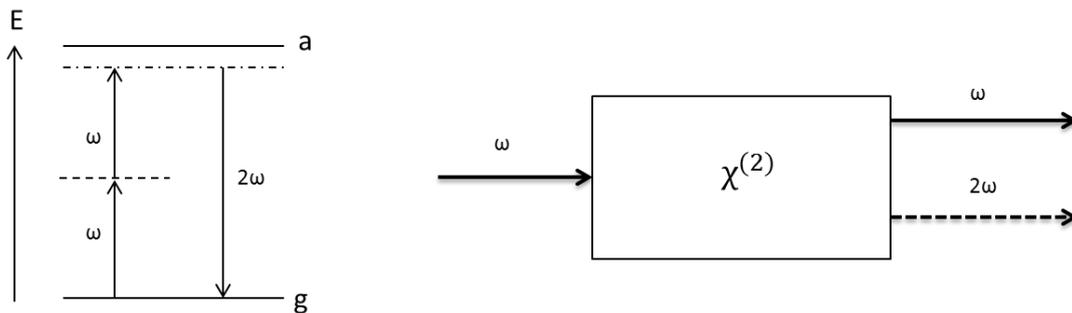


Abbildung 6: **Links:** Schematische Darstellung des SHG-Effektes, (g) und (a) stellen dabei den Grund- bzw. angeregten Zustand dar; der SHG-Effekt kann als Spezialfall des Frequenzmischens verstanden werden, für $\omega_1 = \omega_2$, beispielsweise für monochromatische Lichtquellen mit hoher Photonendichte. Die gestrichelte Linie stellt einen virtuellen Zustand dar, der sich aus den Energiezuständen des Moleküls, sowie einem oder mehrerer Photonen des Strahlungsfeldes, zusammensetzt. **Rechts:** Geometrie der Frequenzverdopplung durch ein NLO-Material; bei idealen Bedingungen ist es möglich beinahe die gesamte Feldstärke des einfallenden Lichtes umzuwandeln (entnommen und angepasst aus Ref.:^[31]).

Man kann den SHG-Effekt als entarteten Fall des SFG-Effektes, als „drei-Wellenmischen“, verstehen - die beiden elektrischen Felder $E_{0,1}$ und $E_{0,2}$ haben die gleiche Frequenz und nehmen sich „gegenseitig“ nicht wahr.^[27] In aller Kürze soll hier der Vollständigkeit halber erwähnt sein, dass die Hyperpolarisierbarkeit und die elektrische Suszeptibilität von Symmetrie-Eigenschaften abhängen. Dabei sind

Zeitumkehrinvarianz und Permutationen fundamentale Eigenschaften der Suszeptibilität selbst, während räumliche Symmetrien die strukturellen Eigenschaften des NLO-Materials reflektieren. Wie bereits erwähnt, werden daher für alle zentrosymmetrischen Medien die Tensor-Komponenten $\chi_{ijk}^{(2)}$ null, sodass keine NLO-Effekte beobachtet werden können (ijk sind dabei als die Raumrichtungen im kartesischen Koordinatensystem zu verstehen).^[27]

2.1.4 Beschreibung von NLO-Chromophoren

Aufgrund der Materialabhängigkeit der Polarisation und der damit einhergehenden Verzerrung der Schwingung der atomaren Dipole, können NLO-Chromophore mit asymmetrischer Ladungsverteilung gezielt synthetisiert werden. Für eine besonders aussagekräftige Beziehung zwischen Struktur und Wirkung ist es aber zweckmäßig optisch-aktive, eindimensionale Chromophore mit hohen β -Werten zu entwerfen. Dabei haben sich in der Vergangenheit insbesondere Substanzen mit folgenden Eigenschaften als NLO-aktiv gezeigt.^[22]

- leicht polarisierbar
- asymmetrische Ladungsverteilung
- konjugierte π -Elektronen-Systeme
- nicht zentrosymmetrische Packung im Kristall
- nicht zentrosymmetrische Moleküle

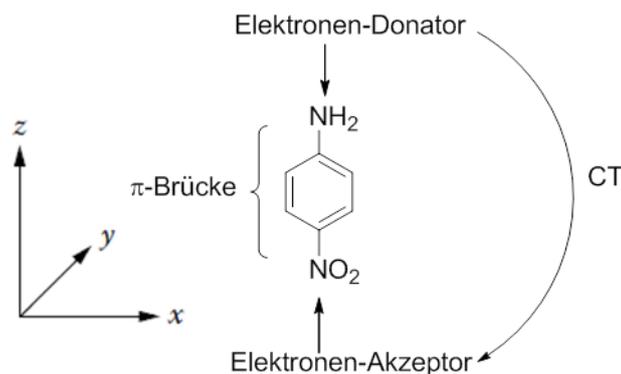


Abbildung 7: *p*-Nitroanilin als Prototyp für typische 1D-D- π -A-Chromophore im molekularen xyz -Koordinatensystem (entnommen und angepasst aus Ref.:^[27])

Die asymmetrische Ladungsverteilung kann durch den gezielten Einbau von Donor- und Akzeptorgruppen realisiert werden, sodass lineare, dipolare Chromophore (D- π -A) entstehen (siehe Abbildung 7). Bei anderen geometrischen Anordnungen können auch quadrupolare und oktopolare Chromophore abgebildet werden, wobei nur die linearen und oktopolaren Chromophore keine Zentrosym-

metrie aufweisen.^[21] Vorteile dieser Systeme sind die schnellen und ausgeprägten NLO-Eigenschaften in weiten Frequenzbereichen.^[22]

Ein prominentes Beispiel für ein organisches Molekül mit diesem Substitutionsmuster ist *p*-Nitroanilin (PNA). Man nennt solche Verbindungen auch *push-and-pull* Chromophore.

Die Beschreibung und Voraussage der NLO-Aktivität ist von elementarem Interesse für das Design von neuen NLO-Chromophoren. Die genaue Analyse aller Beiträge zur ersten Hyperpolarisierbarkeit ist jedoch nicht trivial. Neben quantenmechanischen Modellen, wie dem *Sum-Over-State* Modell^[19,32] und dem semi-empirischen *Free-Electron* Modell^[19] gibt es auch einfachere Betrachtungen, wie beispielsweise das Zwei-Niveau Modell^[33] und als Weiterentwicklung das Zwei- und Drei-Niveau Modell.^[21] Bei diesen beiden Modellen wird jeweils die erste Hyperpolarisierbarkeit mit der Energie des Donor-Akzeptor-Charge-Transfer-Übergangs (DACT), also dem HOMO-LUMO Übergang, korreliert.

2.1.5 Zwei- und Drei-Niveau Modell

Als Grundlage für die Betrachtung der Beiträge zur ersten Hyperpolarisierbarkeit dient bis heute das Zwei-Niveau-Modell. Und obwohl das Zwei-Niveau Modell^[33] von *Oudar* und *Chemla* aus dem Jahre 1977 für viele Substanzen nicht ausreichend genau ist, ermöglicht es doch eine einfache und gute Abschätzung des β -Wertes für 1D-NLO-Chromophore. Demnach setzt sich die erste Hyperpolarisierbarkeit von *p*-Nitroanilin aus zwei Beiträgen zusammen

$$\beta = \beta_{add} + \beta_{CT} \quad (2.14)$$

β_{add} berücksichtigt die Wechselwirkungen der individuellen Substituenten mit dem π -System, während β_{CT} durch die Wechselwirkung der Donor- und Akzeptorfunktion bestimmt wird. Der Ausdruck β_{add} kann für viele Systeme vernachlässigt werden, wodurch sich die induzierte Polarisation hauptsächlich aus dem entsprechenden DACT-Übergang zusammensetzt.^[33]

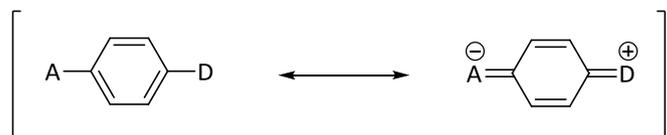


Abbildung 8: Mesomere Grenzstrukturen der D- π -A-Chromophore. Die ungeladene Resonanzform entspricht eher dem Grundzustand (links) und die geladene Resonanzform eher dem angeregten Zustand (rechts).

Der Grundzustand ist dabei näherungsweise die ungeladene Resonanzform und der angeregte Zustand beschreibt die geladene Resonanzform (siehe Abbildung 8). Dies kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) \cong \frac{3e^2}{2\hbar m} \cdot \frac{\omega_{ag} f \Delta\mu_{ag}}{(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} \quad (2.15)$$

Mit f als Oszillatorstärke, e der Elementarladung, m der Masse des Teilchens und \hbar als $h/2\pi$. Die Oszillatorstärke hängt mit dem Übergangsdipolmoment μ_{ag} zusammen, sodass sich durch Einsetzen und Erweiterung nach der *Taylor*-Konvention ergibt:^[34,35]

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{6\Delta\mu_{ag}(\mu_{ag}^2)}{(\hbar\omega_{ag})^2} \cdot \frac{\omega_{ag}^4}{(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} \quad (2.16)$$

Der frequenzunabhängige erste Faktor aus Gleichung 2.16, der dem Grenzwert $\omega \rightarrow 0$ entspricht, kann als sogenannte statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 ausgedrückt werden.

$$\beta_0 = \frac{6\Delta\mu_{ag}(\mu_{ag}^2)}{\Delta E_{ag}^2} \quad (2.17)$$

Der Wert für β_{CT} wird sehr groß, wenn die Frequenz des anregenden Lichtes ω bzw. die Frequenz der SHG-Sekundärstrahlung 2ω ähnliche Werte wie die Frequenz des optischen Übergangs ω_{ag} annimmt. Hier kommt es daher leicht zur Resonanzverstärkung, was die Vergleichbarkeit der β -Werte stark herabsetzt. Es ist daher zweckmäßig aus experimentell bestimmten Werten die statische Hyperpolarisation zu berechnen und diese dann zu vergleichen.^[21] Das Modell veranschaulicht, dass die Größe von β hauptsächlich durch den HOMO-LUMO Übergang bestimmt wird. Für komplizierte Wechselwirkungen oder auch für Organmetallverbindungen müssen aber auch andere Übergänge berücksichtigt werden.^[17,19]

Auf der Grundlage dieses Modells wurde gezeigt, dass es eine optimale Kombination von Donor- und Akzeptorgruppen, sowie der Konjugationslänge des π -Systems, gibt. Dabei haben nicht unbedingt die stärksten Donor/Akzeptor-Funktionen auch die höchste NLO-Aktivität.^[22]

Eine Weiterentwicklung des Zwei-Niveau Modells, stellt die Zwei und Drei-Niveau Betrachtung dar. Das D- π -A-Substitutionsmuster der Chromophore führt im Allgemeinen zu einem tiefliegenden Charge-Transfer-Übergang zwischen dem Grund- (g) und dem angeregten Zustand (a), der mit einer großen Änderung des elektrischen Dipolmoments $\Delta\mu_{ag}$ und einem großen Übergangsdipolmoment μ_{ag} einhergeht (siehe Abbildung 9).^[21] Die erste Hyperpolarisierbarkeit solcher π -konjugierten, organischen Donor-Akzeptor-Moleküle wird meistens durch nur eine signifikante β -Komponente beschrie-

ben: β_{zzz} , die nur die molekularen Dipole auf der z -Achse berücksichtigt. Für ein Molekül wie p -Nitroanilin mit einer C_{2v} -Symmetrie reduziert sich der β -Tensor unter Berücksichtigung der *Kleinman*-Symmetrie auf nur drei unabhängige Komponenten. Unter der Näherung, dass alle z_{yy} -Anteile im Vergleich zu der Polarisierung in z -Richtung (Dipolorientierung D- π -A-System) als vernachlässigbar klein gesehen werden, reduzieren sich die unabhängigen Anteile des β -Tensor auf β_{zzz} und $\beta_{zxx} = \beta_{xzx} = \beta_{zzx}$.^[27] Für eindimensionale, lineare D- π -A-Chromophore kann β_{zzz} in guter Näherung als der dominante Beitrag zur ersten Hyperpolarisierbarkeit gesehen werden. Für die Frequenzverdopplung ergibt sich dann ein Zusammenhang zum einstrahlenden Licht der Frequenz ω (mit ω_{ag} als Frequenz des optischen Überganges):^[21,34,35]

$$\beta_{zzz}^{(ag)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{6\Delta\mu_{ag}(\mu_{ag})^2}{(\Delta E_{ag})^2} \cdot \frac{\omega_{ag}^4}{(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} \quad (2.18)$$

Gleichung 2.18 entspricht dabei Gleichung 2.16. Die erste Hyperpolarisierbarkeit lässt sich hierbei mit der Energie des CT-Übergangs korrelieren, dem Übergangsdipolmoment und der Differenz des Dipolmoments der Zustände (g) und (a).

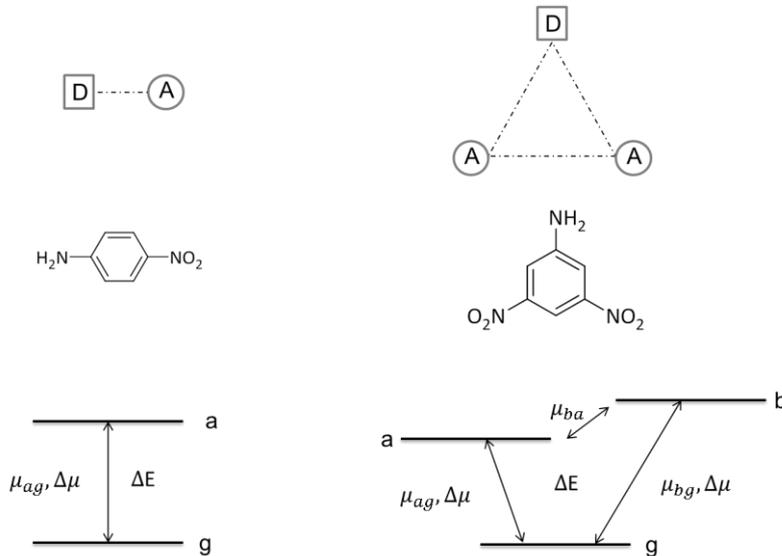


Abbildung 9: **Links:** Beispiel für ein 1D-Chromophor, p -Nitroanilin; **Rechts:** Beispiel für ein 2D-Chromophor, 3,5-Dinitroanilin. Darunter sind jeweils die charakteristischen Parameter für die NLO-Chromophore gezeigt.^[21,31]

Für Systeme, in denen die Donor-Akzeptor-Gruppen nicht linear angeordnet sind, sondern eine Fläche aufspannen, ergibt sich aus dieser Mehrdimensionalität, dass die xyy -Komponenten der ersten Hyperpolarisierbarkeit nicht mehr vernachlässigbar sind. Für 2D-Chromophore wird eine drei Niveaue Betrachtung nötig, da es nun drei Übergangsdipolmomente zwischen dem Grundzustand (g) und zwei

angeregten Zuständen (a) und (b) gibt (siehe Abbildung 9), die parallel zur molekularen z -Achse verlaufen. Man erhält also eine „zweidimensionale“, erste Hyperpolarisierbarkeit.

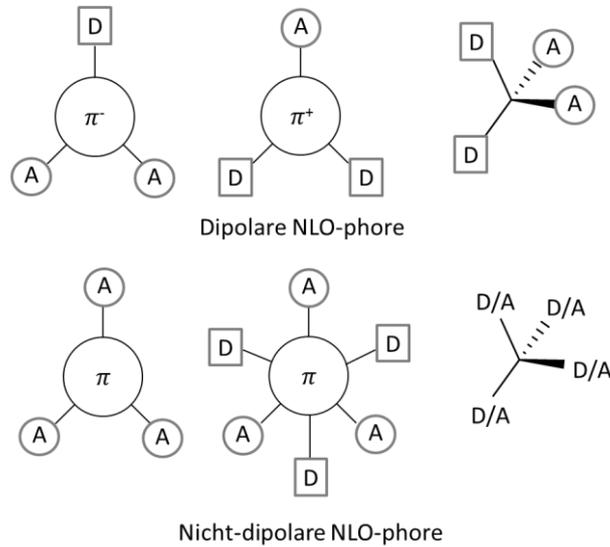


Abbildung 10: Strukturtemple für dipolare NLO-Chromophore und nicht-dipolare NLO-Chromophore.^[21,36]

Für Moleküle mit C_3 oder höherer Symmetrie können diese Näherungen für den β -Tensor sehr unzutreffend werden (siehe Abbildung 10). Für dipolare Moleküle kann β aber trotzdem bei räumlicher Trennung der Donor- und Akzeptor-Funktionen auch bei höheren Symmetrien zu einer zweidimensionalen Größe reduziert werden, wenn die Donor-Akzeptor-Übergänge in diesem Fall energetisch sehr ähnlich werden.^[21]

2.1.6 Einflussgrößen auf die erste Hyperpolarisierbarkeit β

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über die Einflussgrößen auf die erste Hyperpolarisierbarkeit gegeben werden. Diese Betrachtungen gelten allerdings nur für die Beurteilung von dipolaren, eindimensionalen NLO-Chromophoren. Für komplexere Systeme können diese Modelle nur als grobe Trends verstanden werden.

Aus dem Zwei-Niveau-Modell (siehe Kapitel 2.1.5) ergeben sich die Einflussfaktoren ΔE als Energie des CT-Übergangs, das Übergangsdipolmoment μ_{ag} und die Differenz des Übergangsdipolmoments $\Delta\mu_{ag}$ des Grundzustands zum angeregten Zustand (Gleichung 2.18).^[24,35]

Konjugationslänge/-effizienz

Bei den vorgestellten *push-and-pull* Chromophoren wird angenommen, dass das Dipolmoment mit dem Ladungsabstand zwischen dem Donor- und dem Akzeptor korreliert. Das bedeutet, dass signifikante Dipolmomentänderungen mit verlängerten π -Systemen zu erwarten sind. Man kann also, einen größeren NLO-Effekt bei steigender Konjugationslänge erwarten. Es konnte allerdings mittlerweile gezeigt werden, dass es bei diesen Molekülen eine Art Sättigungskonjugationslänge gibt, ab der die β -Werte nicht weiter zunehmen. Es hat sich auch herausgestellt, dass die Verbindung zwischen Donator und Akzeptor am besten über eine π -Brücke aus sp^2 - und sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen realisiert werden sollte. Um die Stabilität zu erhöhen können Alkylsubstituenten oder Ringstrukturen (z.B. Aromaten) eingefügt werden. Nachteilig an diesen Systemen ist die erhöhte Neigung zur Fluoreszenz und der Abschwächung der Konjugationseffizienz in Bezug auf die NLO-Eigenschaften.^[24,37]

Donor-/Akzeptorstärke

Die Kombination zwischen besonders starken Akzeptoren mit besonders starken Donatoren führt nicht zwangsläufig zu den größten β -Werten. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass jede der Einflussfaktoren (ΔE , μ^{ag} , $\Delta\mu^{ag}$) für bestimmte Kombinationen ein Maximum erfährt. Um eine Abschätzung zur optimalen Donor-/Akzeptorstärke durchzuführen, kann man die Bindungslängenalternanz betrachten. Es handelt sich hierbei um ein Struktur-Eigenschafts-Konzept von *Marder et al.*, das als Längendifferenz zwischen Doppel- und Einfachbindungen im dipolaren System definiert ist.^[38,39,40] Abhängig von der Resonanzform des Systems, die durch die Donor-/Akzeptorstärke dominiert wird, kann die Bindungslängenalternanz positive oder negative Werte annehmen.

Gängige Donor- und Akzeptorfragmente für NLO-phore sind:^[40]

Donor: $\text{NMe}_2 > \text{NHMe} > \text{SMe} > \text{NH}_2 > \text{SH} > \text{OMe} > \text{OH} \dots$

Akzeptor: $\text{SO}_2\text{CF}_3 > \text{NO}_2 > \text{SO}_2\text{Me} > \text{SOCF}_3 > \text{CN} > \text{COOH} > \text{CONH}_2 > \text{CHO} \dots$

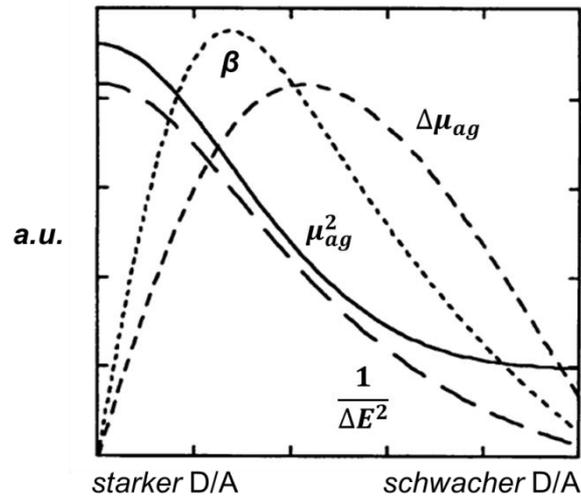


Abbildung 11: Abhängigkeit der Parameter β , $\Delta\mu_{ag}$, μ_{ag} und ΔE von der Donator- bzw. Akzeptorstärke (entnommen und angepasst aus Ref.:^[39]).

Lösungsmittel

Für die NLO-Eigenschaften einer Substanz hat das umgebende Medium einen starken Einfluss auf die erste Hyperpolarisierbarkeit.^[40,41] Es gibt allerdings kein zuverlässiges Vorhersagemodell.

2.1.7 Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit

Die älteste Bestimmungsmethode für die NLO-Aktivität von pulverförmigen Proben ist die *Kurtz-Pulvermethode*^[42] aus dem Jahr 1968, die allerdings für die Betrachtung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen ungeeignet ist.^[22] Später wurden Verfahren entwickelt, die die Messung in Lösung ermöglichen, wie die EFISHG-Methode^[43] (*Electric field Induced Second Harmonic Generation*), die HRS-Methode^[44] (*Hyper-Rayleigh Scattering*) oder auch EOA-Messungen^[19] (*Elektrooptische Absorptionsmessungen*).

Die Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit erfolgte für die vorliegende Arbeit durch Hyper-Rayleigh-Streuung in Lösung.^[44] Daher wird im Folgenden diese Methode näher vorgestellt. Für weitergehende Informationen wird auf die einschlägige Literatur verwiesen.

Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS) in Lösung

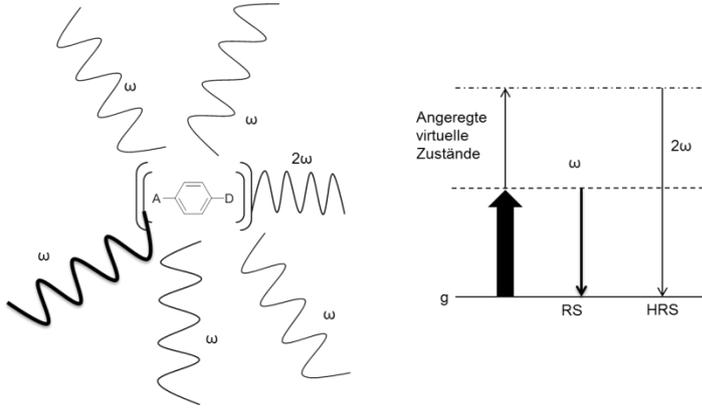


Abbildung 12: Vereinfachte Darstellung der Rayleigh-Streuung (RS) und der Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS) (entnommen und angepasst aus Ref.:^[27]).

Für die HRS-Methode macht man sich die Hyper-Rayleigh-Streuung zunutze, die das nichtlineare Analogon zur Rayleigh-Streuung darstellt.^[27] Dabei bezeichnet die Rayleigh-Streuung die elastische Streuung elektromagnetischer Wellen an Teilchen und ist zum Beispiel für die Blaufärbung des Himmels verantwortlich. Hyper-Rayleigh-Streuung beinhaltet den nichtlinearen, optischen Beitrag für hohe Feldstärken

und ist ein NLO-Effekt zweiter Ordnung, der direkte Rückschlüsse auf die elektrische NLO-Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ erlaubt.^[44] Wie bereits in Kapitel 2.1.4 erwähnt, können diese Effekte nur aus nicht-zentrosymmetrischen Medien erzeugt werden, dies gilt sowohl für Feststoffe,^[45] als auch für Lösungen.^[27] Diese Bedingung ist, sowohl für die molekulare, aber auch die makroskopische Betrachtungsebene gültig. Lösungen können hierbei als isotropes Ensemble von zufällig angeordneten, gelösten Chromophoren in einem Lösungsmittel betrachtet werden. Für diese Systeme wird eine Abweichung von der Zentrosymmetrie nur durch die räumliche und zeitliche Fluktuation der molekularen, induzierten Dipole möglich, wodurch ein schwaches NLO-Signal zweiter Ordnung erzeugt wird. Das so entstandene, inkohärente Hyper-Rayleigh-Signal stammt dann nur von der individuellen, nichtlinearen Streuung und kann direkt mit der molekularen ersten Hyperpolarisierbarkeit β korreliert werden (SHG-Effekt).^[27] Für die Intensität $I_{2\omega}$ der Hyper-Rayleigh Streuung ergibt sich dann:

$$I_{2\omega} = \frac{16\pi^5}{c\lambda^4 r^2} N f_\omega^4 f_{2\omega}^2 \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I_\omega^2 \quad (2.19)$$

Mit N als Anzahl der Chromophore, f_ω und $f_{2\omega}$ als lokale Feldfaktoren, r die Distanz zum Streuzentrum, λ als fundamentale Wellenlänge, c als Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und I_ω als Intensität der anregenden Strahlung. Die Klammern um die erste Hyperpolarisierbarkeit bezeichnen dabei den Mittelwert der Orientierung (Rotationsmittelwert des Quadrats von β).^[27]

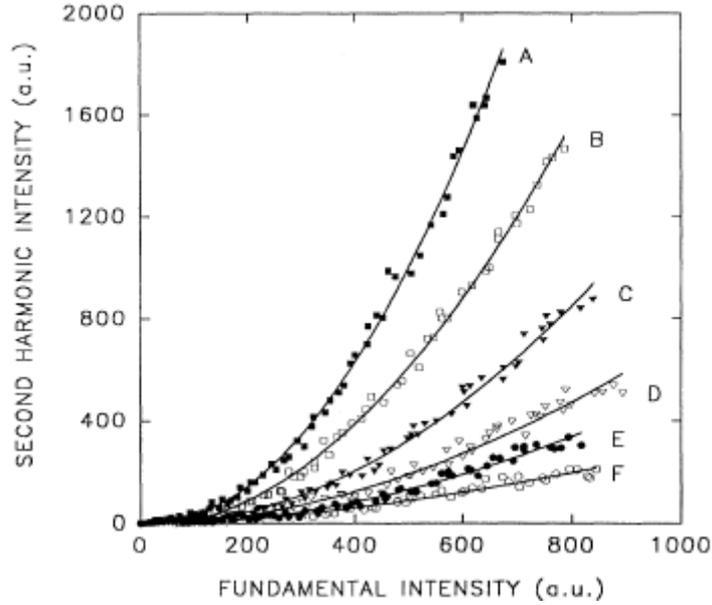


Abbildung 13: Zusammenhang zwischen der eingestrahlten Intensität I_ω und der Intensität des HRS-Signals $I_{2\omega}$ (entnommen aus Ref.:^[44]).

Der Zusammenhang zwischen $\langle \beta_{HRS} \rangle$ und der molekularen Tensor-Komponente β aus Kapitel 2.1.2 und 2.1.5 besteht in der Geometrie der Streuung und der Polarisation der Strahlung. Daher werden klassische HRS-Experimente in einem 90° Winkel angeordnet: der anregende Lichtstrahl propagiert in X -Richtung und ist in Z -Richtung polarisiert, während das Streulicht in Y -Richtung detektiert wird. Diese Koordinaten unterscheiden sich von dem vorher genutzten molekularen, kartesischen Koordinatensystem xyz . Für unpolarisiertes Streulicht, wenn beide Polarisationen mit gleicher Sensitivität detektiert werden, besteht der Informationsgehalt, den β beinhalten kann, aus:^[27]

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle \quad (2.20)$$

Für eine C_{2v} -Symmetrie wie für p -Nitroanilin setzen sich diese Größen unter Berücksichtigung der molekularen β -Tensoren wie folgt zusammen:^[27]

$$\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = \frac{1}{7} \beta_{zzz}^2 + \frac{6}{35} \beta_{zzz} \beta_{zxx} + \frac{9}{35} \beta_{zxx}^2 \quad (2.21)$$

$$\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle = \frac{1}{35} \beta_{zzz}^2 - \frac{2}{105} \beta_{zzz} \beta_{zxx} + \frac{11}{105} \beta_{zxx}^2 \quad (2.22)$$

Analog zum Zwei- bzw. Drei-Niveau Modell (Kapitel 2.1.5) kann für p -Nitroanilin gezeigt werden, dass β_{zzz} neben β_{zxx} die dominantere, molekulare Größe in z -Richtung ist und daher lässt sich vereinfacht ausdrücken:^[27,46]

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle \approx \left(\frac{1}{7} + \frac{1}{35} \right) \beta_{ZZZ}^2 \quad (2.23)$$

Diese Näherung gilt nicht, wenn keine linearen, dipolaren Systeme betrachtet werden. Für die Betrachtung und Interpretation der ersten Hyperpolarisierbarkeit ist es demnach zweckmäßig verschiedene Aspekte der molekularen Symmetrie des Analyten zu kennen.^[27]

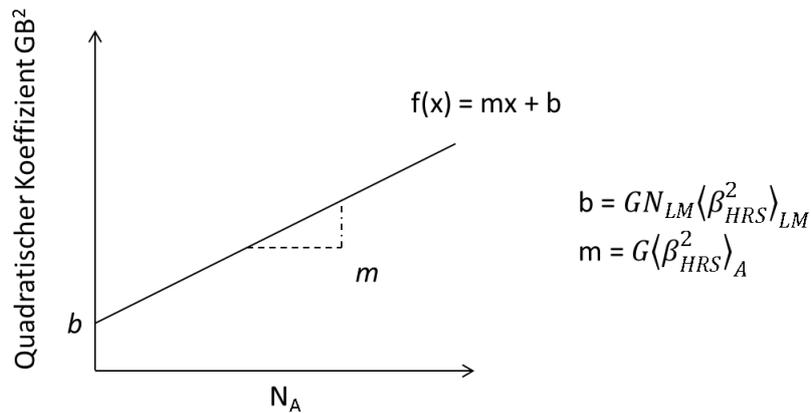


Abbildung 14: Der quadratische Koeffizient GB^2 wird aus den gemessenen Kurven (siehe Abbildung 13) erhalten: (entnommen und angepasst aus Ref.:^[44]).

Bei der experimentellen Ermittlung der β -Werte muss die Probe als Zwei-Komponenten-System aus Lösungsmittel und Analyt betrachtet werden, sodass sich das inkohärente HRS-Signal aus Streulicht des Lösungsmittels (LM) und des Analyten (A) zusammensetzt. Aus Gleichung 2.19 wird so:^[46]

$$I_{2\omega} = G(N_{LM} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{LM} + N_A \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_A) I_{\omega}^2 \quad (2.24)$$

Wobei die Gerätekonstante G alle experimentellen Faktoren beinhaltet, wie beispielsweise die Wellenlänge, die Feldfaktoren, die Distanz zum Streuzentrum usw. G kann durch Anpassung einer quadratischen Funktion an die Messwerte ermittelt werden (siehe Abbildung 14):

$$GB^2 = \frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}^2} = G(N_{LM} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{LM} + N_A \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_A) \quad (2.25)$$

Wenn das verwendete Lösungsmittel nicht-zentrosymmetrisch (z.B. CHCl_3) ist, produziert es sein eigenes SHG-Signal und kann so während der Messung einer Konzentrationsreihe als interne Kalibration genutzt werden, um $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_A$ zu bestimmen. Für verdünnte Lösungen kann man dabei näherungsweise davon ausgehen, dass sich die Dichte der Lösungsmittelmoleküle gleich der Dichte des reinen Lösungsmittels verhält.^[46] Für zentrosymmetrische Lösungsmittel ist diese interne Referenzmethode

nicht möglich, da der $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{LM}$ -Anteil nicht groß genug ist. Hier muss dann eine externe Referenz eingesetzt werden, die einen bekannten $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{ref}$ -Wert hat. Von der Referenzsubstanz (z.B. *p*-Nitroanilin) und dem Analyten müssen dann Konzentrationsreihen vermessen werden, sodass man mithilfe der Steigungen m der beiden Messreihen, schließlich $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_A$ ermitteln kann.^[44]

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_A = \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{ref} \frac{m_A}{m_{ref}} \quad (2.25)$$

Da die Methode ausschließlich auf lokalen, räumlichen und zeitlichen Abweichungen zur Zentrosymmetrie in Lösungen beruht, müssen gepulste, hochfokussierte Laserstrahlen verwendet werden, um die benötigten Intensitätsspitzen zur Erzeugung eines messbaren Signals zu gewährleisten.^[27] Einige Werte, die in dieser Arbeit besprochen werden, wurden aus Vorgängerarbeiten^[6,7] mit dem Laser- messtand des AK *Hecks* in Hamburg bestimmt, der einen Nd:YAG-Laser verwendet.^[44] Bei dem Messstand im AK *Clays* handelt es sich um einen hoch sensitiven Aufbau für HRS-Messungen zur parallelen Detektion von Lösungsmittelsignalen und Multi-Photonen-Fluoreszenz über den spektralen Bereich.^[46] Zur Erzeugung der Laser-Pulse wurde ein Ti:Saphir-basierter regenerativer Verstärker verwendet, wodurch sich eine Pulslänge von 2 ps bei einer Repetitionsrate von 1.5 kHz realisieren lässt. Mithilfe eines optischen Verstärkers kann die Wellenlänge im Bereich von 300 nm bis 3 μ m flexibel eingestellt werden. Die frequenzverdoppelte Strahlung wird dabei üblicherweise in einem Wellenlängenbereich von 600-800 nm detektiert, sodass die einfallende Wellenlänge zwischen 1072-1600 nm liegen muss. Vom ursprünglichen Laserstrahl werden etwa 5 % abgeleitet und durch einen BBO-Kristall frequenzverdoppelt, mit einem dichromatischen Spiegel getrennt und mit einer PIN-Diode detektiert. Auf diese Weise können Fluktuationen des Laser-Pulses überwacht und korrigiert werden. Der restliche Laser-Puls wird auf die Probe fokussiert, bei der es sich um eine verdünnte Lösung in einer Küvette (1 cm Weglänge) handelt (siehe Abbildung 15). Der Laser-Strahl ist dabei so positioniert, dass durch Sammellinsen eine Reabsorption des HRS-Signals minimiert wird. Das erzeugte HRS-Signal wird dann im rechten Winkel gesammelt und durch einen ICCD-Detektor mit *Single-Photon*-Sensitivität über den spektralen Bereich aufgezeichnet.^[46]

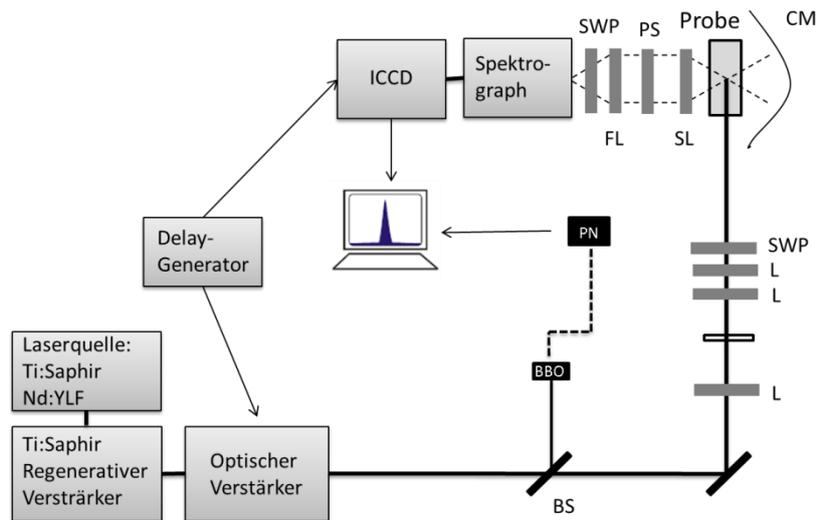


Abbildung 15: Vereinfachter, schematischer Aufbau des HRS-Setups (entnommen und angepasst aus Ref.:^[46]) L: zylindrische Linsen, BS: Strahlteiler, PN: PIN-Diode, SWP: Wellenlängendurchlaßfilter, PS: Polarisationsverwürler, SL: Sammellinse, FL: fokussierende Linse, CM: Konfokalen Spiegel.

So erhält man nicht nur einige Messpunkte, sondern kann ein gesamtes Spektrum abbilden. Auf diese Weise ist es möglich das HRS-Signal quantitativ von Multi-Photonen-Fluoreszenz (siehe Kapitel 3.4.2 und 3.4.4) zeitlich aufgelöst zu trennen.^[46]

Vergleichbarkeit der ersten Hyperpolarisierbarkeit β

Wie bereits vorgestellt, ist die erste Hyperpolarisierbarkeit die Kenngröße für NLO-Effekte zweiter Ordnung. In der Vergangenheit hat die Verwendung unterschiedlicher Konventionen dafür gesorgt, dass man beim Vergleich der β -Werte große Sorgfalt walten lassen musste. *Levine* und *Bethea* verglichen 1975 verschiedene, experimentelle Werte aus unterschiedlichen Arbeitsgruppen und fassten die Unterschiede zusammen.^[47] Etwas später wurde sich dann mit der Vergleichbarkeit von theoretischen und experimentellen β -Werten beschäftigt und der Notwendigkeit die erste Hyperpolarisierbarkeit einheitlich zu definieren.^[48,49] *Willets et al.* diskutierte 1992 vier unterschiedliche Konventionen: a) die T-Konvention, die eine *Taylor-Reihenentwicklung* verwendeten, um das induzierte Dipolmoment im Hinblick auf ein externes elektrisches Feld zu beschreiben, b) die B-Konvention, die dazu die Störungsreihenentwicklung (*perturbation series expansion*) nutzt, c) die X-Konvention in der alle numerischen Faktoren von β enthalten sind und d) die B*-Konvention, die für EFISHG-Messungen zur Beschreibung von Ergebnissen in Lösung verwendet wird.^[49] Trotz dieser Konventionen, konnten theoretische Werte oftmals nicht mit den experimentellen Werten verglichen werden.^[50] *Reis* griff das

Thema 2006 nochmals auf und beschäftigte sich ausführlich mit den vier Konventionen. Hierbei wurde herausgestellt, dass die ursprünglichen Definitionen sich einzig auf die mikroskopische Betrachtung bezogen. Bei dem Vergleich verschiedener β -Werte (HRS, EFISHG) für PNA ließ sich zeigen, dass noch weitere Einflussfaktoren problematisch sind.^[46,51–53]

- Kalibration: EFISHG-Messungen werden mit dem SHG-Signal von Quartz kalibriert, das sich über die Jahre mehrmals änderte (für α -Quartz von 1.0 pm/V bis 0.6 pm/V bei 1064 nm).^[54]
- Kalibration: Für die HRS-Messungen werden hingegen oftmals $\beta_{z, \text{EFISHG}}$ -Werte aus EFISHG-Messungen verwendet, beispielsweise für Chloroform, obwohl sich die Gewichtung der β_{ijk} -Komponenten in β_{HRS} (für CHCl_3) davon stark unterscheidet. Für PNA ist als Gegenbeispiel der relevante Anteil an β tatsächlich entlang der Dipolachse (z-Achse), somit gilt hier in guter Übereinstimmung $\beta_{\text{HRS}} \sim \beta_{zzz}$ und somit $\beta_{zzz, \text{HRS}} \sim \beta_{z, \text{EFISHG}}$.^[46,53]
- Dipolmoment: Die Berechnung von β_z aus den EFISHG-Ergebnissen setzt die Kenntnis des molekularen Dipolmoments voraus, was experimentell ermittelt werden muss. Die für PNA ermittelten Werte unterscheiden sich, je nach Quelle, dabei stark.^[53]
- Feldfaktoren: Es sind verschiedene Formen für die lokalen Feldfaktoren in Gebrauch.^[52,53]
- Theoretische Berechnungen: DFT-Berechnungen führen meistens zu viel größeren β -Werten, da die Standardmethoden die Dispersion von β meist überschätzen.^[55] Die theoretischen Vorhersagen für β -Werte in Lösung, mit beispielsweise UHF- oder MP2-basierten Methoden, ergeben zwar oft unterschiedliche Ergebnisse, können aber unter Berücksichtigung von beispielsweise der dynamischen Elektronenkorrelation, trotzdem in vernünftige Übereinstimmung mit den experimentellen Werten gebracht werden.^[53,56,57]

2.2 Metallorganische Verbindungen für die nichtlineare Optik

Die Entwicklung von NLO-Materialien konzentrierte sich um 1960 zunächst auf die Herstellung rein anorganischer Systeme in Form von Kristallen, wie beispielsweise LiNbO_3 oder KH_2PO_4 . Einige Jahre später wurden auch rein organische Materialien als Alternative untersucht, da sie wesentlich günstiger sind und viele Variationsmöglichkeiten bieten. Dabei wurde auch das Konzept des *push-and-pull* Chromophors entwickelt (vgl. Kapitel 2.1.4). Im weiteren Verlauf erscheint daher der Einbau von Metallen in NLO-Systeme nur folgerichtig. Bei metallorganischen Systemen können Metall→Ligand oder Ligand→Metall-CT-Banden im sichtbaren Bereich auftreten, was meist mit einem NLO-Effekt zweiter Ordnung einhergeht. Darüber hinaus besitzen sie oft einen energetisch tiefliegenden angeregten Zustand mit einem Dipolmoment, das sich deutlich vom Grundzustand unterscheidet. Derartige

CT-Übergänge leisten wesentliche Beiträge zur ersten Hyperpolarisierbarkeit β (vgl. Kapitel 2.1.5). Der CT-Übergang definiert sich dabei über eine große Oszillatorstärken, sodass Elektronendichte zwischen dem Metallzentrum und den Liganden verschoben wird. Weitere Vorteile sind, dass Metallzentren extrem starke Donor- oder Akzeptor-Eigenschaften haben können und durch Redoxvorgänge veränderlich sind. Schließlich können derartige Metallzentren auch Stereozentren sein, die als essentielle Voraussetzung für den SHG-Effekt in nicht-punktsymmetrischen Raumgruppen kristallisieren (vgl. Kapitel 2.1.4).^[22]

Green et al. berichteten 1987, dass ein Ferrocenderivat gute SHG-Aktivität zeigte, wodurch Metallocene im weiteren Verlauf einen besonderen Stellenwert auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik erhielten.^[58] Parallel dazu wurde eine große Zahl Übergangsmetallorganischer Komplexe mit Carbonyl-, Aren-, Pyridin- oder chiralen Phosphanliganden untersucht. Viele dieser Komplexe kristallisierten allerdings punktsymmetrisch, sodass die β -Werte gegen Null gingen.^[22] Eine Reihe Pentacarbonyl(pyridin)-wolfram- σ -Komplexe lieferte hingegen gute Werte und Erkenntnisse zur Donor- und Akzeptor-Verteilung in solchen Systemen. In der zweiten Hälfte der achtziger Jahre fand man heraus, dass oktaedrische Metallkomplexe der Form $[M(NO)LXZ]$ ($M = Mo, W$; $L = \text{Tris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borat}$; $X = I, Cl$; $Z = O, NH, OPh, NPh$) ausgezeichnete SHG-Eigenschaften aufweisen.^[22] Auch quadratisch-planare Metallkomplexe der Form $M(PEt_3)_2X(p\text{-Nitrophenyl})$ ($M = Pd, Pt$; $X = Cl, Br, I$) besitzen, als ausgezeichnete Elektronendonatoren, SHG-Aktivität.^[59] Für gemischtvalente Spezies wie $[(CN)_5Ru(\mu-CN)Ru(NH_3)_5]^+$ konnten hohe β -Werte von 10^{-27} esu ermittelt werden.^[60] Neben diesen Verbindungen gab es auch einige Silane und Nitridometallverbindungen, die potentiell NLO-Eigenschaften aufweisen.^[22] Heutzutage existiert eine große Vielfalt von anorganischen Materialien, wie Nanokristalle, Nanopartikel, Nanodrähte, Metallcluster und Quantum Dots, die hinsichtlich ihrer NLO-Eigenschaften untersucht wurden. Im Bereich der Metallorganik wurden ebenfalls zahlreiche Übergangsmetallkomplexe mit verschiedenen Metallzentren und unterschiedlichen Ligandensystemen hergestellt und untersucht. Einen guten Überblick über NLO-Materialien als optische Leistungsbegrenzer bietet der Artikel von *Dini, Calvete* und *Hanack* aus dem Jahr 2016.^[15] Für diese Arbeit werden im Folgenden ausschließlich Systeme vorgestellt, die das Kernfragment 2,2'-Bipyridin enthalten oder eine vergleichbare, parallele Anordnung der einzelnen Chromophore aufweisen. Für alle weiteren metallorganischen NLO-Systeme wird auf die einschlägige Literatur verwiesen.

2.2.1 Ein oft genutzter Ligand: 2,2'-Bipyridin

In diesem Kapitel soll ein Überblick über den Kenntnisstand zu Bipyridin-Komplexen in Bezug auf ihre NLO-Aktivität gegeben werden. Bipyridine sind seit ihrer Entdeckung Ende des 19. Jahrhunderts, gut charakterisierte und oft verwendete Bausteine im Design von Komplexverbindungen.^[61] 1888 wurde der erste Bipyridin-Eisenkomplex durch *Blau* hergestellt.^[62] Dabei hat sich 2,2'-Bipyridin (bipy)

seither als besonders stabiler und funktionalisierbarer Chelatligand erwiesen, der ganze Datenbanken mit seiner Chemie füllen kann.^[63] Im Gegensatz zu Brenzcatechin und Acetylacetonat, handelt es sich bei 2,2'-Bipyridin um einen neutralen Liganden, der mit zwei Stickstoffatomen an das Metallzentrum koordiniert.^[61]

Die quadratische NLO-Suszeptibilität von oktopolaren Metallkomplexen, wie dem $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ - und dem $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Komplexen, wurden erstmals von *Zyss et al.*^[64] 1993 bestimmt, dabei wurden für das $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Kation β -Werte von ca. $230 \cdot 10^{-30}$ esu ermittelt. Diese wurden später durch HRS-Messungen auf ca. $25 \cdot 10^{-30}$ esu korrigiert, da hier nun zwischen Lumineszenz und SHG-Signal unterschieden werden konnte.^[51]

1989 veröffentlichten *Sakaguchi et al.* einen Ruthenium(II)-tris(2,2'-bipyridin)-Komplex **1** für die Anwendung in *Langmuir-Blodgett* Filmen.^[65] Dafür wurde einer der drei Bipyridin-Liganden durch Amid-Gruppen modifiziert. Mit dieser Veröffentlichung konnte gezeigt werden, dass MLCT-Übergänge in Metallkomplexen sehr hilfreich bei der Erzeugung von SHG-Aktivität ($70 \cdot 10^{-30}$ esu) sind.

Calabrese und *Tam* konnten 1987 einen Rhenium Komplex der Form $(\text{bipy})\text{Re}(\text{I})(\text{CO})_3\text{X}$ (**2**) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CF}_3\text{SO}_3$) in einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisieren und so mit der *Kurtz-Pulvermethode* SHG-Werte in der Größenordnung 1.6–3.0-mal höher als Harnstoff ermitteln.^[66]

Ähnliche Ergebnisse erzielten *Chiang et al.* mit Eisen-Salen-Komplexen **3** (siehe Abbildung 16).^[67,68]

Die ersten EFISHG-Studien an Pyridin-, Bipyridin-, und Phenantrolin-Komplexen mit zusätzlichen Carbonylliganden wurden an Komplexen der Form $\text{M}(\text{CO})_5(\text{py})$, $\text{M}(\text{CO})_4(1,10\text{-phenanthrolin})$ und $\text{M}(\text{CO})_5(4\text{-}[(E)\text{-2-phenylvinyl}]\text{pyridin})$ mit Chrom, Molybdän und Wolfram durchgeführt, deren NLO-Werte zwischen -2 bis $-20 \cdot 10^{-30}$ esu lagen.^[69] Die Arbeitsgruppe von *Eisenberg* konnte ähnlich große Werte für eine Serie von (Diimin)(dithiolat)-Komplexen mit Nickel, Platin und Palladium ermitteln.^[70]

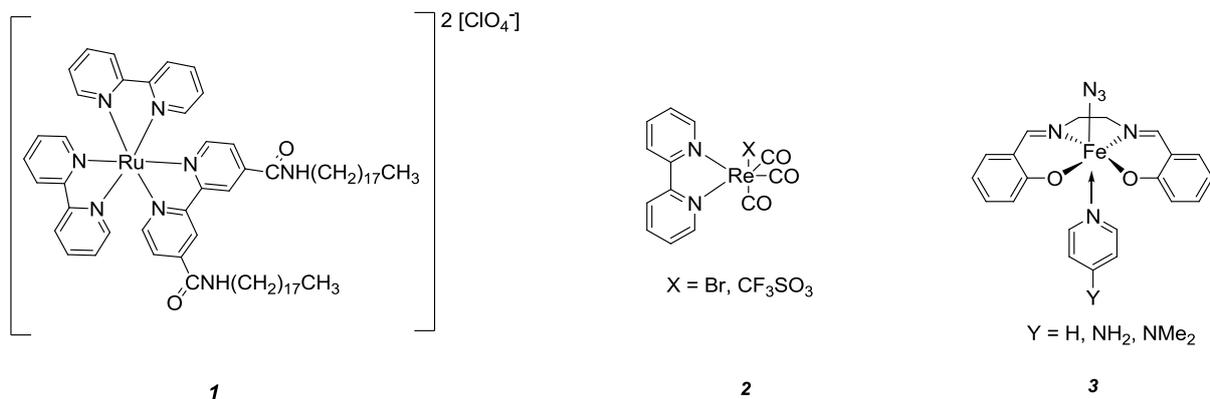


Abbildung 16: Ruthenium(II)-tris(2,2'-bipyridin)-Komplex **1** für LB-Filme,^[65] der Rhenium(I)komplex **2**^[66] und ein Fe(salen)(4-Y-pyridin) N_3 -Komplex **3**.^[68]

1999 konnten *Coe et al.* für Ruthenium(II)-Komplexe der Form $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{L})][\text{PF}_6]_3$ ($\text{L} = N$ -Methyl-4,4'-bipyridin oder N -4-acetylphenyl-4,4'-bipyridin) mittels HRS-Messungen β -Werte von bis zu $800 \cdot 10^{-30}$ esu veröffentlichen.^[71]

Das Konzept des dipolaren Pyridins/Bipyridins mit π -Donor-Substitution für einen Intraligand-Charge-Transfer (ILCT) wurde von *Bourgault et al.* etabliert.^[72,73] Dabei wurde zunächst ein 4,4'-unsymmetrisch substituiertes 2,2'-Bipyridin, das eine Donor-Gruppe trägt, an ein Elektronen-Akzeptor-Komplexfragment koordiniert, beispielhaft als Verbindung **4** und **5** gezeigt.^[72] Ein weiteres Strukturmotiv für die Herstellung solcher dipolarer NLO-phore war die Nutzung und Funktionalisierung von 4-[(*E*)-2-Phenylvinyl]pyridin (Verbindung **6** und **7**) und ähnlicher Struktur motive.^[73–75,76,77]

Anschließend konnten auch homoleptische tris(bipy)-Komplexe wie **9** hergestellt werden.^[73] Derartige oktaedrischen, oktopolaren Metall-Bipyridin Komplexe markierten, neben ihren tetraedrischen Vertretern, den Startschuss einer vielfältigen Komplexchemie für die nichtlineare Optik.^[64,78–83,84,85,86]

Hierbei ließen sich durch die Stabilität und Handhabung des bipy-Liganden Monomere, Dimere, Trimere, Heptamere und Polymere (multi-Oktupole) realisieren.^[79,81]

Vance und *Hupp* vermuteten für diese 4,4'-substituierten 2,2'-Bipyridin-Komplexe (siehe Abbildung 18) eine totale Hyperpolarisierbarkeit, die sich aus der Summe der Hyperpolarisierbarkeiten der Interligand-Charge-Transfer- und der Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge zusammensetzt, welche aber entgegengesetzte Vorzeichen haben und daher destruktiv interferieren.^[87] Daraus ergab sich ein theoretisches Ranking der Metallzentren nach $\beta(\text{Zn}) > \beta(\text{Ru}) > \beta(\text{Fe})$, das die experimentell ermittelten Werten aber nicht komplett erklären konnte.^[79] Allen Komplexen dieser Art ist allerdings gemein, dass sie sich bei ungefähr 765 nm als starke Zwei-Photonen-Absorber präsentieren.^[15]

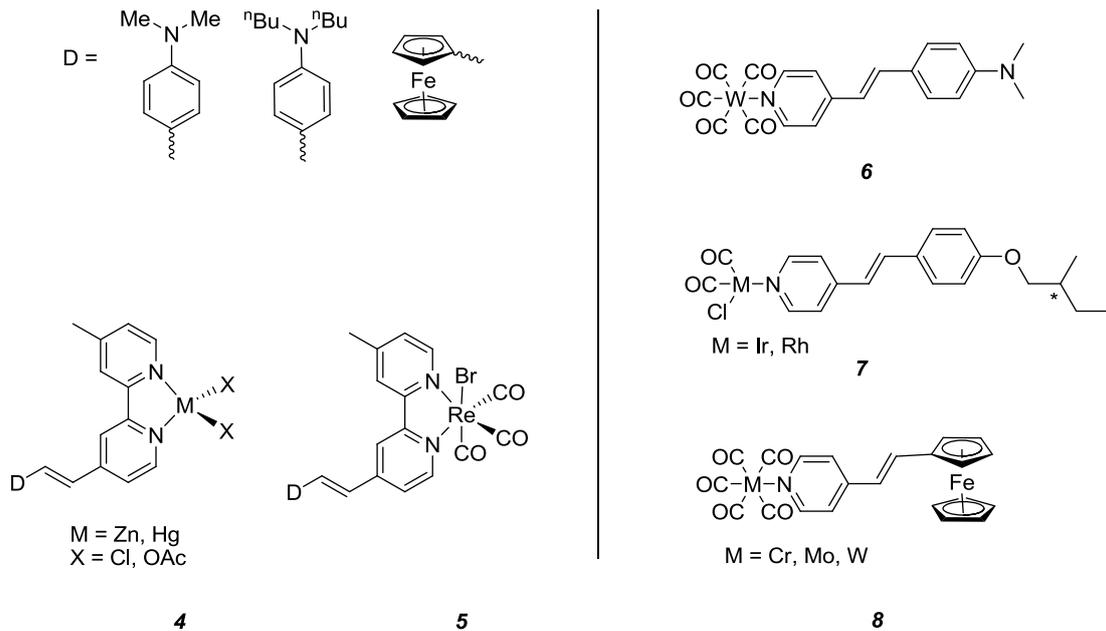


Abbildung 17: Beispiele für dipolare Pyridyl-Komplexe; links die 4-Alkenyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin-Komplexe^[72] **4** und **5**, rechts die 4-Styrylpyridin-Komplexe **6**^[74] und **7**^[75] und ein heterobimetallischer Ferrocenyl-Komplex **8**.^[77]

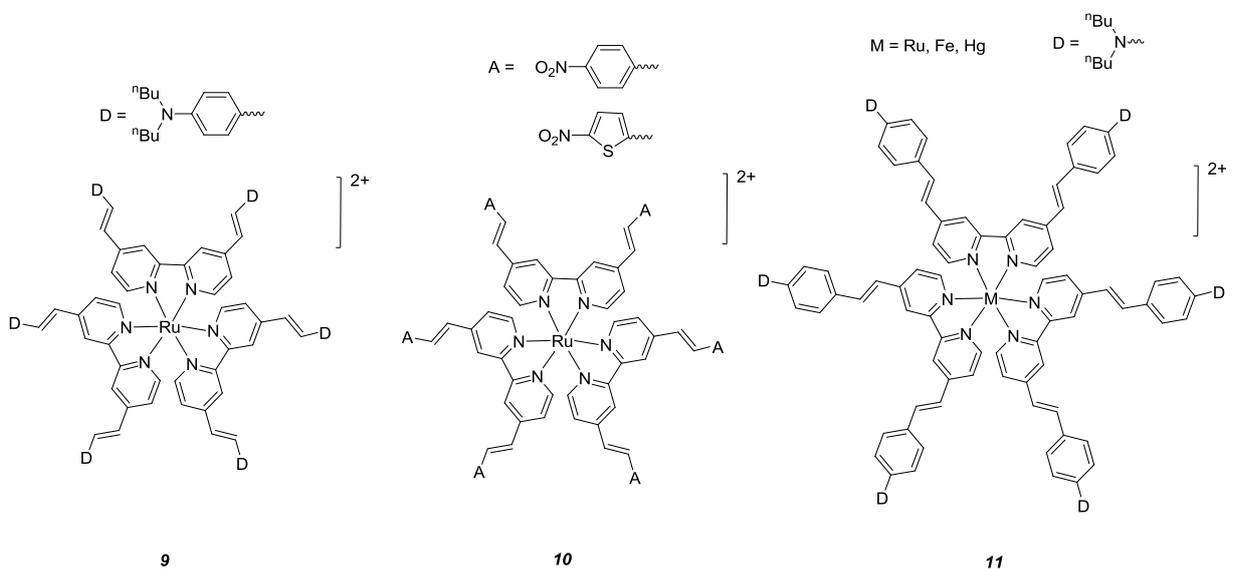


Abbildung 18: Beispiele für homoleptische Tris(bipy)-Komplexe mit symmetrisch-substituierten 2,2'-Bipyridin-Liganden, die entweder Donator-Gruppen (**9**^[73] und **11**^[78]) oder Akzeptor-Gruppen (**10**^[78]) tragen. Die β -Werte von **10** konnten nicht ermittelt werden, wohingegen für die Ru(II)komplexe (**11**) per HRS bis zu $1000 \cdot 10^{-30}$ esu gemessen werden konnten.

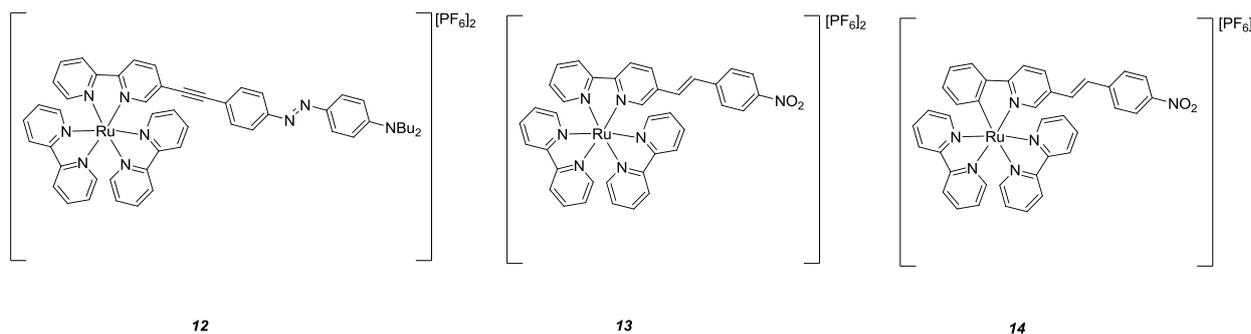


Abbildung 19: Heteroleptische Komplexe **12**,^[88] **13**^[89] (ca. $40 \cdot 10^{-30}$ esu) und **14**^[89] (ca. $230 \cdot 10^{-30}$ esu).

Weitere heteroleptische Bipyridin-Komplexe mit guten NLO-Eigenschaften konnten durch das Funktionalisieren nur einer bipy-Einheit an 5-Position erreicht werden (siehe Abbildung 19).^[88,89] Dabei hatte das cyclometallierte Phenylpyridin-Analogon **14** wesentlich höhere β -Werte, als das entsprechende bipy-Derivat **13**. Dies kann durch gesteigerte Donor-Eigenschaften des Ruthenium-Phenyl-Fragments erklärt werden.

In jüngerer Vergangenheit wurden auch weitere Konzepte in das Moleküldesign mit eingeschlossen, wie beispielweise die Nutzung von MOFs^[90], das Schalten von NLO-Aktivität durch molekulare Schalter^[91] oder, im Fall von Ruthenium, durch Wechsel der Oxidationsstufe von Ru(II) zu Ru(III).^[92]

Photophysikalische Eigenschaften von Ruthenium(II)poly(pyridyl)-Komplexen

Seit seiner Herstellung ist der $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Komplex intensiv auf seine photophysikalischen Eigenschaften untersucht worden (ca. 1959 bis heute).^[93] Ruthenium(II)poly(pyridyl)-Komplexe haben 6 d-Elektronen und bilden oktaedrische *low-spin* Komplexe, die durch eine große Ligandenstabilisierungsenergie charakterisiert sind. Wird $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ mit einer Wellenlänge von ca. 450 nm (MLCT-Bande) in den entsprechenden angeregten Zustand versetzt, kommt es zur Ladungstrennung, sodass der Komplex als lichtinduziertes Reduktionsmittel genutzt werden kann (siehe Abbildung 20, links).^[94]

Das Absorptionsspektrum von $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ weist eine charakteristische MLCT-Bande im sichtbaren Bereich (452 nm, $d \rightarrow \pi^*$ und 244 nm, $d \rightarrow \pi^*$), sowie weitere Banden für einen metallzentrierten Übergang (MC, 323 nm, 347 nm, $d \rightarrow d$) und einen ligandenzentrierten Übergang (LC, 285 nm, $\pi \rightarrow \pi^*$) auf (siehe Abbildung 21). Die Emission hat ein Maximum bei 608 nm und die Emissions- und Anregungsspektren überlagern sich kaum.^[95]

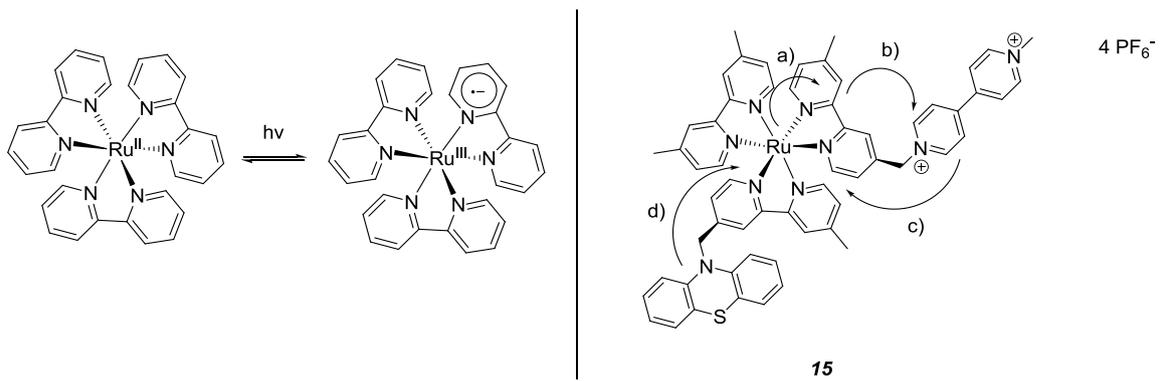


Abbildung 20: Links: Der Photochemie der Ruthenium(II)poly(pyridyl)-Komplexe liegt der MLCT-Übergang bei ca. 450 nm zugrunde. Es kommt zu einer Ladungstrennung unter Bildung eines Bipyridyl-Radikalanions und eines Ruthenium(III)-Kations (entnommen und angepasst aus Ref.^[94] Kapitel 5, Seite 839). Rechts: Ruthenium(II)-Komplex **15** aus der Arbeitsgruppe Meyer als Beispiel für ein Donor-Chromophor-Akzeptor-System.^[96] a) MLCT-Anregung, b) Elektronentransfer auf den Elektronenakzeptor, c) Rückreaktion von b), d) Elektronentransfer vom Donor, wodurch die Ladungstrennung erzielt wird.

Bei der Anregung der MLCT-Absorptionsbande wird ein angeregter Zustand (¹MLCT-Level, Singulettzustand) erreicht, der aufgrund von Spin-Orbital-Wechselwirkungen (*intersystem crossing*), in einen Triplettzustand (³MLCT-Level) übergeht. Dieser Zustand ist sehr langlebig und resultiert in einer intensiven, orangefarbenen Lumineszenz. Im dritten Abbauprozess wird das Elektron über metallzentrierte Orbitale strahlungslos in den Grundzustand überführt.^[93,97] Der Abbau des angeregten Zustandes kann aber auch durch Elektronentransfer auf einen Elektronenakzeptor/donor in Donor-Chromophor-Akzeptor-Systemen erfolgen.^[96,98] Als Beispiel für diese Komplexklasse ist hier eine Verbindung von Meyer gezeigt (siehe Abbildung 20, rechts).

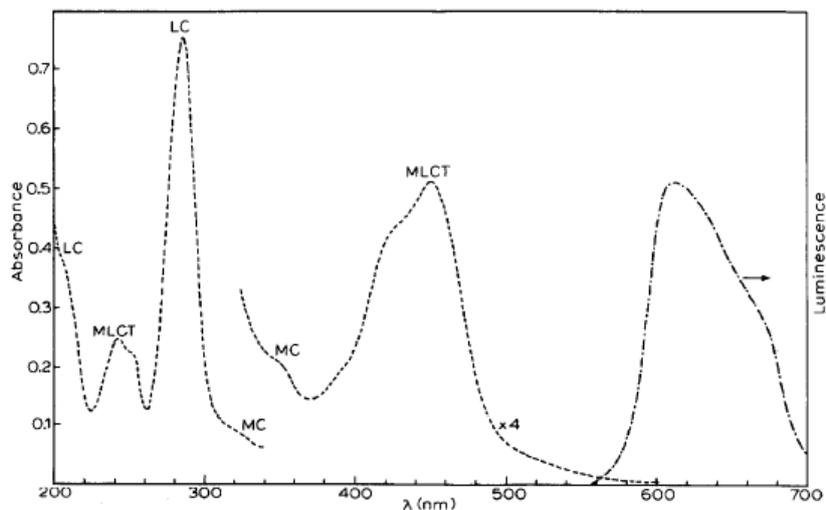


Abbildung 21: Absorptions- und Emissionsspektrum von $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ in wässriger Lösung bei Raumtemperatur (entnommen aus Ref.:^[93])

2.2.2 Bulk Materialien und Multichromophore

Wie eingangs erwähnt, ist die parallele Anordnung von D- π -A-Systemen förderlich für die NLO-Eigenschaften.^[4,7-9] In der Literatur gibt es einige Beispiele für Systeme, für die sich solche Geometrien realisieren ließen. Zunächst seien hier die Wirt/Gast-Systeme um die Gruppe von Wang kurz erwähnt. Bei der Herstellung dieser *Bulk*-Materialien wurden die NLO-Chromophore in einer Polymermatrix „eingefroren“, sodass die D-A-Dipole alle in dieselbe Richtung ausgerichtet waren.^[99] Hierbei ordnen sich die Chromophore parallel zu einem elektrischen Feld an. Nachteilig an diesen Systemen ist die Relaxation zur ursprünglichen, zufälligen Anordnung bei Raumtemperatur.

Eine andere Strategie verfolgte die Herstellung von Farbstoffaggregaten für die nichtlineare Optik.^[100] Auf der molekularen Ebene einzelner Chromophore zeigten insbesondere makrocyclische Calix[4]aren-Derivate interessante optische Eigenschaften. In Abbildung 22 sind zwei Vertreter dieser Stoffgruppe gezeigt. Hier wird deutlich, dass in dieser *cone*-Konformation alle vier Sauerstoffatome der Propyloxy-Gruppen in dieselbe Richtung weisen.^[101-103]

Neben diesen Molekülen wurden auch einige Triphenylcarbinole mit D/A-Substituenten in 2- und 5-Position synthetisiert und untersucht.^[104] Die β -Werte waren jedoch wesentlich größer (β_{HRS} ca. $338 \cdot 10^{-30}$ esu), was auf den verkleinerten Abstand zwischen den D-A-Systemen zurückgeführt wurde, der hier bei ca. 3–4 Å lag (4–8 Å für die Calix[4]arene).

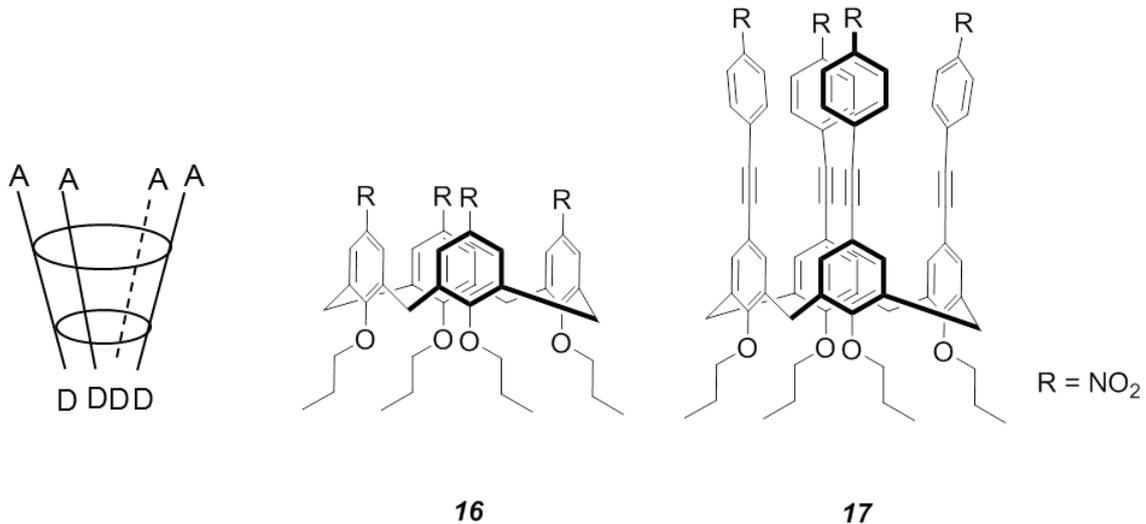


Abbildung 22: Links die schematische Anordnung der D-A-Einheiten in den Calix[4]aren-Derivaten.^[103] Als Beispiele sind hier die dipolaren Nitrocalix[4]arene **16** ($\beta_{EFISHG} = 30 \cdot 10^{-30}$ esu)^[101] und mit zusätzlichen Alkinbrücken **17** ($\beta_{0HRS} = 94 \cdot 10^{-30}$ esu)^[103] gezeigt.

Die theoretischen Berechnungen von *Di Bella*, *Ratner* und *Marks* prognostizierten erhöhte NLO-Werte bei einem interplanaren Abstand von *p*-Nitroanilin bei weniger als 3 Å.^[4] Ein weiteres Beispiel für ein Trichromophor **18** mit parallel-angeordneten Dipolmomenten wurde von *Liao et al.* hergestellt (siehe Abbildung 23).^[105]

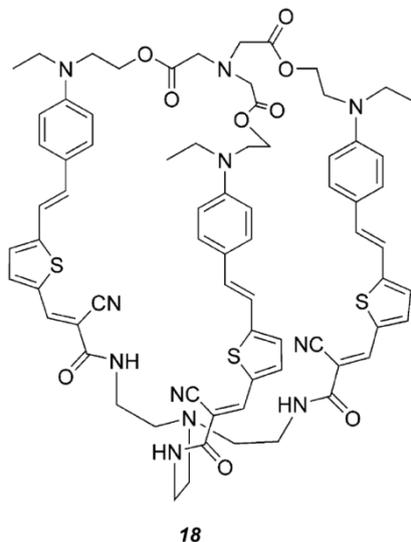


Abbildung 23: Der Trichromophor **18** von *Liao et al.* ($\beta = 237 \cdot 10^{-30}$ esu).^[105]

Die erste Hyperpolarisierbarkeit wurde hier durch HRS-Messungen bestimmt und es konnten β -Werte für das überkappte Derivat **18** ermittelt werden, die ungefähr 2.4-mal größer waren, als für die Einzelstrang-Komponente. Es zeigte sich, dass sich das Dipolmoment der Bündelarchitektur nur geringfügig änderte. Obwohl die β -Werte für **18** insgesamt gesteigert waren, war die scheinbare Hyperpolarisierbarkeit der Einzelstrangkomponente um ca. 20 % gesenkt. Dies wurde mit der Zunahme der Energie der CT-Bande und der reduzierten Dipolmomentänderung zwischen Grundzustand und angeregten Zustand erklärt.

Theoretische Betrachtungen zeigten, dass die excitonische Aufspaltung aufgrund der dipolaren Wechselwirkung eine Schlüsselrolle für die NLO-Eigenschaften dieser Systeme spielt. Hierbei resultiert, durch die Anordnung der Chromophore, eine Stabilisierung bzw. Destabilisierung des angeregten Zustandes, was eine Erklärung für die im Vergleich schwächere NLO-Antwort des Multichromophors zum Einzelchromophor bietet.^[9] Der Übersichtsartikel von *Terenziani*, *D'Avino* und *Painelli* stellt anschaulich dar, dass die entstehenden NLO-Eigenschaften nicht aus der Summe der Individualkomponenten bestehen.^[8] Tatsächlich handelt es sich eher um eine angepasste Ladungsverteilung in den umliegenden Molekülen oder Molekülfragmenten, die zu einer *Feedback*-Interaktion führt. Die Definition der Beziehung zwischen β und der supramolekularen Struktur ist aber schwierig, denn es fehlt noch am genauen Verständnis der Rolle der intermolekularen Wechselwirkungen. Aus theoretischen Berechnungen für D-A-Modell-Dimere fand sich eine unterdrückte β -Antwort der scheinbaren Einzel-

komponenten, wenn sie sich in einer parallelen Anordnung in einem Abstand von 5–9 Å befanden. Diese Ergebnisse passen gut zu den experimentellen Befunden von *Liao et al.*,^[105] stehen aber im Gegensatz zu den Arbeiten von *Holtmann et al.*^[7] Bei diesen Untersuchungen wurde für die NLO-Antwort eines dendritischen Moleküls eine Zunahme um das Fünffache vorhergesagt, im Vergleich zum Einzelstrang-Baustein. Dies gilt dann, wenn es durch die parallele Ausrichtung zu einer starken Interaktion der gekoppelten Untereinheiten kommt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Teil I: Einzelstrang-Chromophore

In diesem Kapitel wird die Darstellung des Chromophors **10**, sowie seine Komplexierung an verschiedene Metallzentren diskutiert. Dieser Einzelstrang-Chromophor **10** ist dabei mit einer Donor- und einer Akzeptorfunktion ausgestattet, die über eine π -Elektronenbrücke verbunden sind. Neben dieser D- π -A-Modifikation, handelt es sich bei dem vorgestellten Molekül um ein unsymmetrisch substituiertes 2,2'-Bipyridin, welches als zweizähliger Chelatligand dafür bekannt ist, an viele Übergangsmetalle zu koordinieren und stabile Komplexe zu bilden.^[63,106]

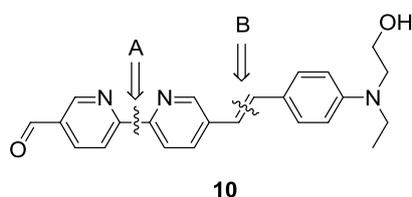


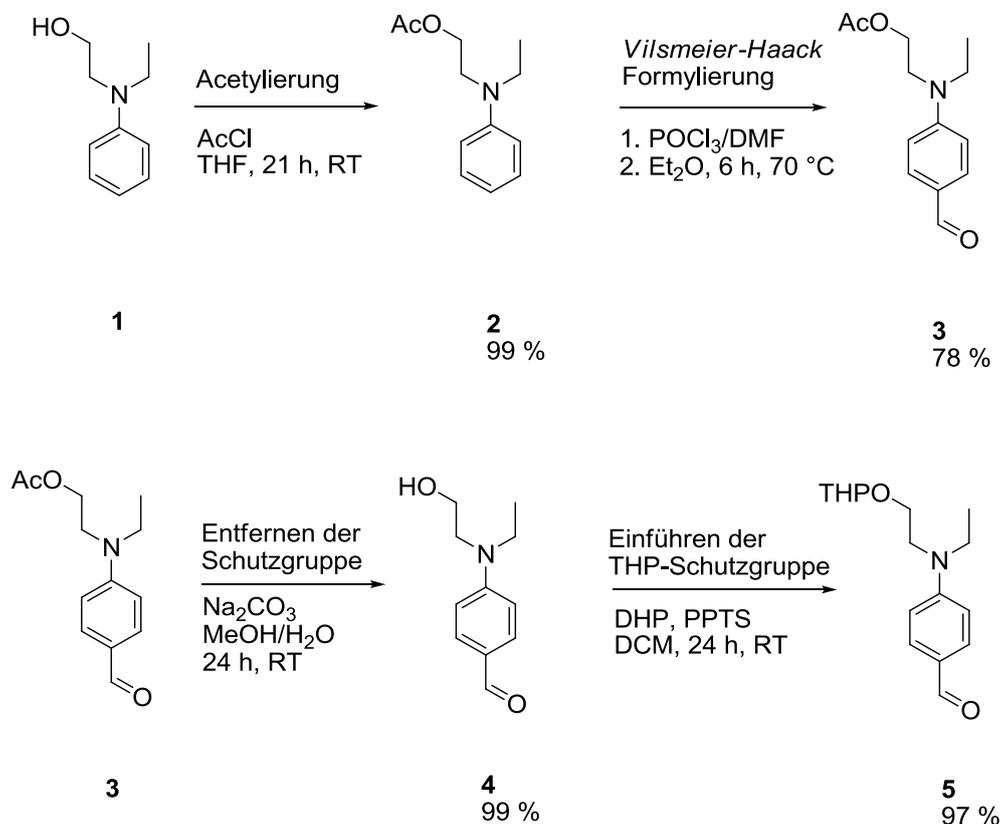
Abbildung 24: D- π -A-substituierter Ziel-Chromophor **10** und beispielhaft mögliche Verknüpfungspunkte (A und B) für verschiedene Synthesestrategien. B deutet dabei die direkte Funktionalisierung des Bipyridinkerns an und A die C-C-Bindungsanknüpfung durch eine Kreuzkupplungsreaktion von verschiedenen Pyridinvorstufen.

Die Synthese unsymmetrischer Bipyridineinheiten wurde in der Vergangenheit bereits erforscht. Dabei stellte sich heraus, dass Bipyridin zwar ein Aromat ist, aber seine Reaktivität mitnichten derer, des Biphenyls gleichzusetzen ist. Aufgrund der elektronischen Struktur, handelt es sich bei Pyridin und Bipyridin um sehr elektronenarme aromatische Systeme. Den Zugang zu solchen Systemen bilden im Allgemeinen die direkte Funktionalisierung der Bipyridin-Einheit (z.B. durch Halogenierung, Nitrierung und Oxidation^[85,107–109,110]), übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen von Pyridinvorstufen^[107–109] und Homokupplungen halogener Pyridine mit anschließender Derivatisierung.^[111] In Abbildung 24 sind die möglichen Verknüpfungspunkte für die Retrosynthese durch die Buchstaben A und B angedeutet

3.1.1 Synthese des dipolaren Chromophors

Die bereits aus dem Arbeitskreis *Heck* etablierte Syntheseroute wurde reproduziert und weiter optimiert.^[6] Der Aufbau des Moleküls wurde angelehnt an eine Reaktionsvorschrift von *Le Bouder et*

al.^[86] und startete mit dem kommerziell erhältlichen *N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)anilin (**1**) als Ausgangsmaterial (siehe Reaktionsschema 1). Dabei wurde zunächst die Hydroxygruppe von **1** durch eine Acetylgruppe (Ac) geschützt, indem *N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)anilin (**1**) in THF mit Acetylchlorid umgesetzt wurde.



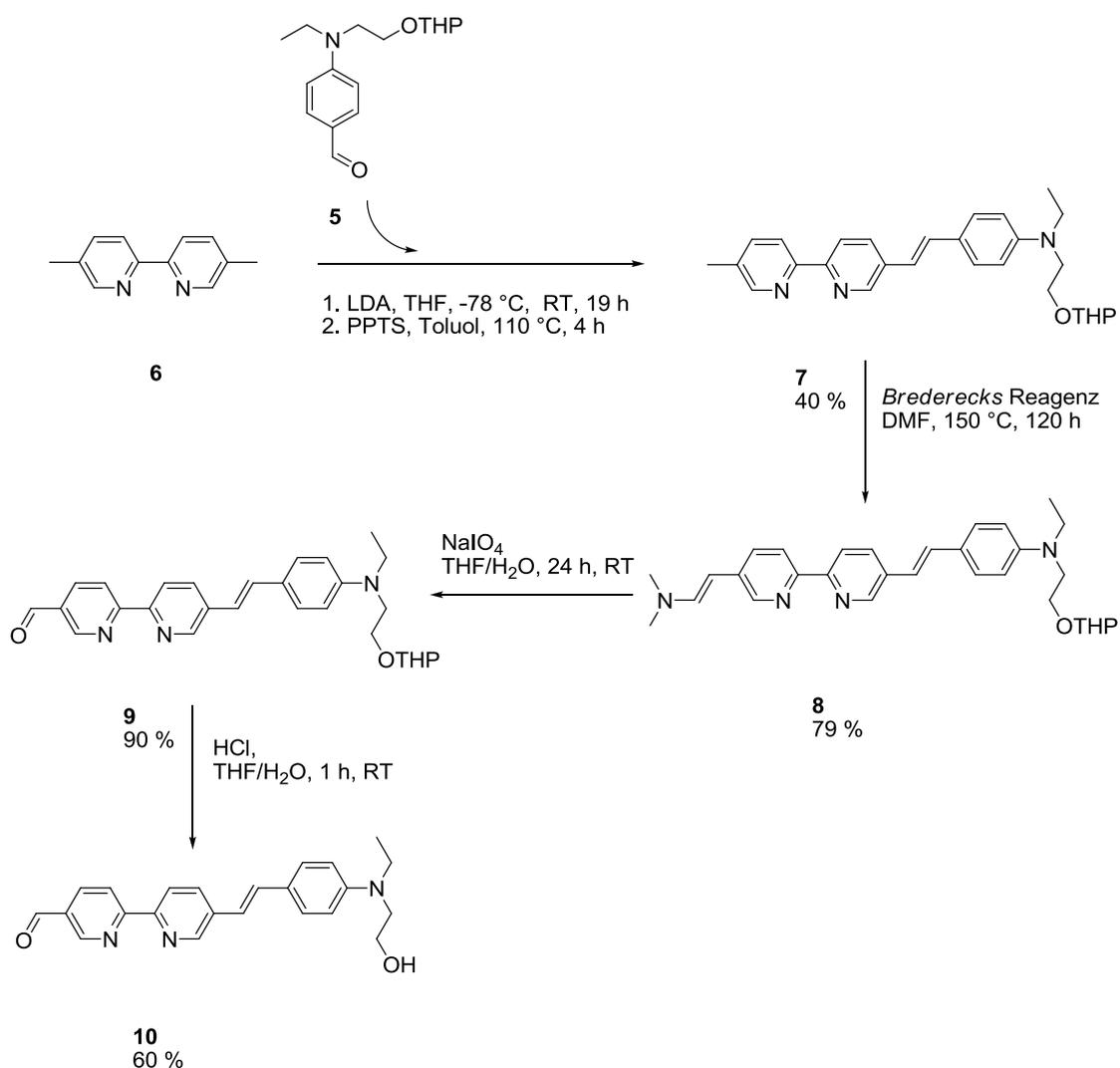
Reaktionsschema 1: Formylierung von *N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)anilin (**1**) und Einführung einer THP-Schutzgruppe im letzten Schritt dieser Synthesesequenz.

Anschließend folgte eine *Vilsmeier-Haack*-Formylierung zur Einführung der Aldehydfunktion in *para*-Position (**3**), wobei das *Vilsmeier*-Reagenz *in situ* aus *N,N*-Dimethylformamid und Phosphorylchlorid gebildet wurde. Verbindung **3** wurde dann in wässrig-alkoholischem Milieu unter Anwesenheit von Natriumcarbonat zu 4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]benzaldehyd (**4**) umgesetzt. Verbindung **4** wurde mittels säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel in 99 %iger Ausbeute als blassgelbes Öl gewonnen, welches über mehrere Tage langsam kristallisierte. Als letzten Schritt in dieser Abfolge, musste die Hydroxyfunktion von **4** mit einer Tetrahydropyranyl (THP) -Schutzgruppe versehen werden. Dazu wurde **4** mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran und katalytischen Mengen von Pyridintoluol-4-sulfonat (PPTS) zur Reaktion gebracht.

In der anschließenden Synthesesequenz wurde Verbindung **5** mit 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**6**) in einer *Knoevenagel*-ähnlichen Kondensation durch eine Doppelbindung verknüpft (siehe Reaktionsschema 2). Dabei wurde **6** zunächst durch den Einsatz von Lithiumdiisopropylamid (LDA) an einer

Methylgruppe stöchiometrisch deprotoniert und anschließend mit dem Aldehyd **5** umgesetzt. Der als Zwischenprodukt gebildete Alkohol, wurde direkt, unter Einsatz von PPTS in Toluol, dehydratisiert. Verbindung **7** konnte anschließend durch eine *Soxhlet*-Extraktion als gelber Feststoff isoliert werden. Dadurch war es möglich, die Ausbeute im Vergleich zum säulenchromatographischen Verfahren der Originalvorschrift,^[6] von 40 % auf 60 % zu steigern. Durch diese Methode konnte auch das Problem der Schutzgruppenabspaltung während der säulenchromatographischen Trennung an Kieselgel vermieden werden und das Rohprodukt nach einer Umkristallisation aus *n*-Hexan vollständig vom Edukt **6** getrennt werden.

Um schließlich noch die Aldehydfunktion als Akzeptorseite des Chromophors einzuführen, wurde die Methylgruppe durch *tert*-Butoxybis(dimethylamino)methan im Überschuss (bekannt als *Brederecks* Reagenz) aminoethyleniert. Allerdings erfolgte diese Enaminierungs-Reaktion, aufgrund der schwachen Acidität der 5-Methyl-Gruppe von **7**, relativ langsam und die Reaktion wurde nach 5 Tagen schließlich abgebrochen.



Reaktionsschema 2: Synthese des dipolaren Einzelstrang-Chromophors **10**.^[6]

Das Enamin **8** konnte durch Fällen aus Dichlormethan mit *n*-Hexan anschließend isoliert werden und direkt mit Natriumperiodat oxidativ zum Aldehyd **9** umgesetzt werden. Im letzten Schritt wurde die THP-Schutzgruppe in schwach salzsaurem Milieu gespalten und das Produkt **10** als orange-roter Feststoff isoliert.

In Abbildung 25 sind zur Veranschaulichung zwei $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Schlüsselprodukte **7** und **10** abgebildet, die im weiteren Verlauf als Liganden in der Komplexsynthese eingesetzt wurden. Die Gesamtausbeute der Syntheseroute bis zur Herstellung von **10** beträgt 13 Prozent.

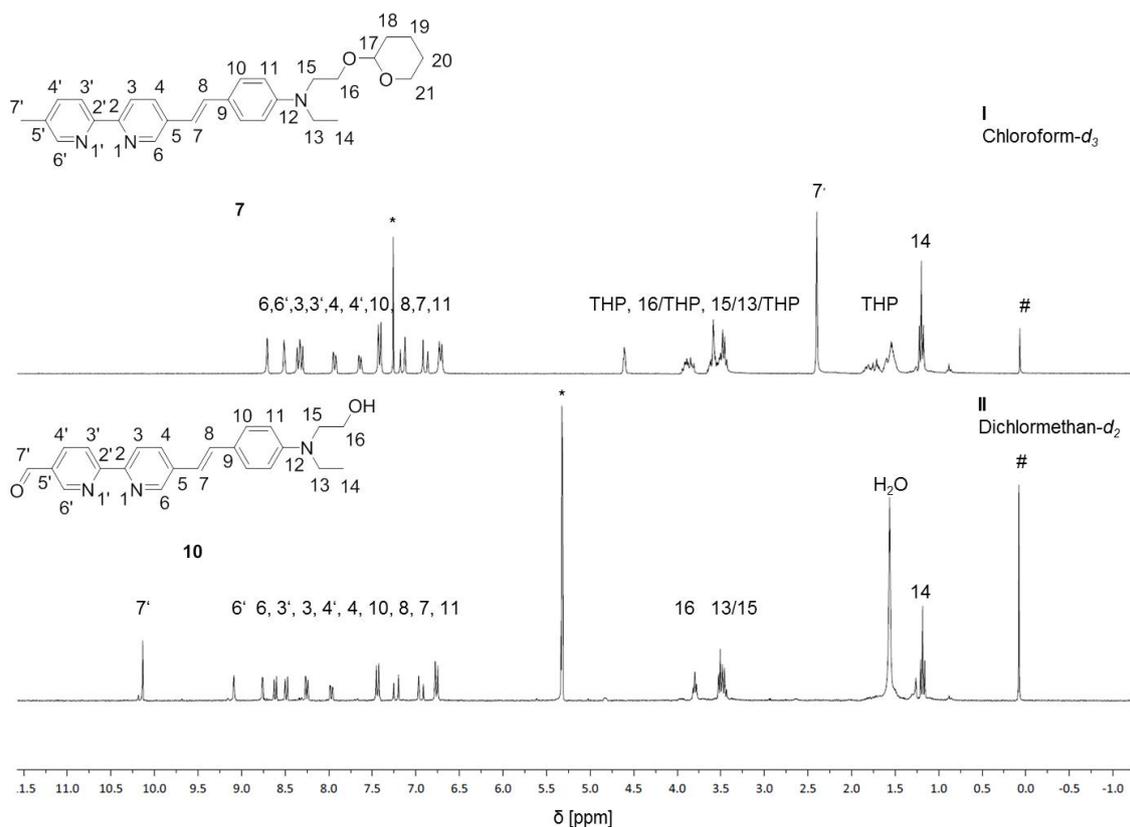
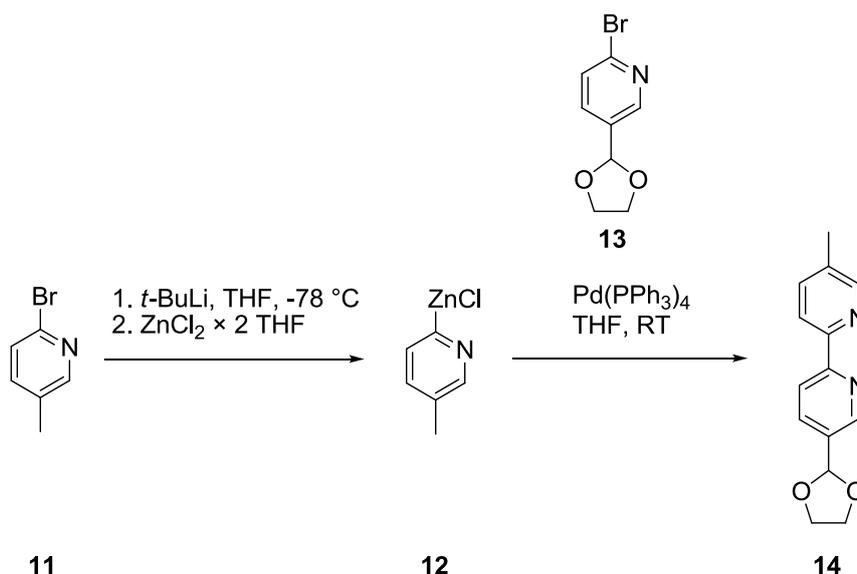


Abbildung 25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz, RT) der Schlüsselverbindungen **7** und **10** in CDCl_3 und CD_2Cl_2 aus der Syntheseroute des Einzelstrang-Chromophors (vgl. Reaktionsschema 2). * = CDCl_3 oder CD_2Cl_2 ; # = Schliff fett.

Neben dieser Syntheseroute, wurde auch noch der Aufbau des Moleküls durch eine Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplung von zwei Pyridineinheiten getestet, um eine elegante Lösung zur Herstellung des unsymmetrischen Substitutions-Musters zu finden. Bei dieser Herangehensweise treten allerdings zwei große Probleme auf: (a) die Koordinationsfähigkeit des entstehenden Chelatliganden kann den katalytischen Zyklus negativ beeinträchtigen und (b) die Bildung der benötigten Transmetallierungsgruppe führt bei Pyridinen, insbesondere in α -Position zu dem elektronegativen Pyridinring-Stickstoffatom, zu einem sehr reaktiven Organometall-Kupplungsreagenz.^[107]



Reaktionsschema 3: *Negishi*-Kreuzkupplung zur Herstellung des unsymmetrisch-substituierten Bipyridins **14**.

Aus der Arbeitsgruppe *Lützen* ist bekannt, dass sich *Suzuki*- und *Sonogashira*-Kupplungen für diese Art der Synthesen weniger gut eignen, als die palladiumkatalysierte *Stille*- und *Negishi*-Kreuzkupplung. Allerdings wird bevorzugt auf die *Negishi*-Kupplung zurückgegriffen, da hier keine toxischen Zinnorganyle entstehen.^[107]

Für den Syntheseansatz wurde daher zunächst eine modifizierte *Negishi*-Kreuzkupplung (siehe Reaktionsschema 3) durchgeführt.^[112] Im ersten Schritt wurde dazu 2-Brom-5-(1,3-dioxolan-2-yl)pyridin (**13**) aus 6-Brom-3-pyridincaboxaldehyd und Ethylenglykol hergestellt.^[113] Dieses Substrat wurde anschließend mit 2-Brom-5-methylpyridin (**11**) in der Kreuzkupplung mit dem Präkatalysator Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) umgesetzt. Die Synthese wurde dabei an die Durchführung einer Vorschrift von *Kiehne et al.*^[114] angelehnt. Das Produkt **14** wurde in einer Ausbeute von 12 % erhalten. Da die Ausbeute zu gering war, um den Startpunkt der mehrstufigen Syntheseroute zu bilden, wurde darüber hinaus eine nickelkatalysierte C, C-Kreuzkupplung^[115] und eine *Suzuki*-Kreuzkupplung mittels MIDA-Borat^[116] auf ihre Eignung getestet. Nach beiden Kreuzkupplungsreaktionen konnte kein Produkt isoliert werden.

3.1.2 Darstellung der 2,2'-Bipyridin-basierten Einzelstrang-Komplexe

Dieses Kapitel beschreibt die Komplexierung der zuvor vorgestellten unsymmetrischen Bipyridine **7** und **10**. Es ist bekannt, dass Bipyridin bzw. Polypyridine im Allgemeinen inerte bzw. metastabile Komplexe mit zweiwertigen Metallkationen wie Ru(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) oder Fe(II) bilden können.^[106] Für die folgenden Versuche wurden zunächst Ruthenium(II) als diamagnetisches Zentralmetall und Nickel(II) als paramagnetisches Zentralmetall für die Tris(bipy)-Komplexe gewählt. Im späte-

ren Verlauf wurden die Versuche auf Zink(II) und Cobalt(II) ausgeweitet. Um einen Vergleich zu den überkappten Bipyridyl-Komplexen aus Kapitel 3.3 zu erhalten, wurde die Komplexbildung der Einzelstrang-Chromophore an verschiedenen Metallen durchgeführt. Alle diese Tris(bipy)-Komplexe sind racemische Gemische mit einer Δ - und einer Λ -Form, mit dem Metallkern als Chiralitätszentrum.

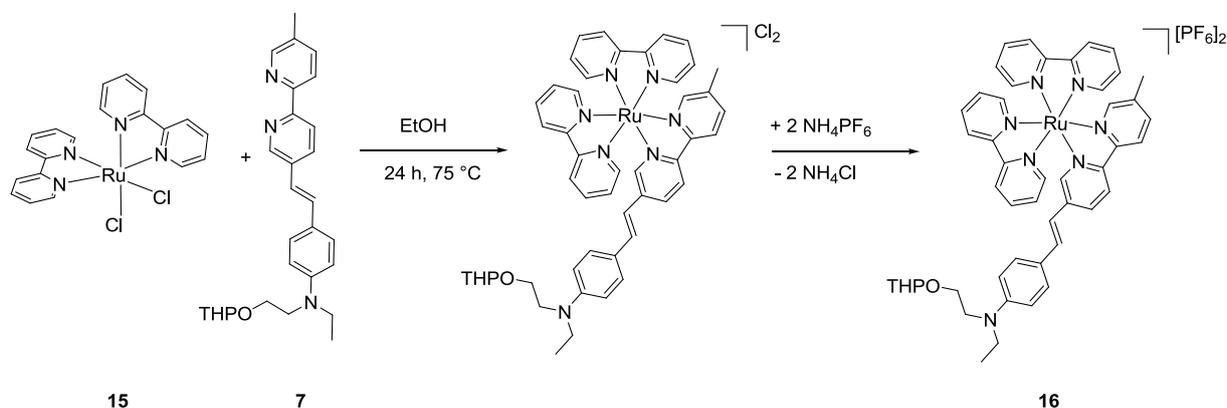
Ruthenium(II)-Komplexe

Bei tris-heteroleptischen Ruthenium(II)-Komplexen treten häufig Regioisomere auf, deren Bildung nur schwer kontrolliert werden kann, sodass oft nur Gemische aus den verschiedenen Isomeren untersucht werden können. Darüber hinaus wird die Bildung von *fac*- und *mer*-Isomeren bei tris-homoleptischen Ruthenium(II)-Komplexen mit unsymmetrisch-substituiertem Bipyridin-Ligand in der Literatur beobachtet. Das statistische Verhältnis beträgt dabei 25:27 (*fac* zu *mer*).^[117] Zwischen den zwei Isomeren gibt es meistens kaum einen Unterschied in den photophysikalischen Eigenschaften. Es gibt nur sehr wenig Beispiele, bei denen über eine Präferenz für das *fac*-Isomer berichtet wurde.^[118] Daher wurde im ersten Teil dieses Kapitels versucht einen Komplex mit nur einem Einzelstrang-Chromophor und zwei nicht funktionalisierten 2,2'-Bipyridin-Einheiten zu synthetisieren, um die Menge der generierten Isomere möglichst gering zu halten. Darüber hinaus sollte auch diese Komplexe ausgeprägte Metall-Ligand-Charge-Transfer Fähigkeiten besitzen und zu gesteigerten NLO-Eigenschaften führen.^[88,89]

Im ersten Schritt der Syntheseroute wurde daher Bis(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)dichlorid aus kommerziell erhältlichem Rutheniumtrichlorid nach einer Vorschrift von Whitten *et al.* als Ausgangsverbindung hergestellt.^[82,119,120] Hierfür wurde Rutheniumchlorid drei Stunden in Dimethylformamid mit stöchiometrischen Mengen 2,2'-Bipyridin (Verhältnis 1:2) erhitzt. Anschließend wurde aus Aceton kristallisiert, das Rohprodukt filtriert und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos war, um eventuell gebildetes $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ zu entfernen. Der Filterkuchen wurde in einer Mischung aus Wasser und Ethanol am Rückfluss erhitzt und schließlich soweit eingeeengt, bis das Produkt als schwarzvioletter Feststoff im Eisbad kristallisierte. Der Komplex kann ein *trans*- und ein *cis*-Isomer bilden, wobei es möglich ist, die *trans*-Form in die *cis*-Form umzuwandeln. Allerdings wurde berichtet, dass die Synthese ausschließlich zum *cis*-Bis(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)dichlorid (**15**) führt, was im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls beobachtet wurde.^[119] In der Literatur ist eine große Vielfalt solcher oktaedrischer $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L})][(\text{PF}_6)_2]$ Komplexe bekannt.^[79–82,88,89,121]

Synthese: Für die Synthese wurde zunächst (E)-*N*-Ethyl-{4-[2-(5'-methyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)-ethyl]amin (**7**) mit $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$ **15** in Ethanol suspendiert und drei Stunden unter Stickstoffatmosphäre am Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit gesättigter, wässriger NH_4PF_6 -Lösung versetzt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrfach mit Wasser und *n*-Hexan gewaschen. Das Rohprodukt wurde dann mit wenig Aceton aufgenommen und mit Diethylether gefällt. Das Produkt **16** wurde schließlich als roter Feststoff isoliert und in einer Ausbeute von 43 % erhalten.



Reaktionsschema 4: Synthese des Einzelstrang-Ruthenium-Komplexes **16**.

Charakterisierung: Der Komplex **16** wurde mittels NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert. Im ESI-Massenspektrum konnte die monoisotopische Masse des gesamten Zielmoleküls bei 1147.227 gefunden werden, allerdings muss hierbei der dikationische Charakter der Komplexeinheit beachtet werden, wodurch sich ein Masse-zu-Ladungsverhältnis von $m/z = 428.65 [(M-2 PF_6)^{2+}]$ ergibt, das auch detektiert wurde. Zusätzlich wurden aber auch noch ein monokationisches Massenfragment bei 1002.2635 $[(M-PF_6)^+]$ im Spektrum gefunden. Der Basispeak lag bei 386.624.

Das 1H -NMR-Spektrum von Komplex **16** ist in Abbildung 27 gezeigt. Die Protonensignale im aromatischen Bereich überlagerten sich. Dabei erschienen die Peaks der Bipyridin-Einheiten als vier große Multipletts, da diese vier Protonengruppen (13'-, 12'-, 11'-, 10'-H) in ihrer chemischen Umgebung nicht komplett äquivalent sind. Für die substituierte Bipyridin-Einheit ergaben sich sechs chemisch unterschiedliche Protonensignale (6-, 6'-, 4-, 4'-, 3-, 3'-H), das AB-System an der Doppelbindung (7-, 8-H) und die Protonensignale an der Anilin-Einheit (10-, 11-H). Die vicinale $^3J_{AB}$ -Kopplungskonstante des Doppelbindungssystems lag bei 16 Hz und damit deutlich im Bereich für *trans*-ständige Protonen ((*E*)-Isomer).

Die genaue Zuordnung der Bipyridin-Einheiten gestaltete sich schwierig. Mithilfe von 1H , 1H -COSY- und 1H , ^{13}C -HMBC/HMQC-Experimenten konnten die Signale der verschiedenen Bipyridin-Einheiten, also des unsubstituierten bipy-Liganden und des 5,5'-substituierten bipy-Liganden, getrennt werden (siehe Abbildung 27). Es konnten aufgrund der Löslichkeit keine aussagekräftige 1H , ^{15}N -NMR-Korrelationsspektren aufgenommen werden. Die Angaben in der Literatur zu den chemischen Verschiebungen solcher Komplexe waren widersprüchlich.^[122] Bei der Zuordnung musste daher

zwischen dem unkoordinierten Bipyridin im Vergleich zum koordinierten bipy-Liganden unterschieden werden. Für normales Bipyridin erfahren diejenigen Protonen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Stickstoffatom, also an 6-Position (siehe Abbildung 26), die größte Verschiebung zu tieferem Feld.^[123] Im koordinierten Fall trifft dies nicht mehr zu. Pazderski *et al.*^[122] veröffentlichten 2010 eine Studie zur Zuordnung dieser 2,2'-Bipyridin-Protonen-Signale mithilfe von ¹H-, ¹⁵N- und ¹H-,¹³C-HSQC/HMBC-Spektren an einfacheren, dikationischen Komplexen der Form [M(bipy)₃]²⁺.

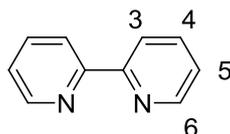


Abbildung 26: Darstellung von 2,2'-Bipyridin und den dazugehörigen Protonenpositionen, wie sie in der Studie von Pazderski *et al.*^[122] veröffentlicht wurde.

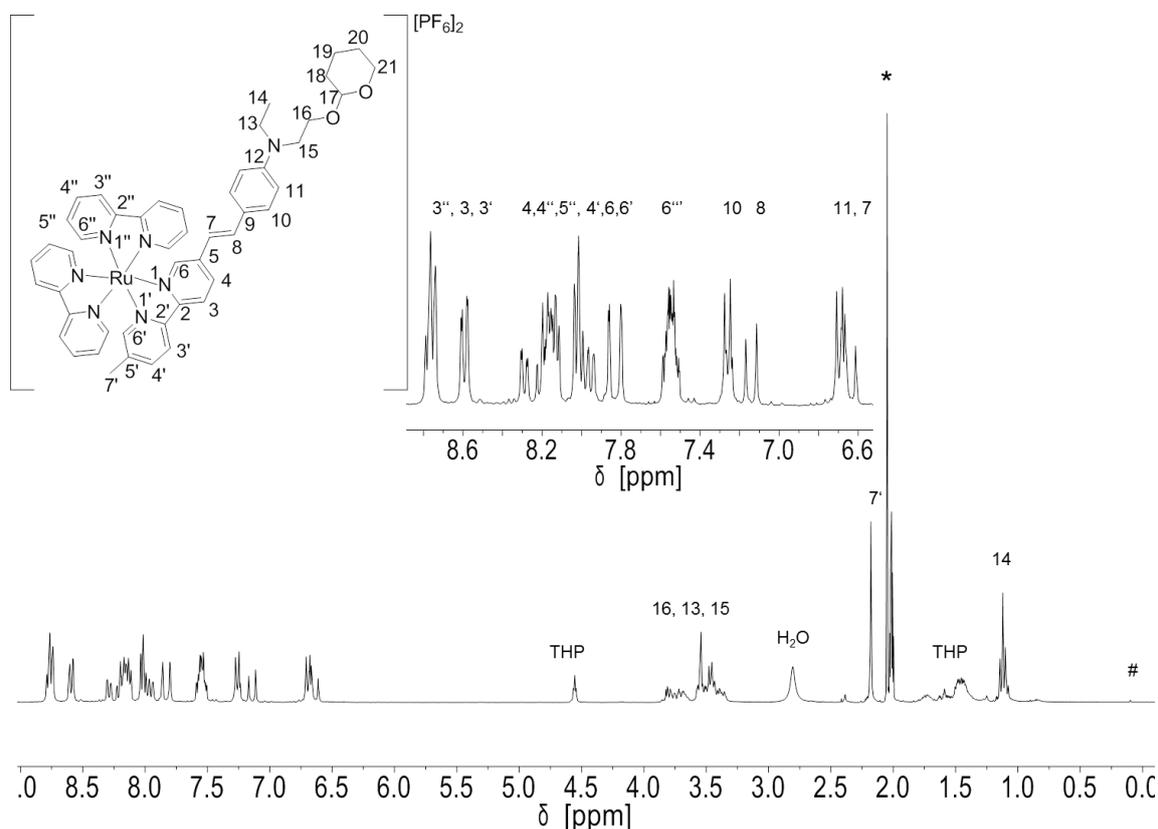


Abbildung 27: ¹H-NMR (300 MHz, RT) von Verbindung **16** in Aceton-*d*₆. Der aromatische Bereich ist zusätzlich vergrößert dargestellt. * = Aceton-*d*₆; # = Schliff fett.

Aufgrund dieser Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Signal-Reihenfolge für koordiniertes Bipyridin in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Gegenionen wie folgt aussah: H(3) > H(4) > H(5)/H(6) im Vergleich zu normalem Bipyridin H(6) > H(3) > H(4) > H(5) (vgl. Abbildung

26). Das bedeutet, dass die Protonen (H(6)) in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom in Metallkomplexen eine signifikante Abschirmung erfahren. Die Zuordnung der Protonensignale in Abbildung 27 erfolgte unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse.

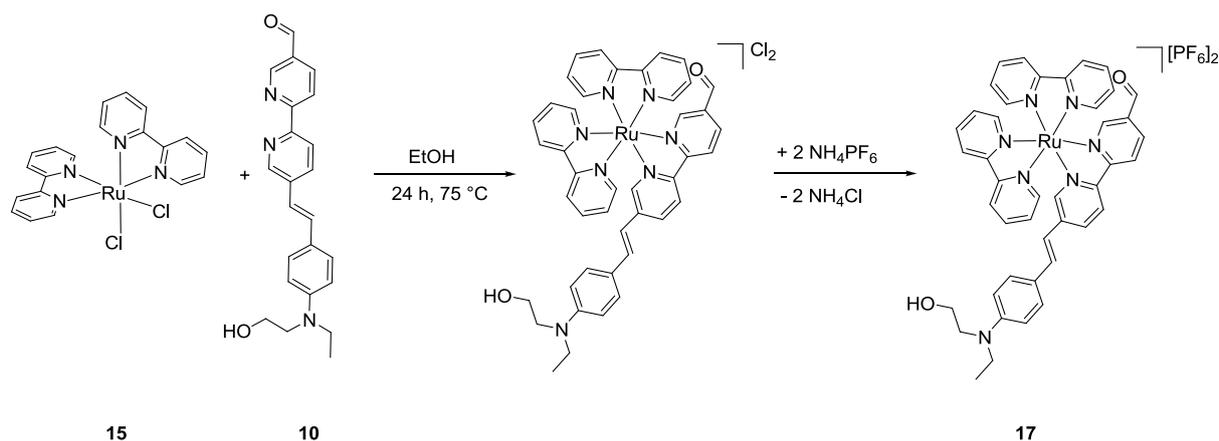
Tabelle 1: Chemische Verschiebungen in ppm (^{13}C -NMR) der Bipyridin-Kohlenstoff-Atome 1-6 von verschiedenen Komplexen (vgl. Abbildung 26). Reihenfolge: C(2) > C(6) > C(4) > C(5) > C(3). L¹ kennzeichnet Verbindung **7** als Ligand.

Substanz	Lösungsmittel	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
[Ru(bipy) ₃]Cl ₂ ^[122]	D ₂ O	156.7	123.6	137.2	126.7	151.1
[Fe(bipy) ₃]Cl ₂ ^[122]	D ₂ O	158.8	123.3	138.0	126.6	153.6
Einzelstrang 7 ^[6]	CDCl ₃	154.0	120.6	132.8	133.9	149.7
		149.7		137.6	133.2	147.7
[Ru(bipy) ₂ (L ¹)][(PF ₆) ₂] 16	CD ₃ COCD ₃	157.3	123.7	137.7	138.1	151.8
		154.7	123.3	(148.9)	138.0	149.0
				132.2		151.4

Die Zuordnung der bipy-Protonensignale aus Abbildung 27 für Verbindung **16** konnte mithilfe von ^1H , ^{13}C -Korrelationsspektren bestätigt werden. Die chemische Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum bewegt sich in sehr ähnlichen Größenordnungen, die auch aus der Literatur bekannt sind (siehe Tabelle 1). Alle Versuche aus THF, Acetonitril und Aceton - auch als Gasdiffusionsansatz mit *n*-Hexan bzw. Diethylether - Kristalle zu gewinnen, die für die Röntgenstrukturanalyse oder zur mechanischen Trennung der Enantiomere (Λ - und Δ -Isomer) geeignet wären, schlugen fehl. Es wurde lediglich amorphes Material erhalten.

Nach dieser Vorschrift wurde auch das zweite Schlüsselprodukt (**10**) der Ligandensyntheseroute (vgl. Kapitel 3.1.1) mit der zusätzlichen Aldehydfunktion als Akzeptor an ein Ruthenium-Zentrum koordiniert (siehe Reaktionsschema 5).

Synthese: Analog zur Herstellung von Verbindung **16** wurden die Edukte **15** und **10** in Ethanol suspendiert und in der Siedehitze gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit einer gesättigten, wässrigen NH₄PF₆-Lösung versetzt und die entstandene Suspension filtriert. Der Filterkuchen wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Der Rückstand wurde getrocknet und das Produkt **17** als dunkelroter Feststoff isoliert (Ausbeute: 24 %).



Reaktionsschema 5: Synthese des Einzelstrang-Ruthenium-Komplexes **17**.

Charakterisierung: Die Koordinationsverbindung **17** wurde durch NMR- und MS-spektroskopische Methoden charakterisiert. Im ESI-Spektrum lag der Basispeak bei 137.950. Der Molekülionenpeak lag bei $m/z = 393.610$ mit dem dazu passenden Isotopenmuster. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **17** ähnelte dem der analogen Verbindung **16**, allerdings tauchte hier deutlich das Protonensignal an der Aldehydfunktion bei 9.81 ppm (siehe Abbildung 28) auf.

Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte hier analog zur Auswertung für Verbindung **16** hauptsächlich durch das ^1H , $^1\text{H-COSY}$ -Korrelationsspektrum und unter Vergleich der Spektren von Verbindung **16** und **17** in Aceton- d_6 . Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Verbindung **17** fielen die Bipyridin-Signale noch stärker zusammen als für Verbindung **16**, sodass die Auswertung schwierig war. Die Löslichkeit ließ darüber hinaus die Messung eines vollständiges $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht zu. Wie zu erwarten, waren die Bipyridin-Signale durch die zusätzliche Akzeptorfunktion in räumlicher Nachbarschaft deutlich weiter ins tiefe Feld verschoben. Das Signal des Protons an 3'-Position befand sich bei 8.91 ppm für Verbindung **17** und bei 8.66 ppm für Verbindung **16** in Aceton- d_6 . Von dem Komplex **17** konnte darüber hinaus eine Elementaranalyse angefertigt werden: Für Kohlenstoff 47.51 % (berechnet: 47.96 %), Stickstoff 8.42 % (berechnet: 9.10 %) und Wasserstoff 3.99 % (berechnet: 3.65 %). Im IR-Spektrum war die charakteristische Carbonylbande bei 1700 cm^{-1} zu sehen.

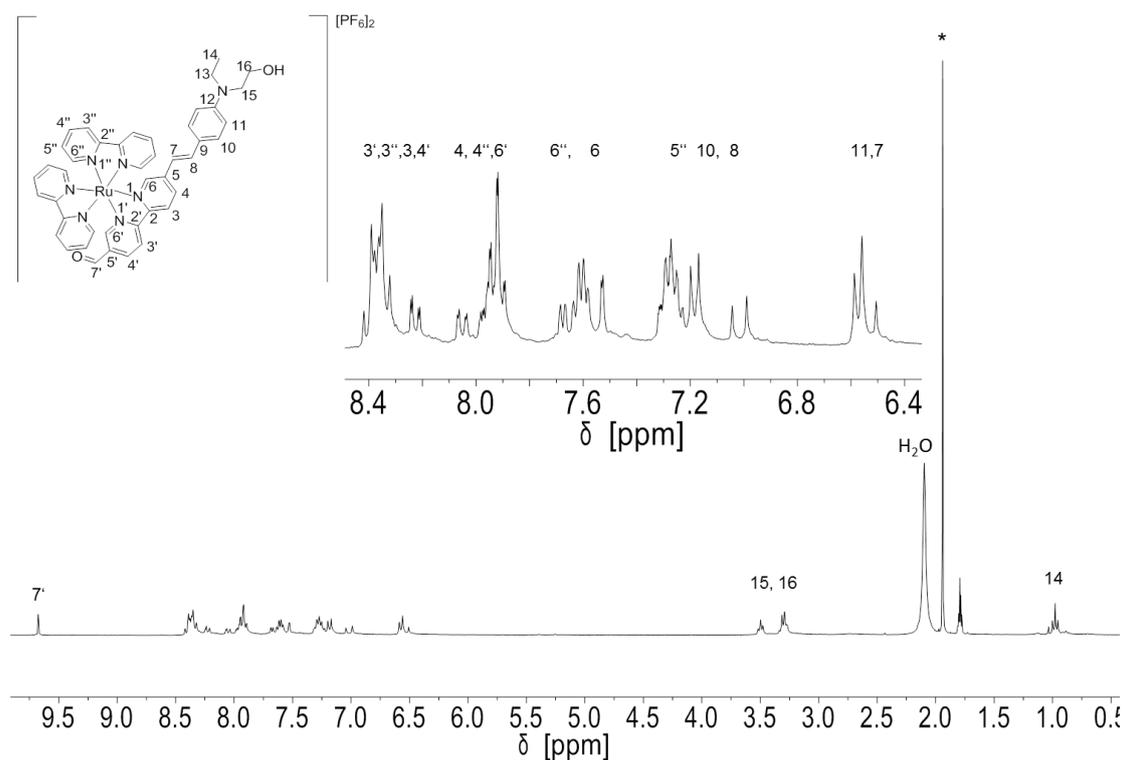


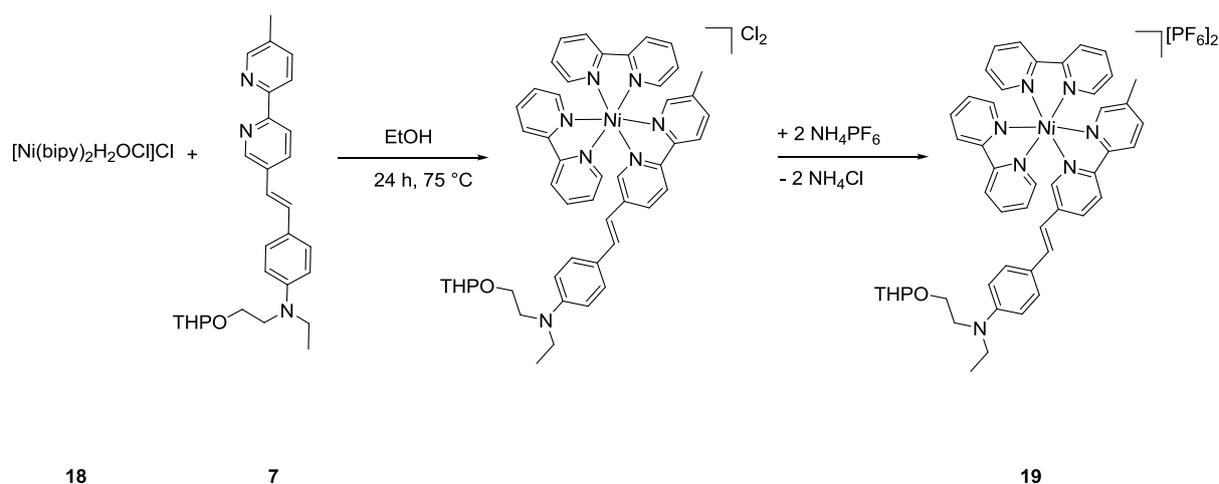
Abbildung 28: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT) von Verbindung **17** in Acetonitril- d_3 . Der aromatische Bereich ist zusätzlich vergrößert dargestellt. * = Acetonitril- d_3 .

Nickel(II)-Komplexe

Im zweiten Teil dieses Kapitels wurden analog zu den Ruthenium-Komplexen **16** und **17** oktaedrische Nickelkomplexe hergestellt. Diese Komplexe haben zwei ungepaarte Elektronen (Spinmultiplizität von eins) und sind somit paramagnetische *high-spin* Komplexe.^[124] Genau wie für Ruthenium sind tris-heteroleptische Komplexe der Form $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{L})][(\text{PF}_6)_2]$ auch für Nickel bekannt.^[125,126]

Als Ausgangsmaterial wurde hier daher $[\text{Ni}(\text{bipy})_2\text{H}_2\text{OCl}]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**18**) hergestellt und verwendet. Bei diesem Vorläufer-Komplex handelt es sich um einen dikationischen, oktaedrischen Nickel(II)-Komplex mit einem koordinierten Wassermolekül und einem unkoordinierten Chlorid-Gegenion.^[125,126,127]

Synthese: Der Nickel-Vorläuferkomplex **18** wurde mit (E)-*N*-Ethyl-{4-[2-(5'-methyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)-ethyl]amin (**7**) in Ethanol suspendiert, was sofort zu einem Farbumschlag nach rot führte. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine Stunde in der Siedehitze gerührt, mit NH_4PF_6 -Lösung gefällt und als blutroter Feststoff (**19**) isoliert (14 % Ausbeute).



Reaktionsschema 6: Synthese des Einzelstrang-Nickel-Komplexes **19**.

Charakterisierung: Von Produkt **19** konnte ein ESI-Massenspektrum aufgenommen werden. Im Spektrum fanden sich, sowohl ein Molekülionenpeak für die Komplexeinheit, wie erwartet bei $m/z = 406.66$ und bei $m/z = 271.12$ mit dem passenden Isotopenmuster, als auch noch viele weitere Fragmente (siehe Abbildung 29), was eher untypisch für diese Form der Ionisierung ist.

Der Basispeak bei 157.08 entsprach der Masse eines Bipyridin-Moleküls plus Proton. Darüber hinaus fanden sich auch die Massenfragmente des Einzelstrangmoleküls **7** bei $m/z = 443.26$ und des dazugehörigen $\text{Ni}(\text{bipy})_2$ -Fragmentes bei $m/z = 370.07$.

Das Massenfragment 550.26 deutete durch das Isotopenmuster auf eine nickelhaltige, dikationische Spezies/Addukt hin, ebenso wie das Signal bei 702.26 auf ein einfach-geladenes, nickelhaltiges Fragment. Es könnte sich dabei um das Bruchstücke nach der Abspaltung der THP-Schutzgruppe handeln, ganz genau konnten diese Fragmente aber nicht zugeordnet werden. Auch die Signale bei höheren Massen 960–990 u (oder Da) zeigten das charakteristische Isotopenmuster einfach-geladener Fragmente. Insgesamt lieferte das Spektrum gute Hinweise auf Verbindung **19**, ließ aber keine konkrete Aussage zu.

Von der Verbindung konnte ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $\text{Aceton-}d_6$ aufgenommen werden, das sehr deutlich die Tieffeld-verschobenen Protonensignale des paramagnetischen Komplexes zeigt. Im Allgemeinen ergeben paramagnetische Metallkomplexe weniger gut aufgelöste Spektren, als ihre diamagnetischen Verbindungen und die chemischen Verschiebungen der Signale erstrecken sich teilweise über mehrere Größenordnungen. Somit ist die Signalzuordnung erschwert und durch die schnelle Relaxation wird die Anwendung von 2D-Experimenten für viele Verbindungen unmöglich. Die magnetische Kopplung zwischen Elektronen und Kernen bezeichnet man als Hyperfeinkopplung für die verschiedenen Wechselwirkungen verantwortlich sind, wie die isotrope *Fermi*-Kontaktwechselwirkung und die anisotrope dipolare Wechselwirkung.^[124,128] Tetraedrische^[129] und oktaedrische^[130] Nickel(II)-

Komplexe wurden bereits in den 1960er hinsichtlich ihrer isotropen Kontaktverschiebungen untersucht. Dabei wurde die Delokalisation der Spin-Dichte des paramagnetischen Metallzentrums in die σ - und π -Orbitale des Liganden studiert.^[126,129,130]

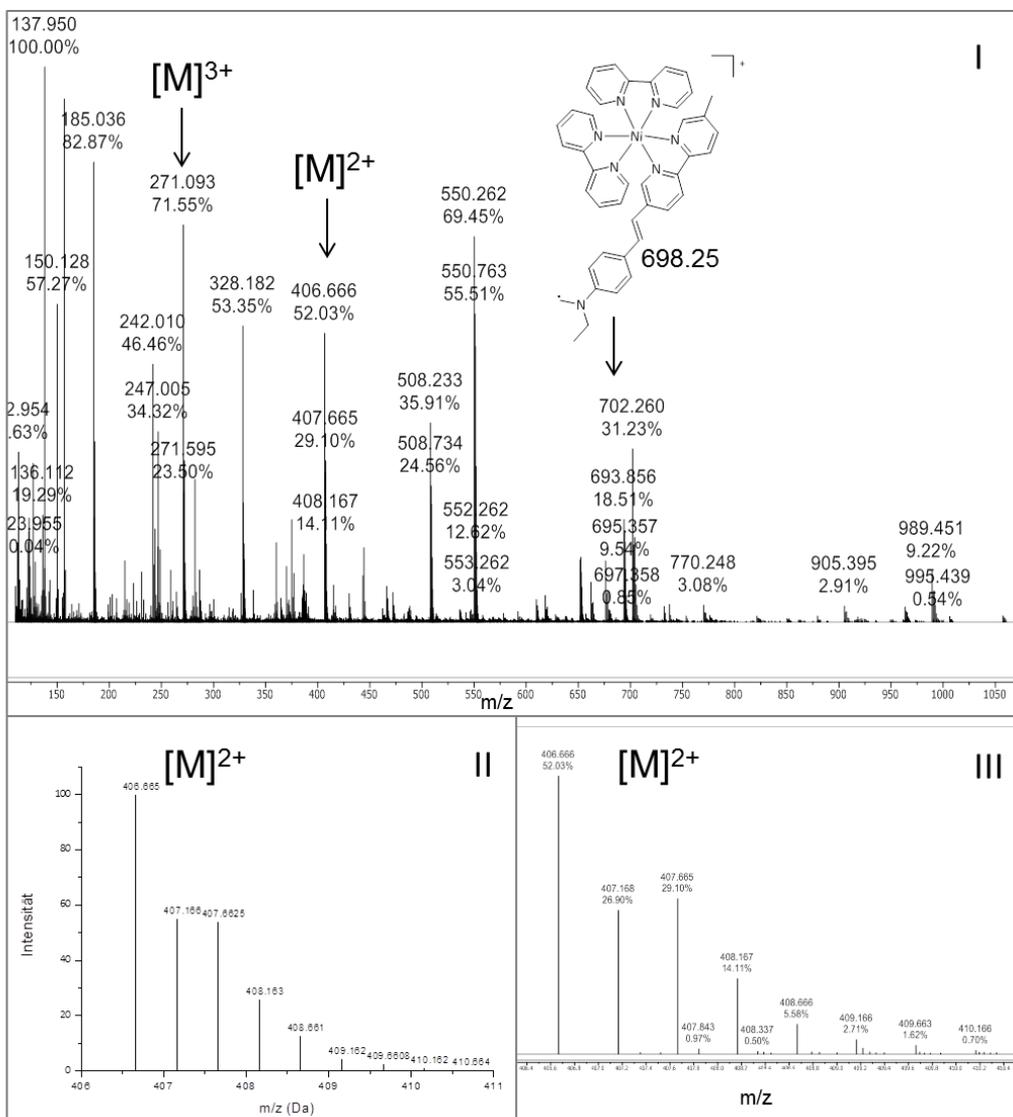


Abbildung 29: I: ESI-Massenspektrum der Verbindung **19**. II: die theoretisch berechnete Isotopenverteilung und III: als vergrößerter Ausschnitt aus dem Spektrum. Berechnete und gefundene Isotopenpeaks mit den theoretischen Intensitäten $[M]^{2+}$: $m/z = 406.67$ (ber.: 406.67, 100 %), 407.17 (ber.: 407.17, 55 %), 407.67 (ber.: 407.66, 54 %), 408.17 (ber.: 408.16, 26 %), 408.67 (ber.: 408.66, 13 %), 409.17 (ber.: 409.16, 4 %), 409.66 (ber.: 409.66, 2 %) und 410.17 (ber.: 410.16, 1 %).

Mithilfe dieser Daten und eigener Vergleiche, konnte die nachfolgende Auswertung vorgenommen werden. Im ¹H-NMR-Spektrum von **19** ließen sich die Protonensignale der Bipyridingruppen anhand ihrer Linienbreite gut unterscheiden, aber nicht genau zuzuordnen. Dabei kommt es zwischen dem ¹H-

Kern und dem metallzentrierten Elektronenspin zu einer sehr schnellen Relaxation derjenigen Protonen, die näher am Nickel(II)-Zentrum lokalisiert sind. Das bedeutet, dass die Protonensignale an α -Position zum Stickstoffatom (6-Position) die größte, und die Protonen an 4-Position die kleinste Halbwertsbreite aufweisen, relativ zur Lage in Bezug auf das Metallzentrum ($H(6) > H(3) > H(5) > H(4)$, vgl. Abbildung 26).^[126]

In Tabelle 2 sind einige für diese Untersuchungen hergestellte Komplexe hinsichtlich der chemischen Verschiebungen der Bipyridin-Protonensignale, aufgezeigt. Nur für den tris-homoleptischen Komplex $[\text{Ni}(5,5'-(\text{CH}_3)_2\text{bipy})_3][\text{PF}_6]_2$ konnten die sehr stark tieffeldverschobenen Signale der α -CH-Protonen (6,6'-Position) bei 148 ppm als stark verbreitertes Signal gefunden werden.^[3] Anders als für pseudotetraedrische Komplexe, liefern Nickel(II)-Komplexe mit oktaedrischer Koordinationsumgebung weniger gut aufgelöste und scharfe Signale im ^1H -NMR.^[124] Dies könnte der Grund sein dafür, dass für alle anderen Komplexe bis 500 ppm keine weiteren Signale zu erkennen waren.

Wie zu erwarten, konnten für den Komplex **19** zwei Peaks für die 4,4',4''-Protonen und zwei Signale für die 3,3',3''-Protonen, bei denen das zweite Signal lediglich als Schulter zu erkennen ist, gefunden werden, die jeweils die unsymmetrisch-substituierte Bipyridineinheit als auch die beiden unsubstituierten Bipyridine widerspiegeln. Für die 5''-Protonensignale ließ sich ein Signal bei 46.62 ppm detektieren. Diese Zuordnung wurde mithilfe des $[\text{Ni}(5,5'-(\text{CH}_3)_2\text{bipy})_3][\text{PF}_6]_2$ -Komplexes durchgeführt, da dieser ein ähnliches Substitutionsmuster aufwies und besser löslich war.

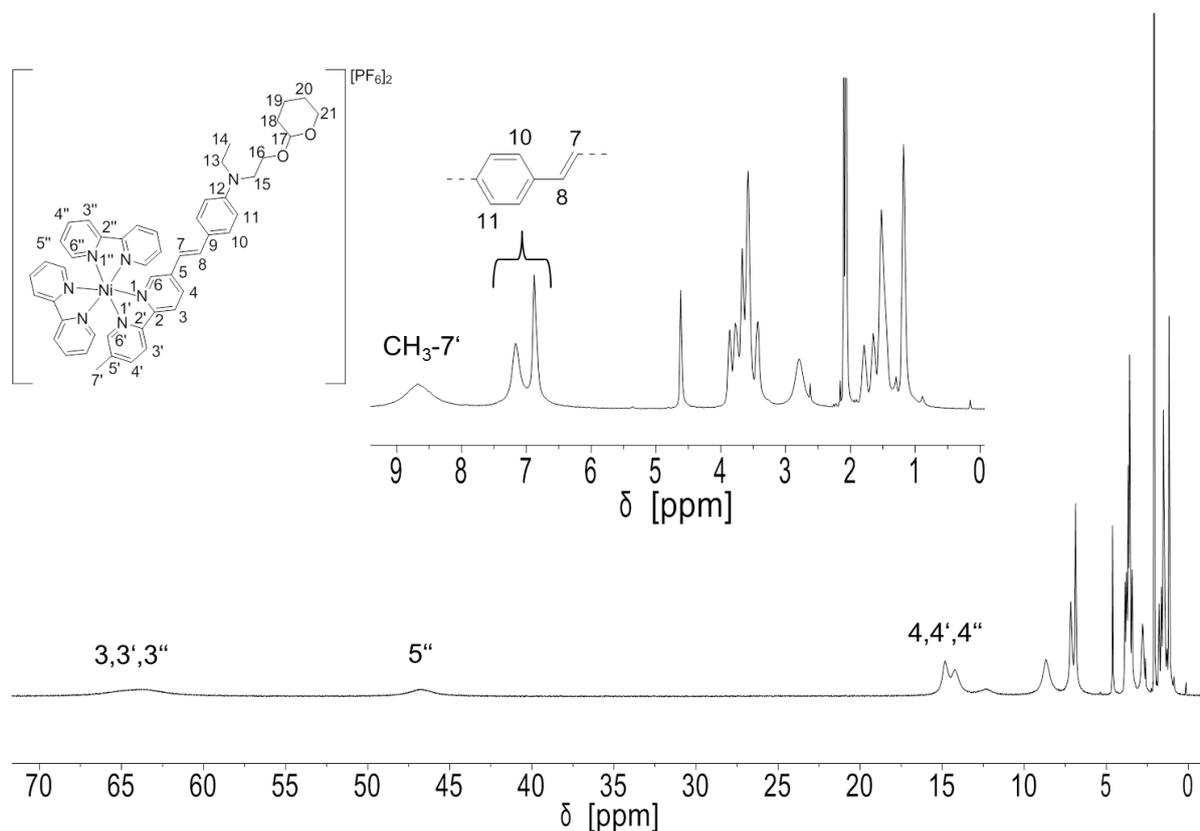


Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, RT) von Verbindung **19** in Aceton- d_6 .

Das Integralverhältnis der Signale der 5''-Protonen (4 Protonen) zu dem Signal der 3,3',3''-Protonen (6 Protonen) betrug ca. 1:2.1 (RT, Lorentz-Anpassung) und passte daher durchaus zur getroffenen Zuordnung, genau wie die zu erwartende Halbwertsbreite der Signale von $\Delta\nu_{1/2} = 1088$ Hz (RT, 5''-Protonen) und $\Delta\nu_{1/2} = 1724$ Hz (RT, 3,3',3''-Protonen). Bei 193 K betrug das Integralverhältnis der 3,3',3''-Protonen, der 5''-Protonen und der 4,4',4''-Protonen 2:1:2 (Lorentz-Anpassung, berechnet: 1.5:1:1.5).

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen der paramagnetischen Bipyridin-Protonensignale im oberen Teil der Tabelle und zum Vergleich darunter die diamagnetischen Referenzen (L¹ kennzeichnet Verbindung **7** als Ligand). Für die Zuordnung wurden chemische Verschiebungen aus der Literatur zu Hilfe genommen.^[122,126,128]

Substanz	Lösungsmittel	δ_6 [ppm]	δ_5 [ppm]	δ_4 [ppm]	δ_3 [ppm]
[Ni(5,5'-(CH ₃) ₂ bipy) ₃][PF ₆] ₂ ^[3]	CD ₃ COCD ₃	148	-	13.94	65.08
[Ni(bipy) ₂ H ₂ OCl]Cl·3 H ₂ O 18	D ₂ O		46.34	15.03	62.57
			44.30	14.41	58.18
			43.42		57.07
			46.52	14.89	62.30
			42.93		60.10
[Ni(bipy) ₂ (L ¹)][(PF ₆) ₂] 19	CD ₃ COCD ₃		46.62	14.82	63.45
				14.23	(64.97)
Ru(bipy) ₂ Cl ₂ 15	DMSO-d ₆	7.73 (d)	7.54 (t)	8.17 (t)	8.90 (d)
Zn(bipy) ₂ Cl ₂	DMSO-d ₆	8.52 (d)	7.58 (t)	8.09 (t)	8.68 (d)
[Ru(bipy) ₃]Cl ₂ ^[122]	DMSO-d ₆	7.72	7.52	8.16	8.85
[Ru(bipy) ₂ (L ¹)][(PF ₆) ₂] 16	CD ₃ COCD ₃	8.07-7.84	7.63-7.54	8.26-8.15	8.83-8.61

Für paramagnetische NMR-Experimente kann der Umstand ausgenutzt werden, dass die chemische Verschiebung temperaturabhängig ist, sich also aus einem temperaturabhängigen Hyperfeinterm (paramagnetischer *Shift*, δ_{para}) und aus einem temperaturunabhängigen Orbitalterm (diamagnetischer *Shift*, δ_{dia}) zusammensetzt.^[124]

$$\delta_{para} = \Delta_F + \Delta_P = \delta_{exp} + \delta_{solv} - \delta_{dia} \quad (3.01)$$

Dabei beschreibt Δ_F den *Fermi*-Kontakt Anteil zur chemischen Bruttoverschiebung und Δ_P den Pseudo-Kontakt-Term. δ_{exp} ist die experimentell beobachtete chemische Verschiebung. Aus einer Auftragung von δ_{exp} gegen die reziproke Temperatur kann der Achsenabschnitt mit einer Regressionsgeraden (bei idealem *Curie*-Verhalten) bestimmt werden, der dann δ_{dia} entspricht (*Curie*-Plot).^[131]

Daher kann es bei der Zuordnung und der Gewinnung von Informationen über das magnetische Verhalten hilfreich sein ein ¹H-VT-NMR-Experiment durchzuführen (engl.: *variable temperature*). Für den Komplex **19** wurde dies versucht, doch aufgrund des fehlenden Signales der Protonen an 6,6',6''-Position und der geringen Löslichkeit, wurde auf die Darstellung eines *Curie*-Plots verzichtet. Die

einzelnen Spektren sind in Abbildung 31 gestaffelt dargestellt. Hier konnten dennoch hilfreiche Informationen zur Charakterisierung entnommen werden. Beispielsweise erfuhren alle Signale eine sichtbare Verschiebung über den gesamten Temperaturbereich. Lediglich ein Signal bei 12.29 ppm (RT) passte nicht in dieses Bild. Es handelte sich dabei um ein sehr breites Signal, das nicht zugeordnet werden konnte, aber Teil des paramagnetischen Spektrums zu sein schien. Dieses Signal tauchte aber weder im Eduktspektrum (**18**) in DMSO- d_6 noch im Spektrum von $[\text{Ni}(5,5'-(\text{CH}_3)_2\text{bipy})_3][\text{PF}_6]_2$ in Aceton- d_6 auf, war daher wahrscheinlich kein Signal der Bipyridin-Protonen.

Trotz des ^1H -VT-NMR-Experiments konnten nicht alle Protonensignale sicher zugeordnet, sondern eher Signalgruppen zugeschrieben werden. Das Signal bei 1.18 ppm könnte so zur CH_3 -Gruppe (Position H-14) gehören. Die Signale bei 1.30–1.79 ppm und bei 3.42–3.86 ppm könnten wahrscheinlich der THP-Schutzgruppe und den CH_2 -Protonen zugeordnet werden. Auch sehr weit tieffeldverschoben war das CH_3 -Protonen-Signal (Position 7') bei 8.67 ppm, das für die analogen, diamagnetischen Ru-Komplexe bei ca. 2.2 ppm lag. Für den vergleichbaren Komplex $[\text{Ni}(5,5'-(\text{CH}_3)_2\text{bipy})_3][\text{PF}_6]_2$ fanden sich diese CH_3 -Protonen-Signale bei 8.49 ppm in Aceton- d_6 .^[3]

Einzig das Signal bei 4.62 ppm und bei 2.83 ppm (Wasser) gehörten nicht zu dem Produkt-Spektrum und erfuhren auch keine Verschiebung während des Temperaturexperiments.

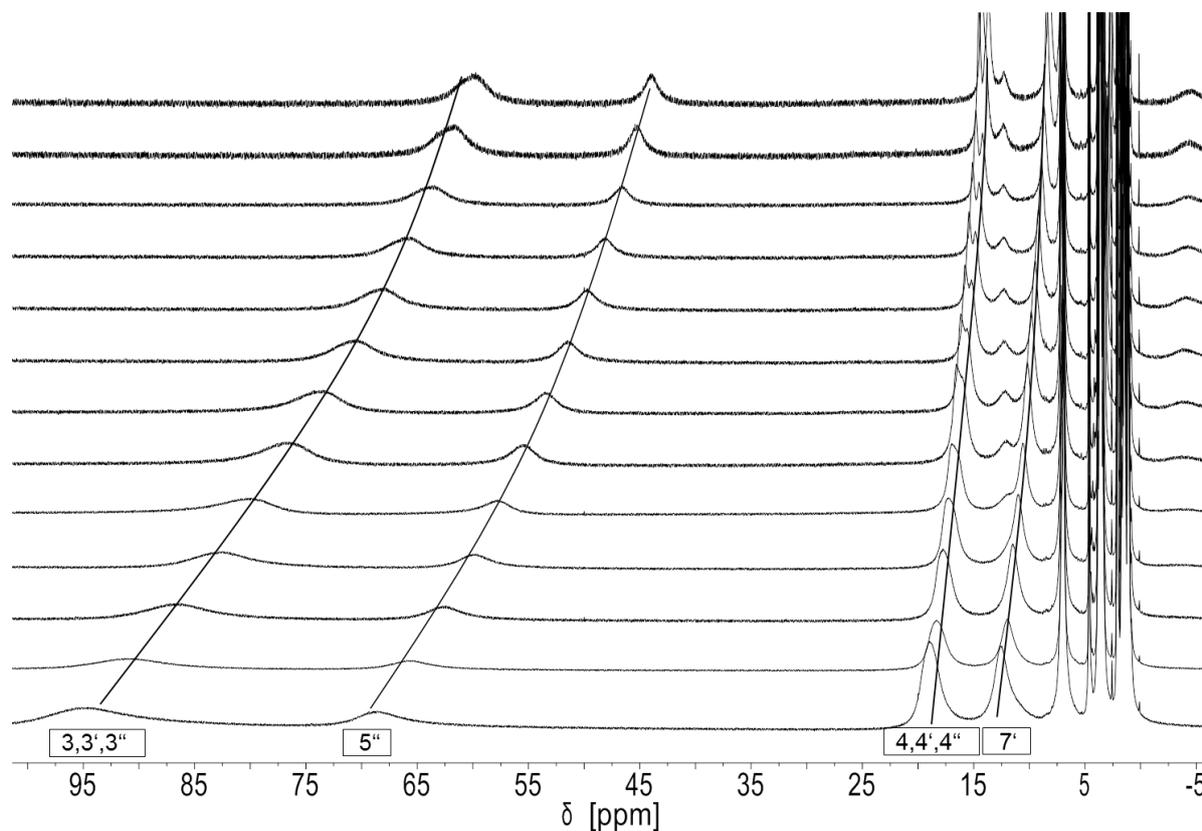


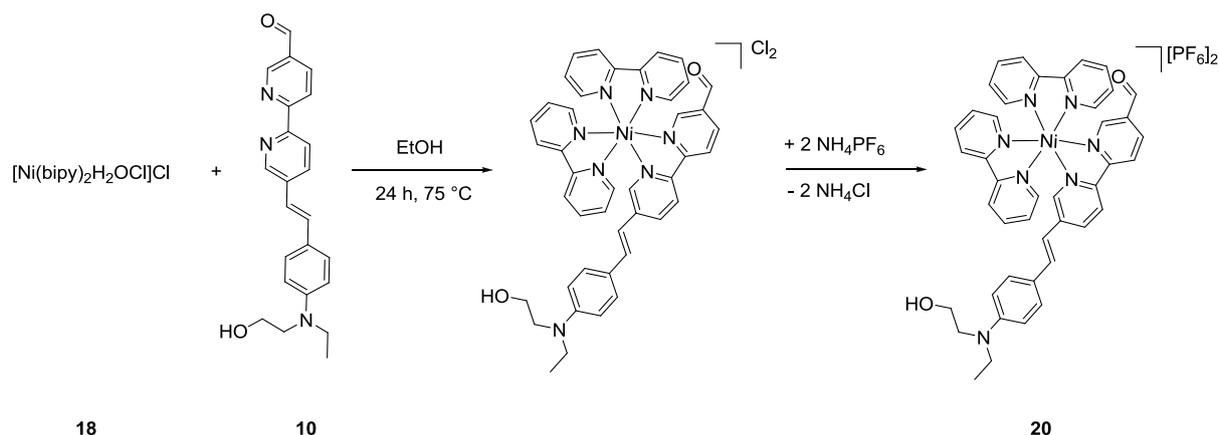
Abbildung 31: ^1H -VT-NMR-Experiment von Komplex **19** in Aceton- d_6 . Gestaffelte Darstellung der einzelnen ^1H -NMR-Spektren von 1-13 (193-313 K, erhöht jeweils um 10 K).

Im IR-Spektrum der Verbindung **19** fanden sich mehrere Banden im Bereich $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, die den Valenzschwingungen und den Streckschwingungen der Methylen- und Methylgruppen zugeschrieben werden konnten. Daneben traten zwei relativ intensive Absorptionsmaxima bei 1475 cm^{-1} und 1399 cm^{-1} auf, die zu den CH_2 -Deformationsschwingungen gehörten. Für die aromatischen C–C-Normalschwingungen lagen die Banden bei 1606 , 1582 , 1522 und 737 cm^{-1} . Im Bereich $1250\text{--}968\text{ cm}^{-1}$ waren mehrere Banden zu sehen, die dem cyclischen Ether der THP-Einheit und/oder den C–N-Streckschwingungen zuzuordnen waren.^[132] Die intensive Bande bei 841 cm^{-1} gehört zur Valenzschwingung des PF_6^- -Gegenions.

In der Elementaranalyse für $\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{F}_{12}\text{N}_7\text{NiO}_2\text{P}_2$ wurden für den Kohlenstoffanteil 53.99 % (berechnet: 52.19 %), den Wasserstoffanteil 4.96 % (berechnet: 4.47 %) und für den Stickstoffanteil 8.35 % (berechnet: 8.88 %) gefunden. Damit wichen der Wasserstoffanteil um beinahe 10 % vom berechneten Wert ab und der Kohlenstoffanteil um ca. 6 %. Um welche Verunreinigung es sich dabei handelt, konnte nicht abschließend geklärt werden (eventuell Wasser, berechnet mit einem Äquivalent Wasser: C 51.36, H 4.58, N 8.73).

Im zweiten Teil der Untersuchungen wurde auch der Chromophor ohne Schutzgruppe **10** mit zusätzlicher Aldehyd-Funktion koordiniert.

Synthese: Die Synthese erfolgte analog zu der Herstellung von Komplex **19**. Zunächst wurde **10** und der Vorläuferkomplex **18** in Ethanol suspendiert, wobei sich die Lösung direkt dunkelrot färbte. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine Stunde am Rückfluss erhitzt, mit NH_4PF_6 -Lösung gefällt und als roter Feststoff (**20**) isoliert (46 % Ausbeute).



Reaktionsschema 7: Synthese des Einzelstrang-Nickel-Komplexes **20**.

Charakterisierung: Das ESI-Massenspektrum zeigte ein Fragment bei $m/z = 374.184$, das dem Einzelstrang-Chromophor **10** zugeordnet werden konnte. Direkt daneben befand sich der gesuchte Molekülionenpeak bei 371.62 [(M)]^{2+} (siehe Abbildung 32). Die Signale mit höheren Massen hatten

zwar passende Isotopenmuster für dikationische oder monokationische Fragmente, konnten dennoch aber keinen definierten Fragmenten zugeordnet werden.

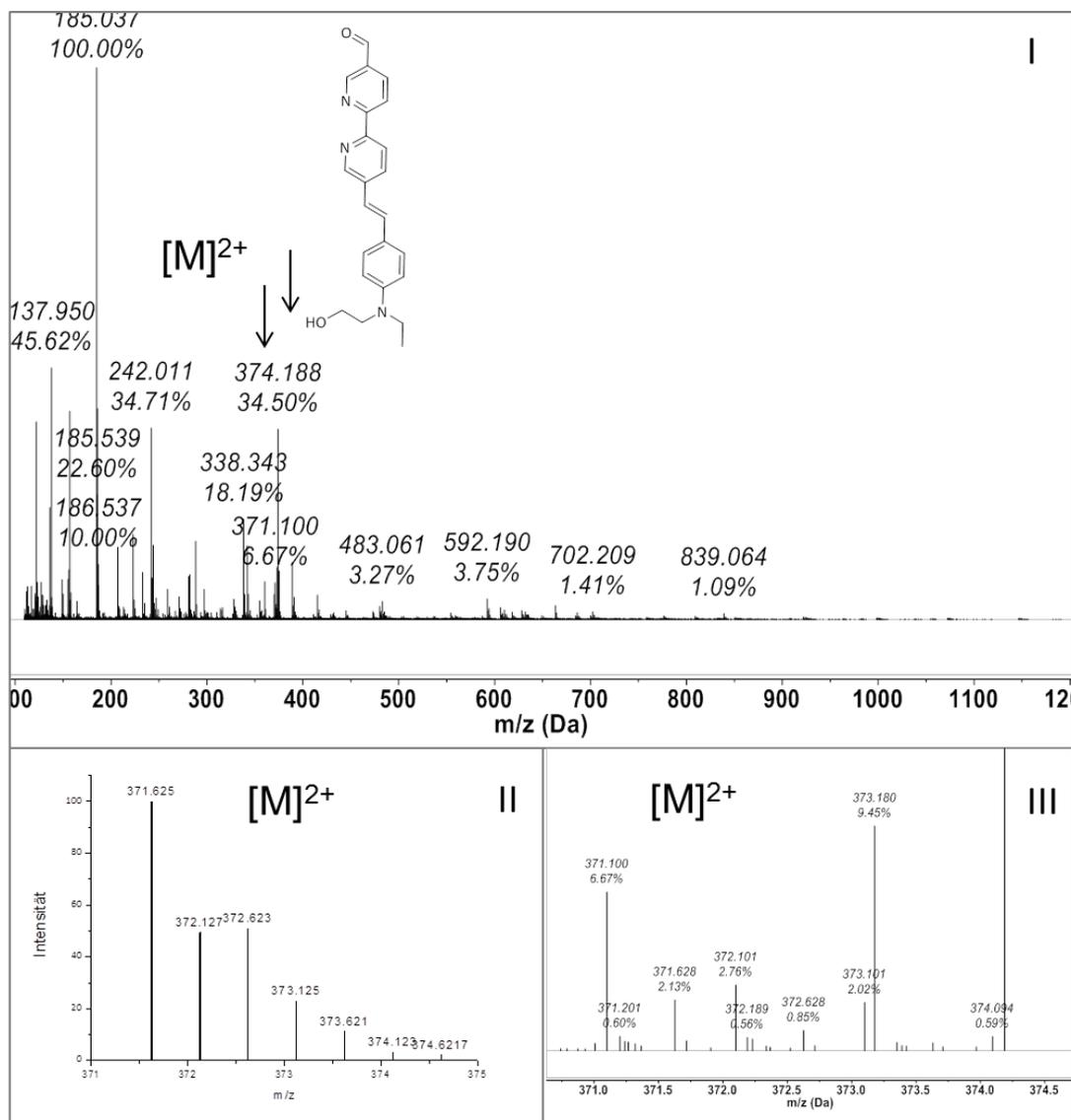


Abbildung 32: I: ESI-Massenspektrum der Verbindung **20**. II: die theoretisch berechnete Isotopenverteilung und III: als vergrößerter Ausschnitt aus dem Spektrum. Berechnete und gefundene Isotopenpeaks mit den theoretischen Intensitäten $[M]^{2+}$: $m/z = 371.10$ (ber.: 371.63, 100 %), 371.63 (ber.: 372.13, 50 %), 372.10 (ber.: 372.62, 51 %), 372.63 (ber.: 373.13, 23 %).

Für den tris-heteroleptischen Komplex **20** wurde ebenfalls ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, allerdings ist die Löslichkeit dieses Komplexes nicht so gut, wie die von Verbindung **19**. Es ließen sich aber dennoch zwei Signale bei ca. 64 und 46 ppm detektieren. Leider war das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis so klein, dass hier kein Integralverhältnis bestimmt werden konnte. Die Werte der Verschiebung lagen in der Größenordnung vergleichbar mit Komplex **19** und repräsentierten wahrscheinlich die 3,3',3''-Protonen-Signale und die 5''-Protonen-Signale der Bipyridin-Einheiten

(siehe Tabelle 2). Die Signale der Protonen an 4,4',4''-Position traten bei 14.83 ppm als Signal mit Schulter auf. Es gab zwei weitere Signale bei 7.13 ppm und 6.87 ppm, sowie bei 3.88–5.57 ppm und 1.30–1.16 ppm, die im Vergleich mit der diamagnetischen Referenzverbindung **17** den Protonen der Phenylgruppe, des AB-Systems der Doppelbindung, den Methylen- und Methylgruppen zugeschrieben werden könnten. In Abbildung 33 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Aceton- d_6 des paramagnetischen Nickel(II)-Komplexes **20** und des entsprechenden diamagnetischen Ruthenium(II)-Komplexes **17** vergleichend dargestellt.

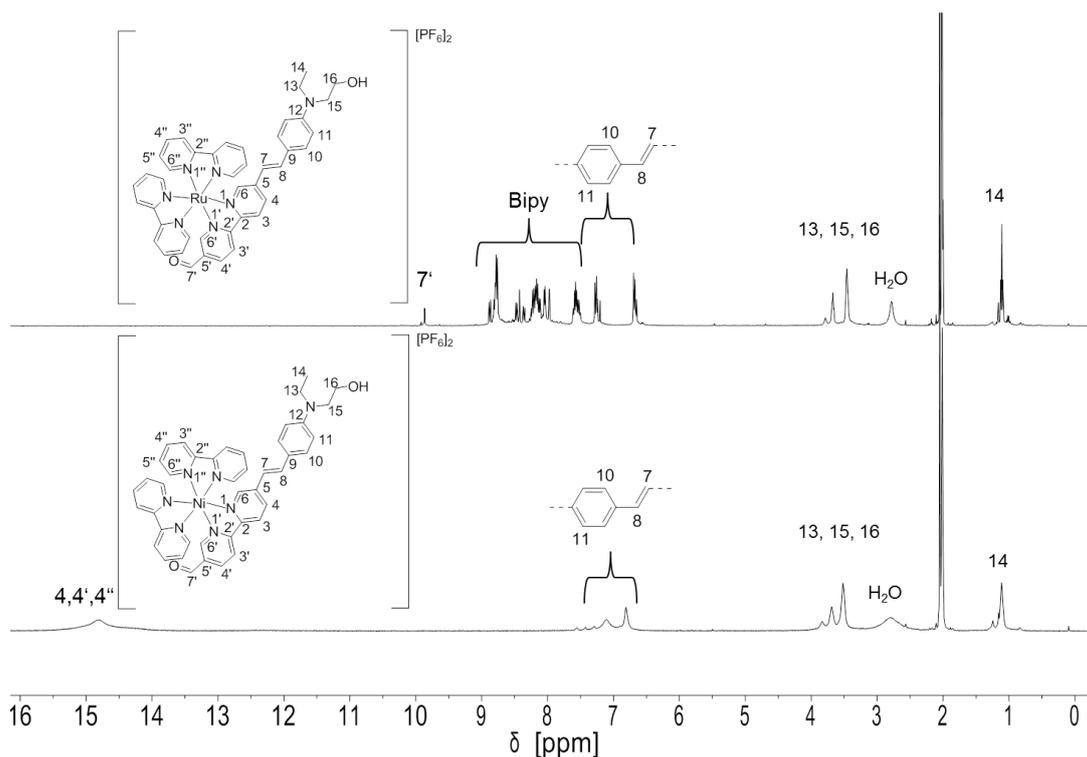


Abbildung 33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz, RT) in Aceton- d_6 des paramagnetischen Nickel(II)-Komplexes **20** (unten) im Vergleich zu dem diamagnetischen Ruthenium(II)-Referenzkomplex **17** (oben). Das untere Spektrum ist dabei nur ein Ausschnitt bis 16 ppm.

In diesem Spektrum tauchten darüber hinaus noch zwei sehr breite Signale bei 18.93 und 12.38 ppm. Letzterer konnte auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19** beobachtet werden und konnte daher nicht mit dem CHO-Protonen-Signal an Position 7' assoziiert werden. Das Signal bei 18.93 ppm konnte demnach der Aldehydfunktion zugeordnet werden. Die Löslichkeit der Probe ließ keine weiteren aussagekräftigen Temperaturexperimente zu.

Das IR-Spektrum von Verbindung **20** war mit dem ähnlichen Komplex **19** fast komplett identisch. Charakteristisch war hier die Bande bei 1703 cm^{-1} die durch die C=O-Streckschwingung der Aldehydfunktion erzeugt wurde.

In der Elementaranalyse für $C_{43}H_{39}F_{12}N_7NiO_2P_2$ wurden für den Kohlenstoffanteil 47.69 % (berechnet: 49.93 %), den Wasserstoffanteil 3.96 % (berechnet: 3.80 %) und für den Stickstoffanteil 8.90 % (berechnet: 9.48 %) gefunden. Damit wich der Kohlenstoffanteil um 5 % vom berechneten Wert ab und war insgesamt zu niedrig, ähnlich wie bei Komplex **19**. Um welche Verunreinigung es sich dabei handelte, konnte nicht abschließend geklärt werden (eventuell Wasser).

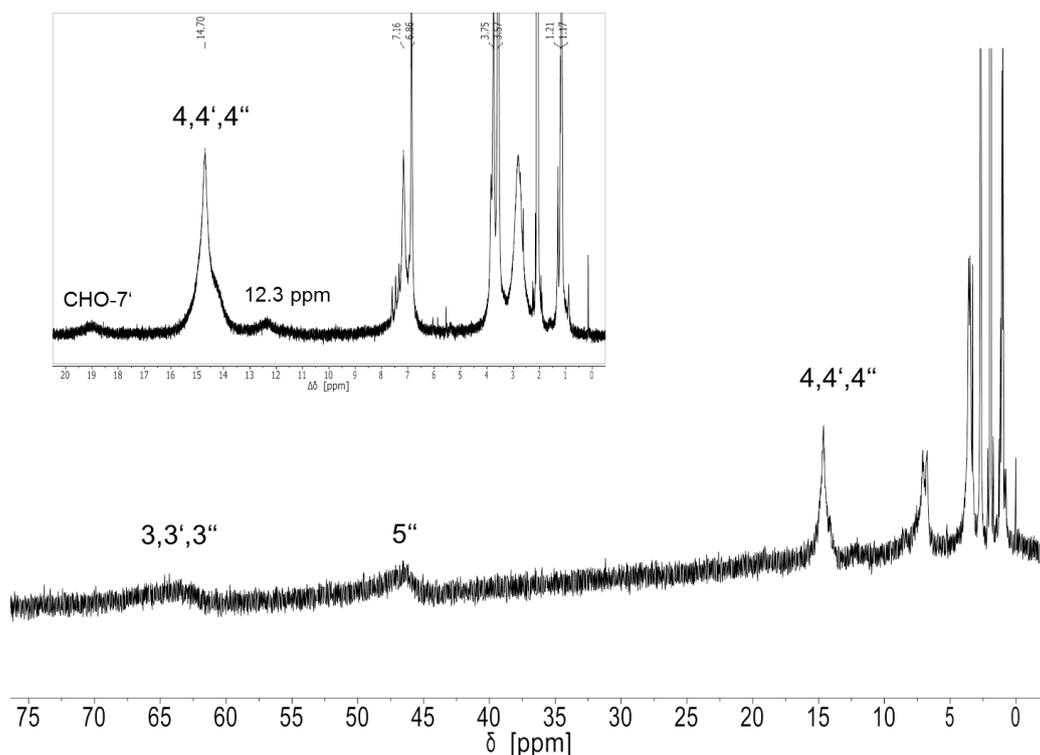


Abbildung 34: 1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von Verbindung **20** in Aceton- d_6 bei Raumtemperatur.

Zink(II)-Komplexe

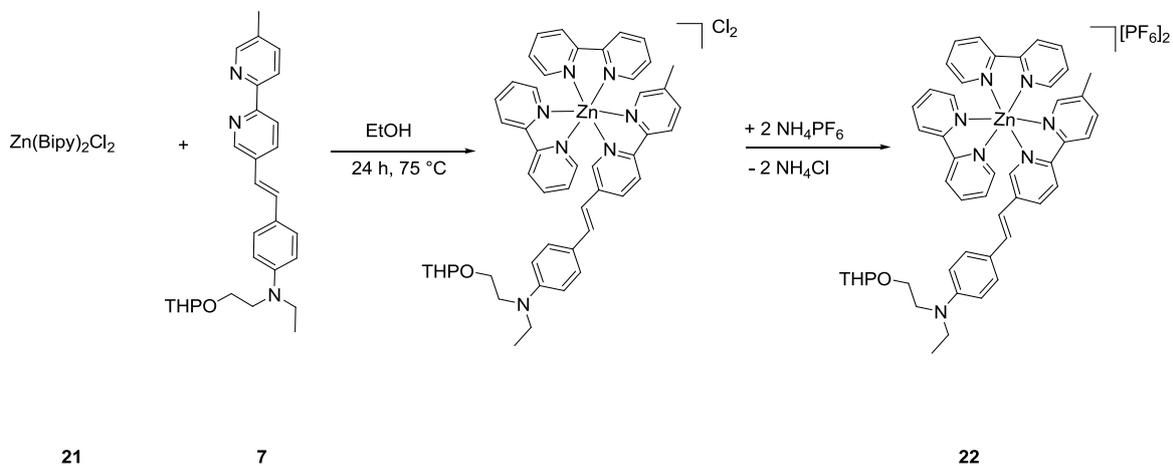
Im dritten Teil dieses Kapitels sollte Zink auf seine Eignung zur Komplexierung untersucht werden, um noch weitere diamagnetische Komplexe herzustellen und einen Eindruck des Einflusses des Metallzentrums auf die optischen Eigenschaften zu erhalten (möglicher Vergleich Ruthenium mit Zink).

Bei der Reaktion wurde, analog zu den vorherigen Reaktionen, der Bipryridin-dichlorido Komplex $Zn(bipy)_2Cl_2$ ^[133] **21** mit dem Chromophor **7** in äquimolaren Mengen in Ethanol umgesetzt.

Synthese: Das Produkt konnte durch Fällen mit Ammoniumhexafluoridophosphat als roter Feststoff isoliert werden, analog der Ruthenium-Komplexe **16** und **17** (Ausbeute 50 %).

Charakterisierung: Von der Verbindung **22** konnte ein 1H -NMR-Spektrum in Aceton- d_6 aufgenommen werden. Dabei fiel auf, dass die Signale des Zink-Komplexes **22** relativ breit waren, im Vergleich zu dem Ruthenium-Komplex **16** (siehe Abbildung 35). Die Signale der Bipryridin-Protonen waren

deutlich tieffeldverschoben. Dennoch befanden sich beide Spektren in guter Übereinstimmung. Die Löslichkeit von Komplex **22** war nicht ausreichend, um aussagekräftige ^{13}C -NMR-Spektren aufzunehmen.



Reaktionsschema 8: Synthese des Einzelstrang-Zink-Komplexes **22**.

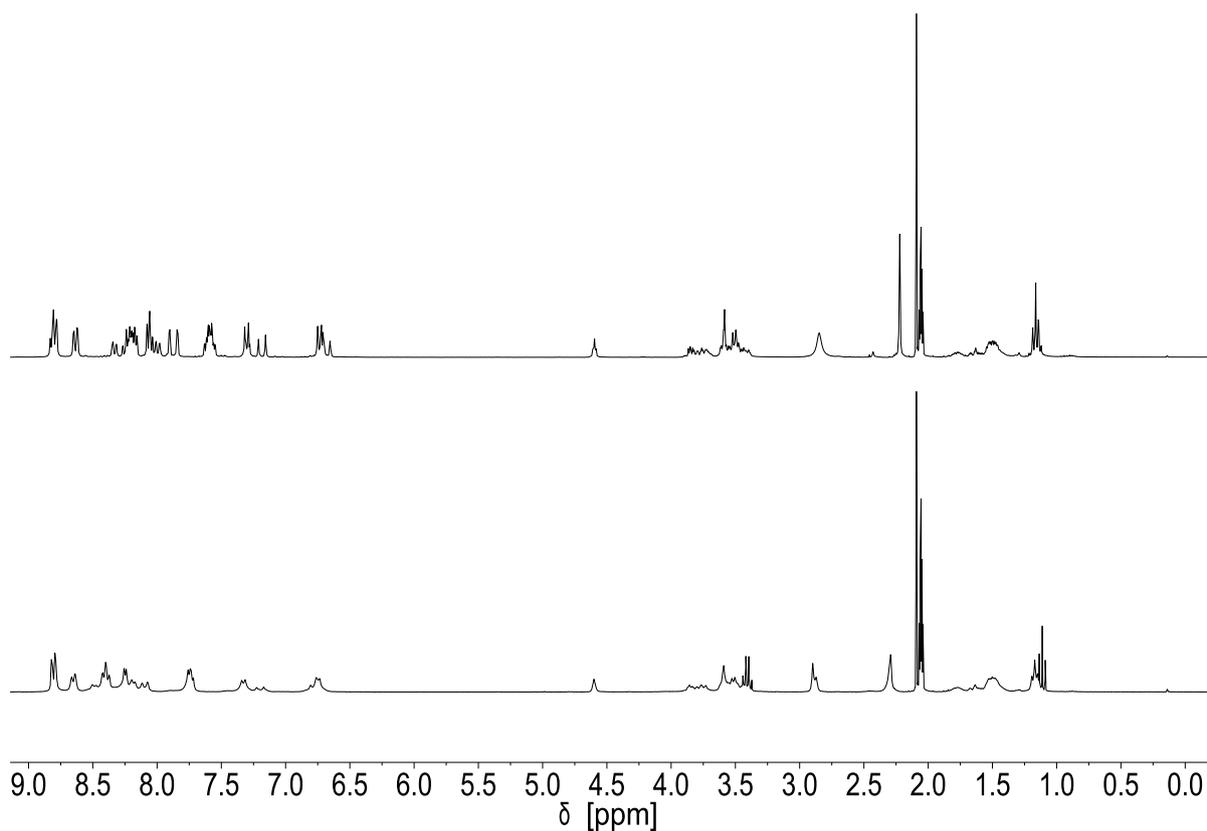


Abbildung 35: ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, RT) in Aceton- d_6 des Zink-Komplexes **22** (unten) und des analogen Ruthenium-Komplexes **16** (oben) im Vergleich.

In der Elementaranalyse für $C_{48}H_{49}F_{12}N_7O_2P_2Zn$ wurden für den Kohlenstoffanteil 51.23 % (berechnet: 51.88 %), den Wasserstoffanteil 4.64 % (berechnet: 4.44 %) und für den Stickstoffanteil 8.27 % (berechnet: 8.82 %) gefunden. Damit befinden sich die Werte in guter Übereinstimmung.

3.2 Teil II: Parallel angeordnete dipolare NLO-Komplexe

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten die Einzelstrang-Chromophore in eine parallele Anordnung zueinander gebracht werden. Um diese Konformation zu erzwingen, wurden drei Einzelstränge über eine Basis verknüpft, um dann später durch die Koordination eines Metallzentrums durch die 2,2'-Bipyridin-Chelat-Einheiten eine möglichst enge räumliche Nähe zu erzeugen. Die ersten Versuche zur Verknüpfung dieses dreiarmligen Strukturmotives wurden von *Holtmann*^[7,25] in im AK *Heck* etabliert und schließlich durch *Bücherl*^[2,6] weiter entwickelt. Dabei wurden zunächst Hydroxy-Gruppen am Einzelstrang mit drei Chlorsilanyl-Gruppen des Kernfragmentes durch eine nucleophile Substitution verbunden. Später wurden dann weitere Möglichkeiten, wie die *Williamson*-Ethersynthese, die *Steglich*-Veresterung und auch die *Horner-Wadsworth-Emmons* (HWE)-Reaktion, zur Synthese des Trichromophors ausgewählt und getestet, um mehr Variation im Molekül-Design zu ermöglichen (siehe Abbildung 36).

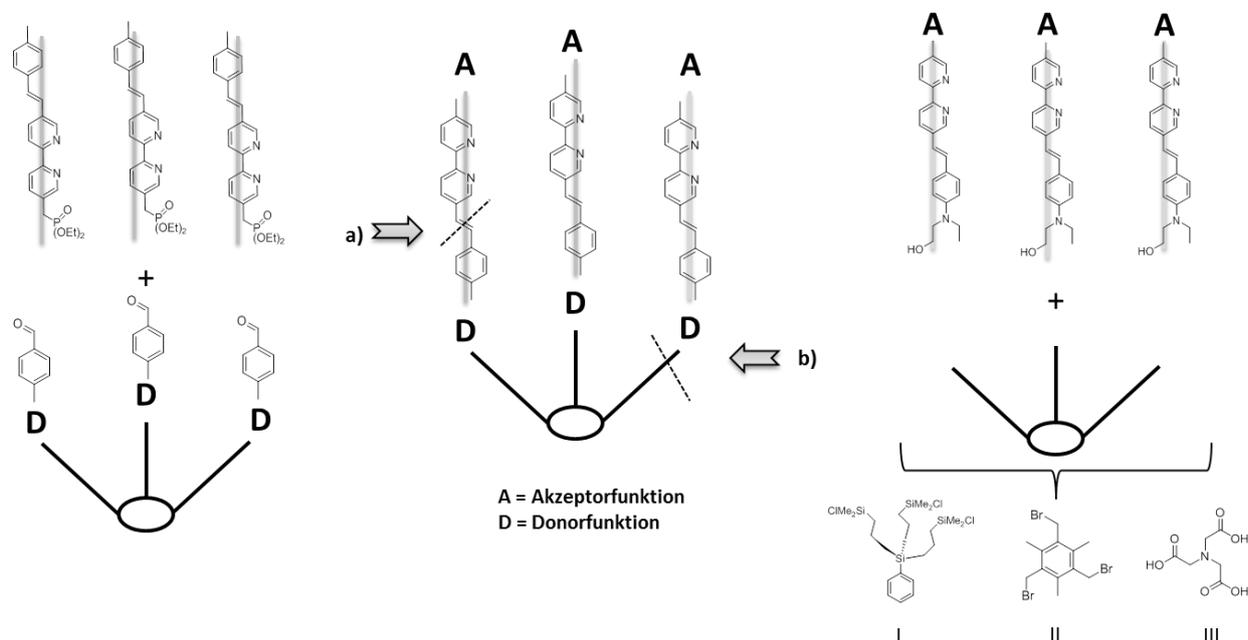


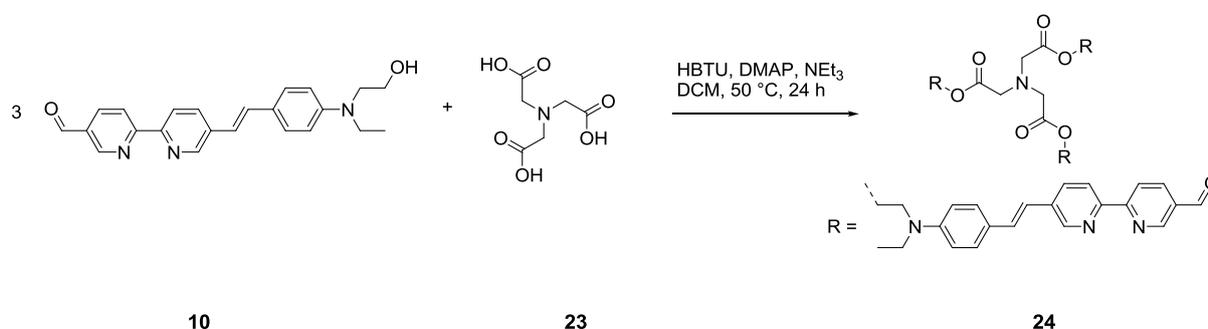
Abbildung 36: Überblick der Synthesestrategien, die bisher im Arbeitskreis *Heck* getestet wurden. **a)** Retrosynthese für die dreifache Doppelbindungsknüpfung durch die HWE-Reaktion einer Formyl-Gruppe mit einer Phosphonat-Funktion. **b)** Nucleophile Substitution, Verether- bzw. Veresterung an der Hydroxy-Funktion des Einzelstrangs mit beispielsweise Tris[3-(chlordimethylsilyl)propyl]phenylsilan (I), 2,4,6-Tris(brommethyl)mesitylen (II), Nitrilotriessigsäure (III).

Schließlich stellte sich die *Steglich*-Veresterung^[134] als besonders erfolgreich heraus, sodass es zweckmäßig war, mit dieser Synthesestrategie weiter zu arbeiten. Auch *Abd-El-Aziz et al.* konnten 2010 bereits erfolgreich eine ähnliche, dreifache Veresterung an Trimesinsäure durchführen, um sternförmige Moleküle mit Azobrücke herzustellen.^[135]

Als Basis für die geplanten Tris(2,2'-bipyridin)-Ruthenium oder -Nickel-Komplexe sollte daher eine Tricarbonsäure dienen, die mittels Veresterung drei der Einzelstrang-Chromophore in die richtige Vororientierung bringt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu Nitrilotriessigsäure (**23**), 1,3,5-Tris-(2-carboxyethyl)-adamantan (**28**) und Trimesinsäure (**30**) verwendet.

3.2.1 Nitrilotriessigsäure

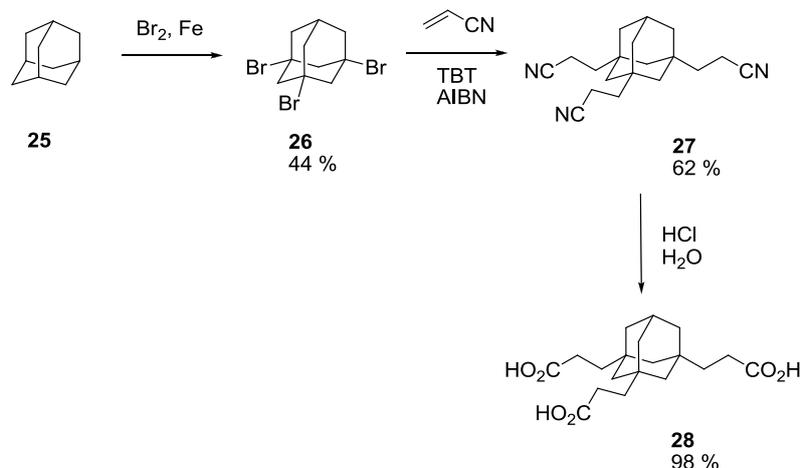
Synthese: Wie auch schon in der Dissertation von *Marina Büchert* beschrieben,^[2] gelang die Veresterung von drei Äquivalenten Einzelstrang **10** an Nitrilotriessigsäure **23** nach einer modifizierten Literaturvorschrift. Als Kupplungsreagenz wurde dabei *O*-(Benzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluroniumhexafluorophosphat (HBTU) eingesetzt und die Reaktion in Dichlormethan 24 Stunden in der Siedehitze gerührt. Durch Waschen in einer *Soxhlet*-Apparatur mit Acetonitril und späterem Extrahieren mit Dichlormethan konnte das Produkt **24** als orangefarbener Feststoff in Ausbeuten von bis zu 54 % isoliert werden.



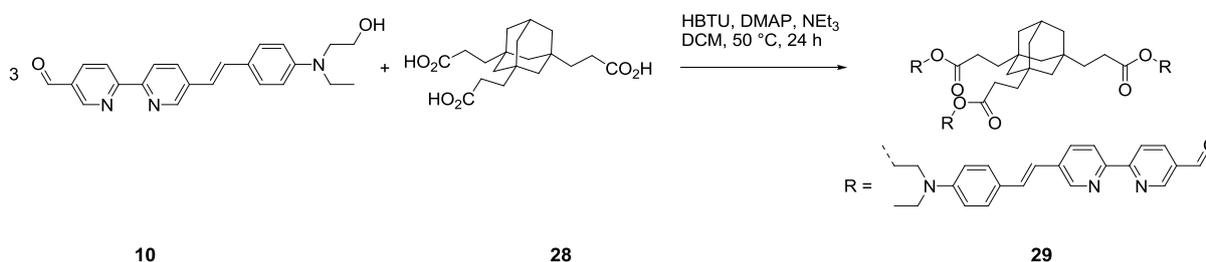
Reaktionsschema 9: *Steglich*-Veresterung des Aldehyds **10** und Nitrilotriessigsäure **23**.

Charakterisierung: Der Triester **24** wurde mittels ¹H-NMR und ESI-MS nachgewiesen. Die Daten stimmten mit den Literaturdaten überein.^[2,6] Im Rahmen dieser Arbeit wurde von der Verbindung **23** ein MALDI-Spektrum aufgenommen. Hierbei fiel auf, dass das Isotopenmuster des ([M+H]⁺)-Signals von einem zweiten Isotopenmuster der Masse ([M+3 H]⁺) überlagert war. Dies könnte auf ein Additionsprodukt hindeuten, dem eine Doppelbindung fehlte. Es fanden sich im ESI-Spektrum keinerlei Hinweise auf eine solche Verunreinigung.

3.2.2 1,3,5-Tris-(2-carboxyethyl)-adamantan

Reaktionsschema 10: Synthese von 1,3,5-Tris-(2-carboxyethyl)-adamantan.^[136]

Synthese: Die Synthese des Kernfragmentes 1,3,5-Tris-(2-carboxyethyl)-adamantan (**28**) wurde nach einer Vorschrift aus der Arbeitsgruppe von *Maison*^[136] durchgeführt. Als Ausgangsmaterial wurde Adamantan (**25**) verwendet und nach einer dreistufigen Synthese schließlich die Tricarbonsäure **28** erhalten (siehe Reaktionsschema 10). Im ersten Schritt wurde 1,3,5-Tribromadamantan (**26**) isoliert. Die Bromierung von Adamantan verläuft nach einem ionischen Mechanismus, der durch Lewisäuren katalysiert wird.^[137] Auf diese Weise können alle Brückenkopf-Wasserstoffatome des Adamantans schrittweise durch Brom substituiert werden. Im zweiten Schritt erfolgte eine radikalische Substitution mit Acrylnitril, Tributylstannan (TBT) und Azobis(isobutyronitril) (AIBN) zu Tricyanoethyladamantan (**27**).^[136] Bei dieser Reaktion entstand als Nebenprodukt ca. 30 % Dicyanoethyladamantan, das jedoch säulenchromatographisch vom Produkt **27** getrennt werden konnte. Im letzten Schritt konnte Tricyanoethyladamantan (**27**) mittels saurer Hydrolyse in die Carbonsäure **28** überführt werden.

Reaktionsschema 11: *Steglich*-Veresterung des Aldehyds **10** mit 1,3,5-Tris-(2-carboxyethyl)-adamantan (**28**).

Um die Kopffragmente des rigiden Adamantan-Grundbausteines mit der Hydroxygruppe des Einzelstrangs zu verknüpfen, wurde die *Steglich*-Veresterung gewählt. Hierfür wurde als Kupplungsreagenz HBTU eingesetzt und drei Äquivalente des Einzelstrangs **10** mit einem Äquivalent Tricarbonsäure **28**

verwendet. Die Reaktion wurde am Rückfluss in Dichlormethan durchgeführt. Die säulenchromatographische Reinigung des Produktes erwies sich, sowohl an Kieselgel, Aluminiumoxid, als auch an Cellulose, als ungeeignet. Das orangefarbene Produkt **29** konnte aber mit Acetonitril gewaschen und mit Dichlormethan schließlich extrahiert werden. Es konnten 230 mg (30 %) des Triesters **29** isoliert werden.

Charakterisierung: Der Triester **29** wurde mittels NMR-Spektroskopie und MALDI-MS charakterisiert. Aufgrund der C_3 -Symmetrie des Moleküls erscheinen die Protonen der drei verbrückten Einzelstrang-Chromophore als ein einzelner Signalsatz (siehe Abbildung 39, Kapitel 3.2.3).

Die aromatischen Protonen-Signale lagen dabei im selben Bereich, wie für den unverknüpften Einzelstrang **10**, bis auf das Signal der Protonen 16-H, das deutlich tieffeldverschoben war. Die vicinale $^3J_{AB}$ -Kopplungskonste für die (*E*)-Form der Doppelbindung (Position 7, 8) lag hier bei 16.3 Hz, und ist vergleichbar mit Verbindung **24**. Das Brückenkopf-Proton zeigte sich als relativ breites Signal mit einer chemischen Verschiebung von 2.05 ppm. Die CH_2 -Gruppen des Adamantangerüsts an Position 23 und an Position 21 tauchten als Multipletts bei 0.94–1.08 ppm und 1.25 ppm auf.

Auch die Protonensignale der Triester-Funktion lagen im Bereich der chemischen Verschiebung, die auch schon **28** zeigte. Für die genaue Zuordnung der Feinstruktur wurden 2D-Spektren und ^{13}C -NMR-Spektren verwendet.

Um die Verbindung **29** vollständig zu charakterisieren, wurde versucht einen Molekülionenpeak im ESI-MS zu finden, allerdings stellte sich das Standard-Experiment als ungeeignet heraus. Die höchsten Massenfragmente konnten bei 1074 u und 1148 detektiert werden. Erst mit MALDI-TOF-MS konnte eine Molekülmasse von $m/z = 1418.96$ ($[M+H]^+$) detektiert werden (berechnet: 1417.9640 ($[M]^+$)).

Das MALDI-Spektrum ist in Abbildung 37 gezeigt. Der Basispeak von 1049.52 u konnte ungefähr dem Zerfallsprodukt zugeordnet werden, wenn eine Esterfunktion gespalten wurde, ebenso wie das Signal bei 1063.50 u. Die Signale bei höheren Werten deuteten auf Komponenten mit höherer Masse in der Probe hin, ergo, dass hier nicht nur die Reinsubstanz enthalten war. Ungewöhnlich auffällig war aber das Isotopenmuster (siehe Abbildung 38), welches offensichtlich durch das Isotopenmuster einer weiteren Verbindung überlagert wird.

Diese Verunreinigung (1420.96 $[M+3 H]^+$) hat genau 2 Masseneinheiten mehr als das gewünschte Zielprodukt (1418.96 $[M+H]^+$) und könnte daher ein Additionsprodukt sein, dem eine Doppelbindung fehlt. Ob diese Verunreinigung während des Ionisationsprozesses entstanden ist, konnte nicht geklärt werden, allerdings ließ sich dieser Effekt auch bei den beiden analogen Verbindungen **24** und **31** im MALDI-Spektrum beobachten.

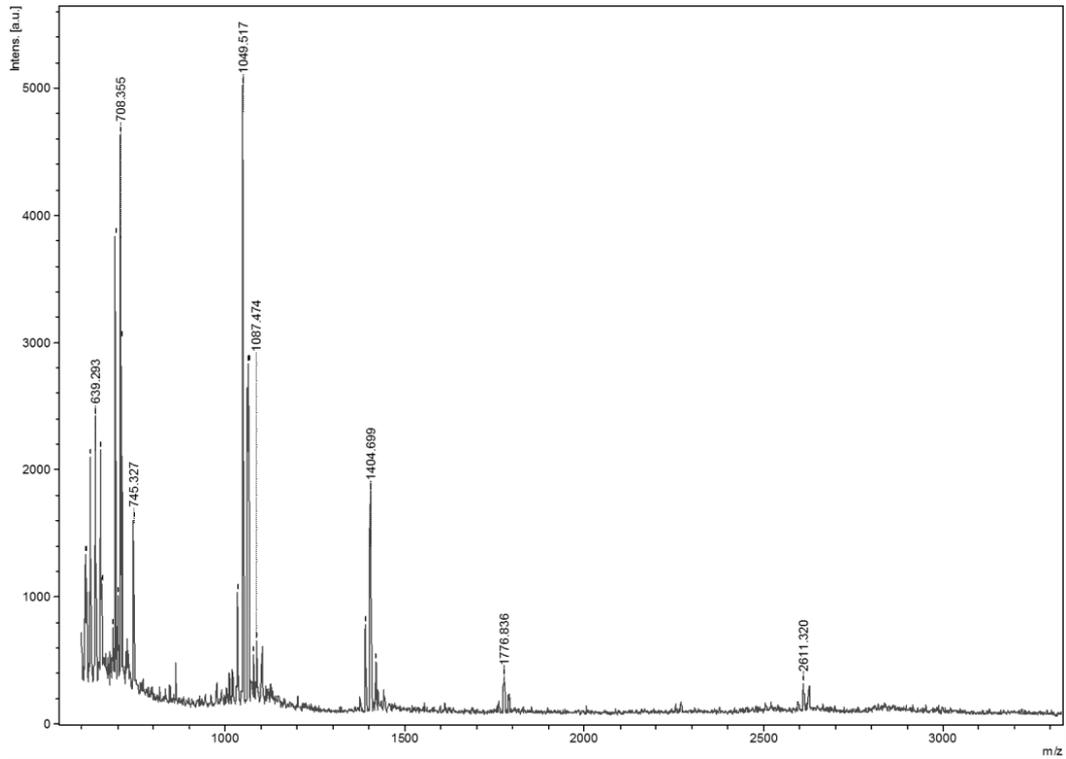


Abbildung 37: MALDI-Spektrum; aufgetragen aus Dichlormethan von **29**; Matrix: Gentisinsäure (DHB, M = 154.12 g/mol).

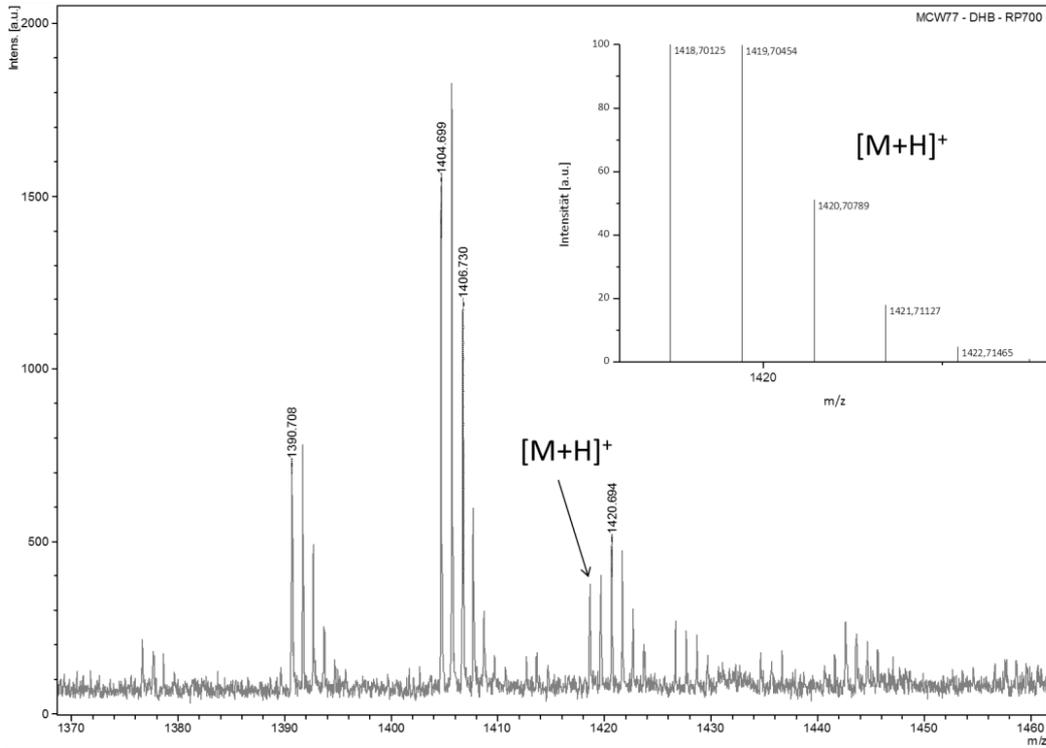
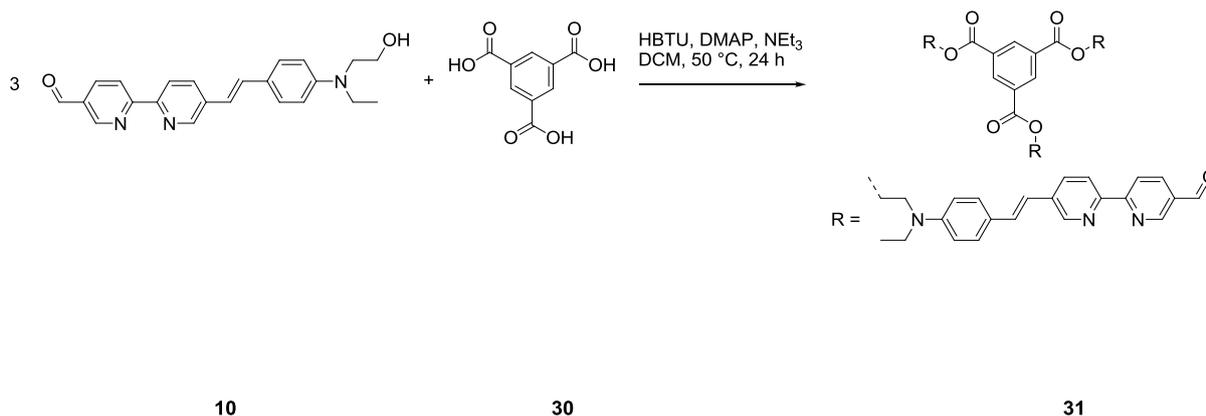


Abbildung 38: MALDI-Spektrum von Verbindung **29** vergrößerter Ausschnitt. Oben rechts ist das theoretisch berechnete Isotopenverhältnis gezeigt.

3.2.3 Trimesinsäure

Synthese: Als Kernfragment wurde im dritten Beispiel kommerziell erhältliche Trimesinsäure (**30**) verwendet. Die Synthese erfolgte analog zur Herstellung von Verbindung **24** aus Kapitel 3.2.1. Auch hier konnte das orangefarbene Produkt **31** (Reaktionsschema 12) durch Waschen mit Acetonitril in einer Ausbeute von 114 mg (24 %) erhalten werden.



Reaktionsschema 12: Produkt **31** der Veresterung von Trimesinsäure (**30**) mit dem Einzelstrang **10**.

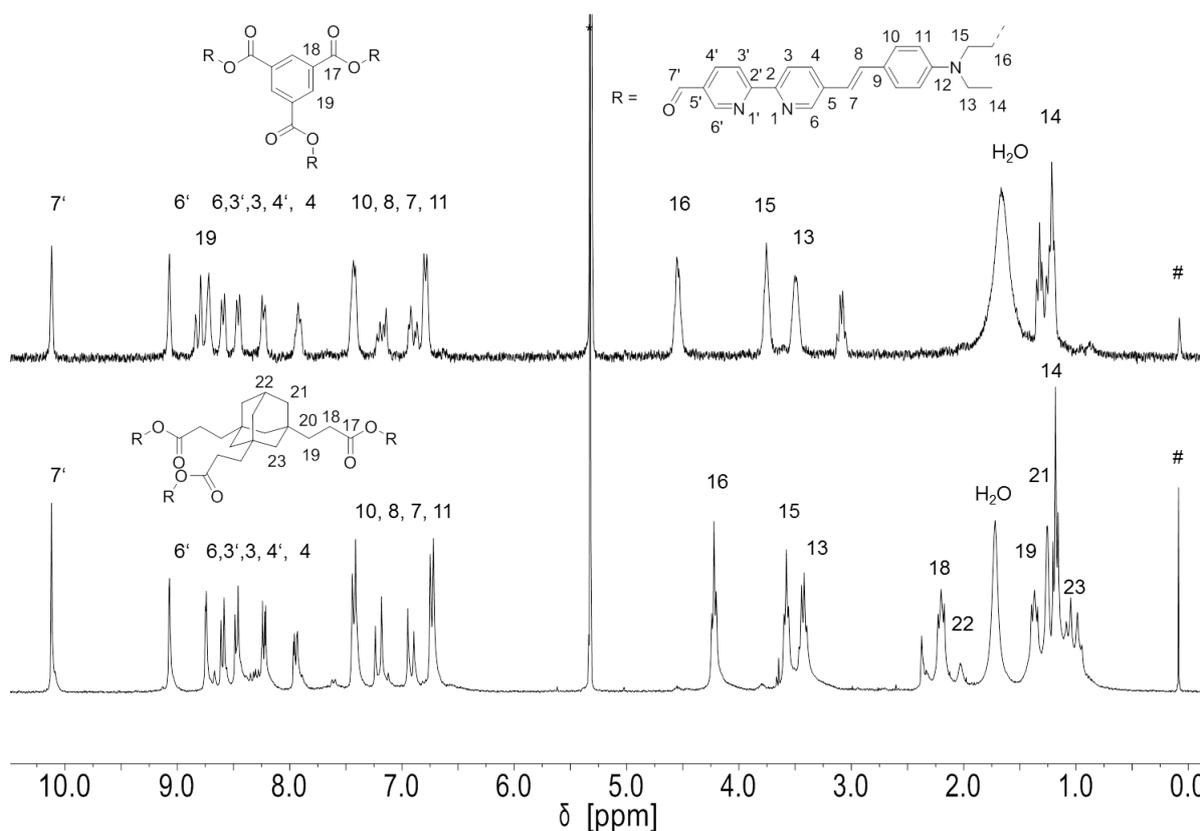


Abbildung 39: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (300 MHz, RT) in CD_2Cl_2 der Verbindung **29** (unten) und Verbindung **31** (oben). * = CD_2Cl_2 ; # = Schliff fett.

Charakterisierung: Der Triester **31** wurde mittels NMR-Spektroskopie, MALDI-MS und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die ^1H -NMR Spektren waren dabei mit den ähnlichen Verbindungen **24** und **29** vergleichbar. Leider verbesserte sich die Löslichkeit nicht durch die Nutzung von Trimesinsäure als Basis für den überkappten Liganden, sodass selbst in den ^1H , ^{13}C -NMR-Korrelationsspektren nicht alle Signale gefunden und eindeutig zugeordnet werden konnten. Aus diesem Grund wurde das Spektrum mithilfe der Edukt-Spektren bzw. der Spektren von Verbindung **24** und **29** zugeordnet (siehe Abbildung 39). Im Spektrum befanden sich zwei weitere Signale bei 1.33 ppm und 3.09 ppm, die weder Triethylamin, noch anderen chemischen Verschiebungen gängiger Lösungsmittel zugeschrieben werden konnten.^[138]

Im MALDI-Spektrum ließ sich der Molekülionenpeak $[\text{M}+\text{H}]^+$ bei 1276.56 detektieren. Ähnlich wie auch schon im Spektrum von Verbindung **29** fanden sich hier Peaks mit höheren Massen und das Isotopenmuster war überlagert durch ein weiteres Isotopenmuster einer Verbindung, die genau 2 Masseneinheiten schwerer war, als das Zielfragment $[\text{M}+\text{H}]^+$ **31** (siehe Abbildung 40). Diese Beobachtung wurde auch schon bei Verbindung **24** und **29** gemacht.

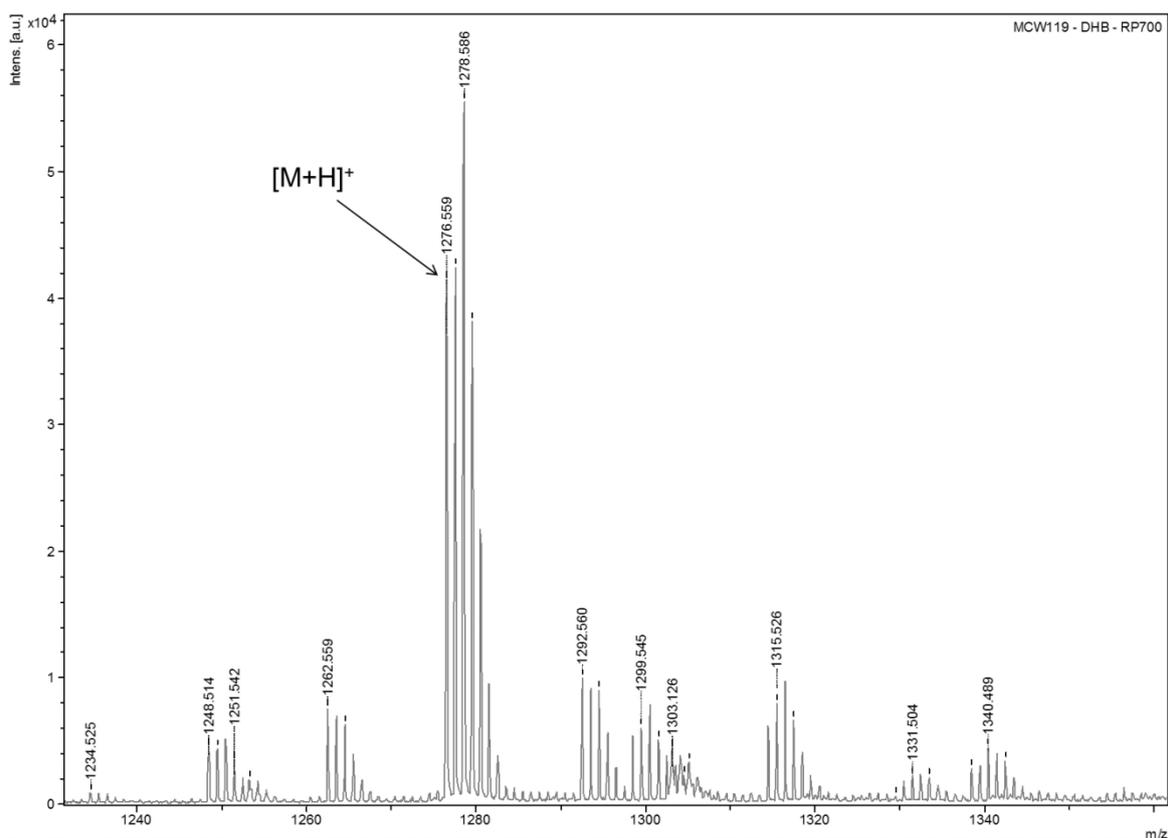
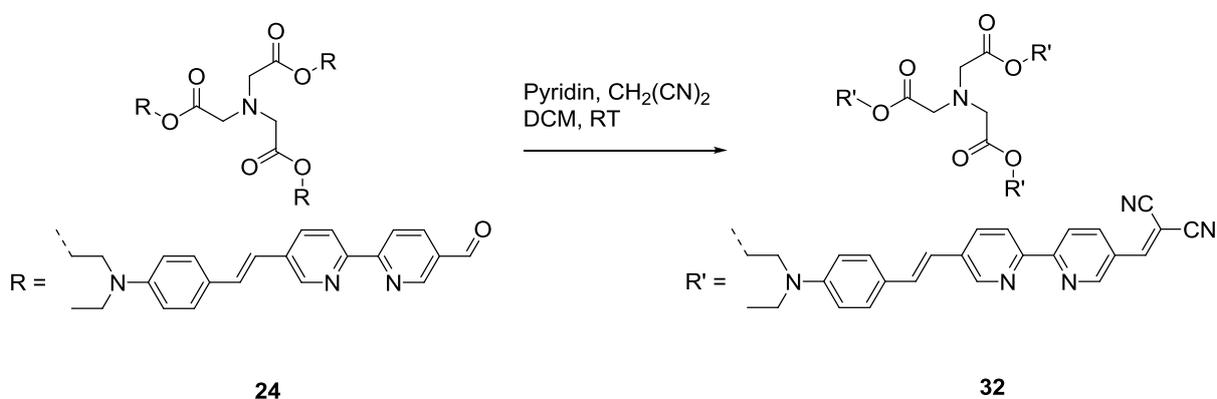


Abbildung 40: Ausschnitt aus dem MALDI-MS-Spektrum von Verbindung **31** mit $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Molekülfragment.

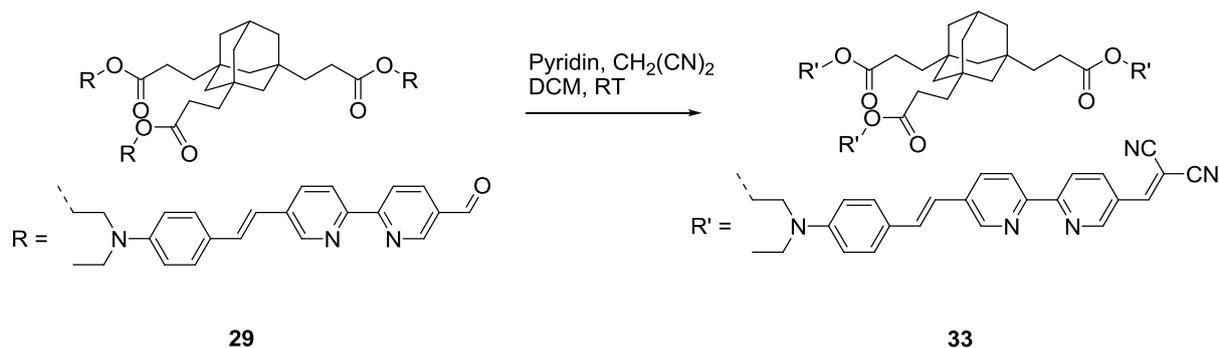
3.2.4 Variation der Akzeptoreinheit

Die Aldehydfunktion sollte in erster Linie als Akzeptorfunktion dienen, aber auch als Startpunkt zur Einführung weiterer Akzeptorgruppen, beispielsweise durch Kondensationsreaktionen.^[7] In Anlehnung an Vorgängerarbeiten wurde die Bildung einer Dinitrilsfunktion getestet.^[2,6,7,25] Es handelte sich dabei um eine *Knoevenagel*-Kondensation, bei welcher der Aldehyd mit dem CH-aciden Malonsäuredinitril in Dichlormethan mit Pyridin als Katalysator umgesetzt wurde.^[6,7] Anschließend wurde die schwarzrote Rohproduktlösung unter Rühren mit Diethylether versetzt und dieses Gemisch in Petrolether gegeben. Das Produkt wurde als schwarzrotes Pulver in guten Ausbeuten (bis 90 %) erhalten.



Reaktionsschema 13: Variation der Elektronen-Akzeptorfunktion zu Produkt **32** durch die Umsetzung mit Malonsäuredinitril von Büchert *et al.*^[2]

Zunächst konnte die Synthese für den Nitrilotriessigsäuretriester (**24**) reproduziert werden (siehe Reaktionsschema 13).^[2] Dieselben Reaktionsbedingungen wurden dann auch für den Adamantanbasierten Triester **29** verwendet und es konnten 32 mg der Zielverbindung **33** isoliert werden (siehe Reaktionsschema 14). Das MALDI-MS-Spektrum wies dieselbe Überlagerung im Isotopenmusterbereich auf, wie auch schon die anderen Triester **24**, **29**, **31** und **32** (siehe Kapitel 3.2.2). Das ¹H-NMR- und das ¹³C-NMR-Spektrum wurden in CD₂Cl₂ aufgenommen und durch Korrelationsspektren zugeordnet. Im IR-Spektrum der Verbindung **32** fanden sich darüber hinaus charakteristische Banden für die Schwingung der Nitrilgruppen bei ca. 2200 cm⁻¹ und der Esterfunktion bei 1729 cm⁻¹.



Reaktionsschema 14: Variation der Elektronen-Akzeptorfunktion zu Produkt **33** durch die Umsetzung mit Malonsäuredinitril.

3.3 Teil III: Komplexierung der hexadentalen Liganden

Dieses Kapitel beschreibt die Komplexierung der zuvor vorgestellten Triester **32**, **33**, **31**, **29** und **24**. Für die folgenden Versuche wurden zunächst Ruthenium(II) als diamagnetisches Zentralmetall und Nickel(II) als paramagnetisches Zentralmetall für die Tris(bipy)-Komplexe gewählt (vgl. Kapitel 3.1.2). Bei allen diesen Komplexen handelt es sich auch hier um racemische Gemische mit einer Δ - und einer Λ -Form.

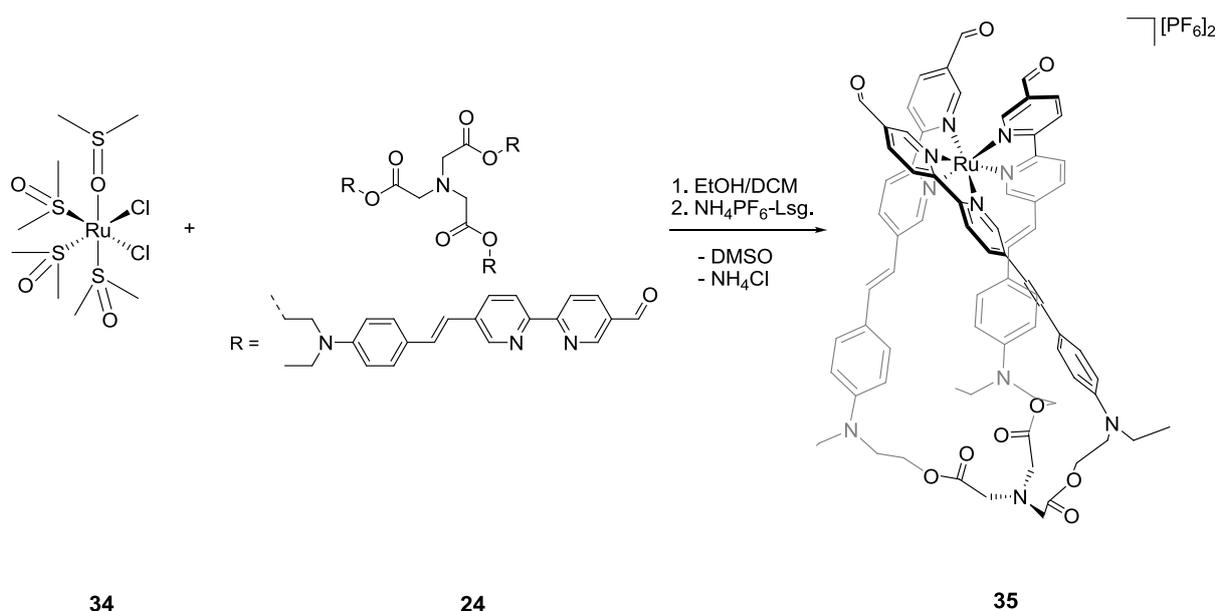
3.3.1 Diamagnetische Ruthenium(II)-Komplexe

Ruthenium(II) hat als Zentralmetall in oktaedrischen Komplexen eine gefüllte Unterschalenkonfiguration $(t_{2g})^6$ und es handelt sich um inerte *low-spin* Komplexe. Durch Koordination der Stickstoff-Liganden (hier Bipyridin) nimmt die Reduktionskraft stark ab, was zu einer gesteigerten Stabilität des Komplexes führt. Darüber hinaus können die tiefliegenden, leeren π^* -Orbitale der Stickstoffliganden als π -Akzeptor fungieren, solche Koordinationsverbindungen zeichnen sich dann durch langwellige Metall→Ligand Elektronentransferübergänge aus.^[139] Diese Eigenschaft bescherte den Komplexen aus diese Familie beträchtliches Interesse bezüglich ihrer spektroskopischen Eigenschaften.^[88,139,140]

Ruthenium(II)-Komplex **35**

Zu diesem Liganden-System (**24**) wurden im Arbeitskreis *Heck* bereits eine Dissertation^[2] und eine Diplomarbeit^[3] angefertigt. Allerdings konnten die Komplexe nicht vollständig charakterisiert werden. **Synthese:** Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift.^[2] Ausgehend von dem hexadentalen Tris(2,2'-bipyridin)-Liganden^[6] **24** erfolgt die Komplexierung in sehr starker Verdünnung durch

die Umsetzung mit dem Vorläuferkomplex Dichloridotetrakis(dimethylsulfoxid)-Ruthenium(II) (**34**).^[141] Dazu wurde der Ligand unter Stickstoffatmosphäre in entgastem Dichlormethan gelöst und erhitzt. Ru(DMSO)₄Cl₂ (**34**) wurde in äquimolaren Mengen in entgastem Ethanol, mithilfe eines Ultraschallbades gelöst, und in die Reaktionslösung gegeben. Anschließend wurde die Lösung 48–72 h in der Siedehitze gerührt. Dann wurde eine gesättigte NH₄PF₆-Lösung zu gespritzt, 20 Minuten gerührt und Dichlormethan und Ethanol unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und anschließend in wenig Aceton gelöst und aus Diethylether gefällt. Nach der Filtration wurde der Filterkuchen mit *n*-Hexan gewaschen und bei Bedarf mit Aceton vom Filterpapier gelöst. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen im Vakuum konnte ein dunkelroter Feststoff mit max. 27 % (hier: 22 mg) Ausbeute als Produkt **35** erhalten werden. Säulenchromatographie an Alox erwies sich als ungeeignetes Trennverfahren. Bei der Reaktion entstand als weiteres Produkt ein schwarzer, unlöslicher Feststoff, der nicht genauer charakterisiert werden konnte.



Reaktionsschema 15: Komplexierung des Triesters **24** an Ruthenium(II) und dem gewünschten Zielkomplex **35** (hier ist nur die Λ -Form gezeigt).

Charakterisierung: Die Charakterisierung des Komplexes **35** erwies sich als schwierig. Im ESI-MS-Spektrum konnte ein Molekülionenpeak bei 679.23 ($[M]^{2+}$) ermittelt werden (siehe Abbildung 41). Im ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 42) waren die Signale sehr breit und die Löslichkeit so schlecht, dass selbst mit erhöhter Scanrate kein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte.

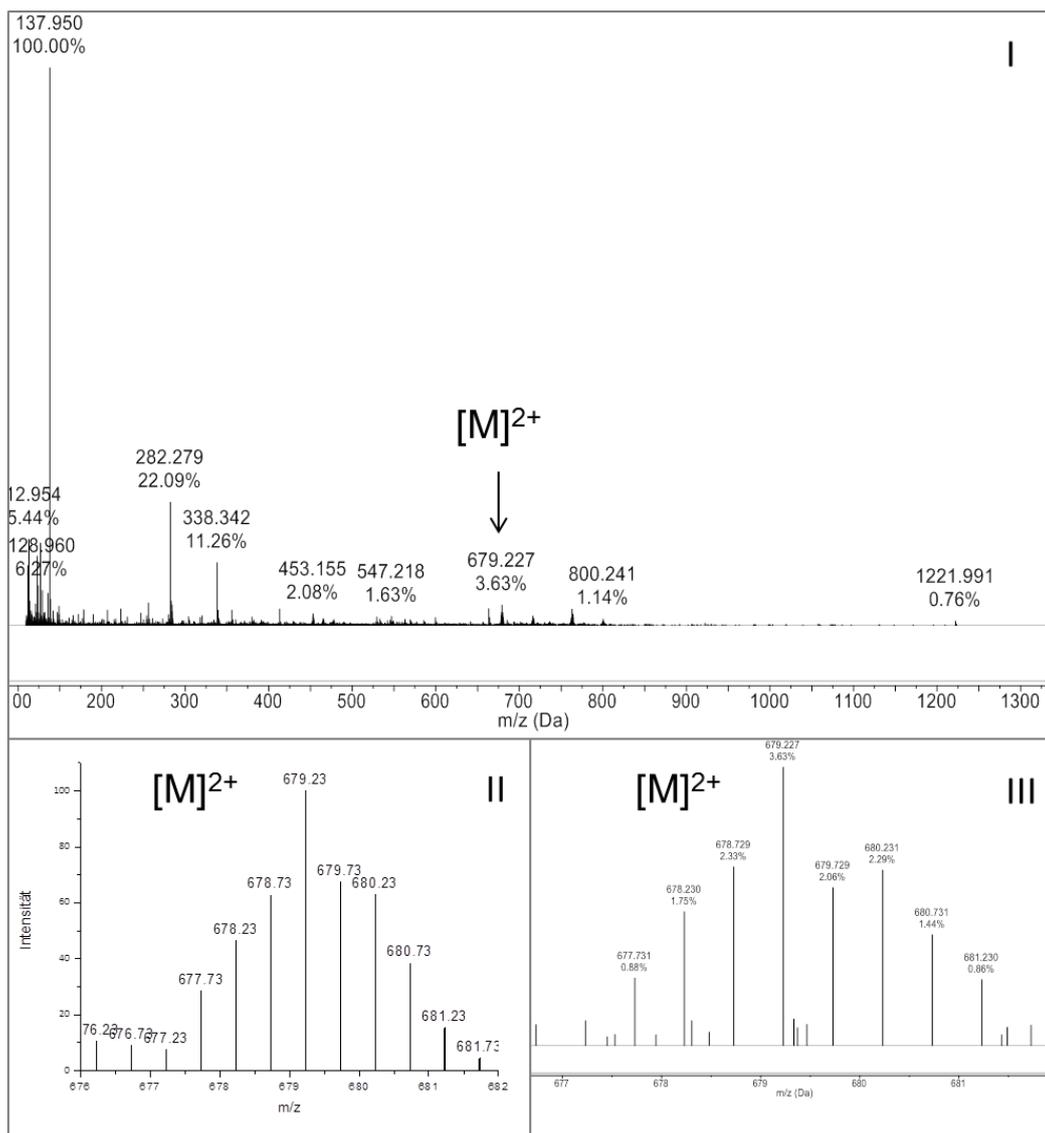


Abbildung 41: I: ESI-Massenspektrum der Verbindung **35**. II: die theoretisch berechnete Isotopenverteilung und III: als vergrößerter Ausschnitt aus dem Spektrum. Berechnete und gefundene Isotopenpeaks mit den theoretischen Intensitäten $[M]^{2+}$: $m/z = 677.73$ (ber.: 677.73, 29 %), 678.23 (ber.: 678.23, 46 %), 678.73 (ber.: 678.73, 62 %), 679.23 (ber.: 679.23, 100 %), 679.73 (ber.: 679.73, 68 %), 680.23 (ber.: 680.23, 63 %), 680.73 (ber.: 680.73, 39 %), 681.23 (ber.: 681.23, 15 %).

Eine Auswertung unter Zuhilfenahme des Eduktspektrums war nicht möglich, da sich das Edukt **24** nicht in Acetonitril und Aceton löste und andererseits die Spektren von Verbindung **35** in Dichlormethan wenig aussagekräftig waren. Bei Betrachtung des ^1H , ^1H -COSY-Spektrums (siehe Abbildung 43) konnten trotzdem gute Hinweise entnommen werden, da die vicinalen Kopplungen dennoch in den erwarteten Regionen zu finden waren. Hier konnten Hinweise darauf entnommen werden, dass die Signale im aromatischen Bereich 7.18–6.78 ppm skalar koppelten und mit dem Doppelbindungssystem (AB-System) assoziiert werden konnten, die $^3J_{AB}$ -Kopplungskonstante lag hier bei ca. 16.5 Hz. Die 3J -Kopplungskonstante des angrenzenden aromatischen Systems lag ebenfalls im erwarteten

Bereich von ca. 8.0 Hz (6.66 ppm und 7.31 ppm). Allerdings zeigten diese Signale drei Signalsets mit unterschiedlicher Intensitäten, anders als zuvor für den unkoordinierten Liganden. Das Signal bei 9.86 ppm gehörte wahrscheinlich zu dem Proton an der Aldehyd-Funktion, wobei auch hier drei Signale beobachtet wurden. Auch für den aliphatischen Bereich fanden sich sehr breite Signale für die CH₃- und CH₂-Protonensignale. Eine sichtbare Kopplung tauchte hier nur für die CH₃-Protonengruppe (Position 14 im freien Liganden) und der benachbarten CH₂-Gruppe (Position 13 im freien Liganden) auf. Eine Kopplungskonstante konnte hier, aufgrund des Multiplett-Charakters der Signalgruppen, nicht ermittelt werden. Von Verbindung **35** konnte noch ein Spektrum in Aceton-*d*₆ aufgenommen werden, das sich ganz ähnlich zu dem Spektrum in Acetonitril-*d*₃ darstellte.

Um einen Eindruck zu bekommen, warum die Signale so breit und unübersichtlich waren, wurden verschiedene weitere Experimente durchgeführt. Zunächst wurde mit einem DOSY-Spektrum überprüft, ob eventuell polynukleare Produkte oder Oligomere ursächlich sein könnten.^[142] Neben den Signalen für Lösungsmittel, Wasser (E, D, C) und Verunreinigungen (B) im aliphatischen Bereich, zeigte das Spektrum einen weiteren auswertbaren Diffusionskoeffizienten (A) bei ca. $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für alle Protonensignale im aliphatischen und aromatischen Bereich. Dieser Wert erschien relativ groß zu sein, im Vergleich von Gast-Host-Systemen ähnlicher Größe bei $0.5\text{-}0.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in Acetonitril-*d*₃.^[143] Der Vergleich von Diffusionskoeffizienten mit Literaturwerten ist schwierig, da sie stark von der Konzentration, dem Lösungsmittel und der Temperatur abhängen. Ein direkter Vergleich mit dem Liganden war nicht möglich, da der Komplex und der freie Ligand nicht im selben Lösungsmittel löslich waren. Daher konnten aus dem DOSY-Experiment lediglich folgende Schlüsse gezogen werden: die zeitgleiche Bildung von mehreren, größeren Oligomeren oder polynuklearen Produkten mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten in der Mischung wurde ausgeschlossen (siehe Abbildung 44), denn es bildete sich nur eine Spezies. Eine konkrete Aussage, ob es sich dabei um die mononukleare Komplexeinheit handelte, konnte aber durch dieses Spektrum allein nicht vorgenommen werden. Gleichzeitig wurde versucht solche unerwünschte Produkte und weitere Verunreinigungen durch eine Größentrennungschromatographie zu trennen, dies hatte aber keinen Effekt auf die Qualität des Produktes.

Um chemischen Austausch als Ursache für die verbreiterten Signale auszuschließen, wurden mehrere ¹H-NMR-Spektren bei höheren Temperaturen in Acetonitril-*d*₃ aufgenommen. Es wäre möglich, dass es sich bei dem Produkt der Umsetzung um ligandverbrückte Ruthenium(II)-Komplexe mit sehr ähnlichen Diffusionskoeffizienten handelte, bei denen nicht alle drei „Arme“ chemisch identisch an ein Ruthenium-Zentrum gebunden waren. Bei diesen Experimenten ergab sich jedoch kein aussagekräftiger Trend. Die Signale änderten sich im Temperaturbereich von 298 K bis 320 K nicht.

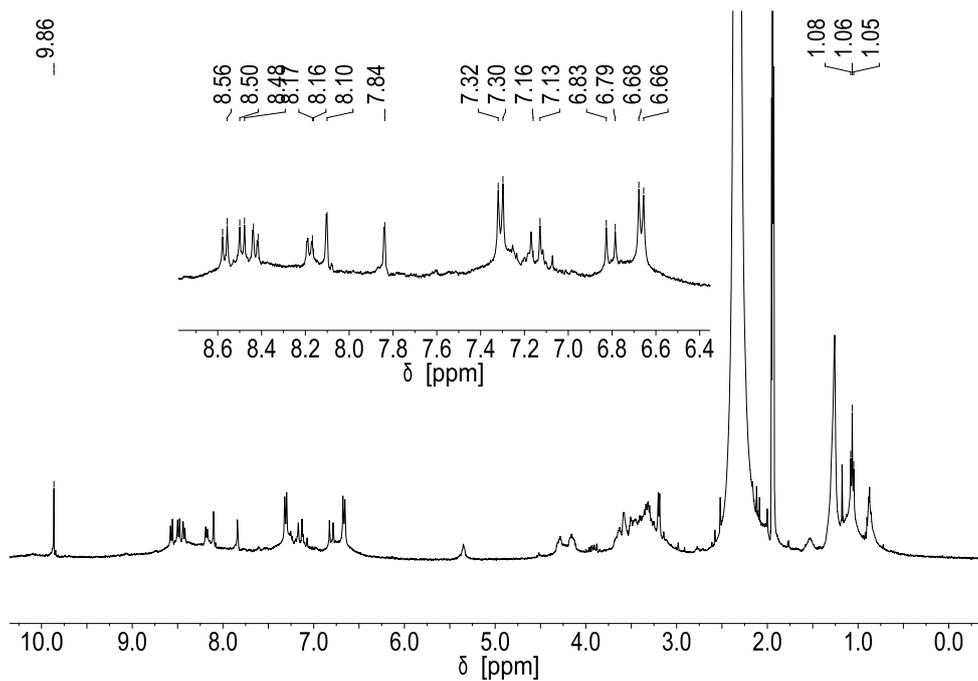


Abbildung 42: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, RT) von Verbindung **35** in Acetonitril- d_3 mit Vergrößerung des aromatischen Bereichs.

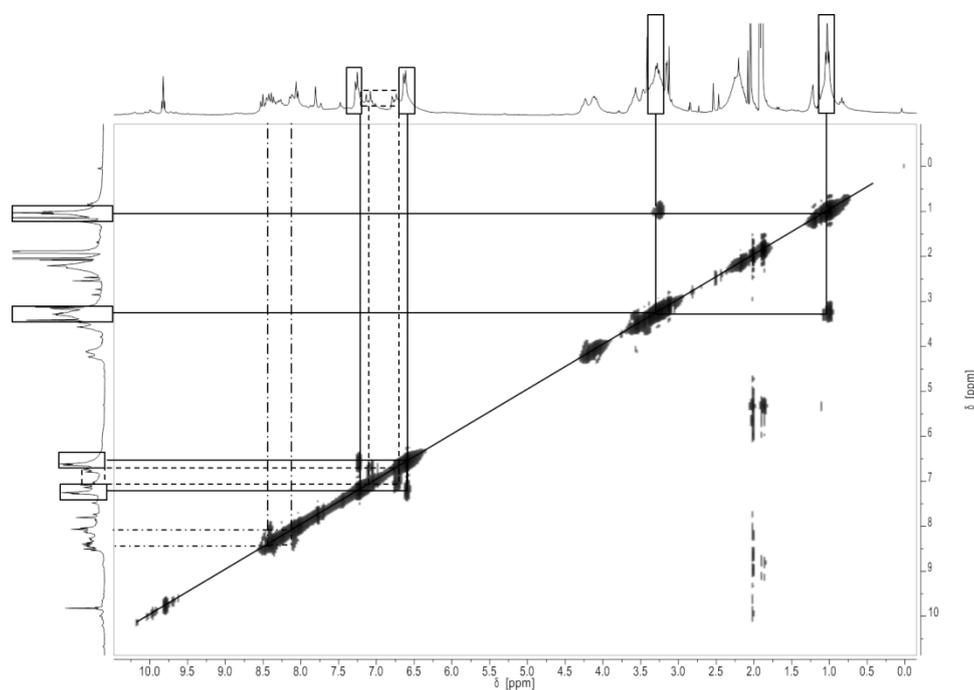


Abbildung 43: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum (400 MHz, RT) von Verbindung **35** in Acetonitril- d_3 mit Diagonal- und Kreuzsignalen und den dazugehörigen Kopplungen.

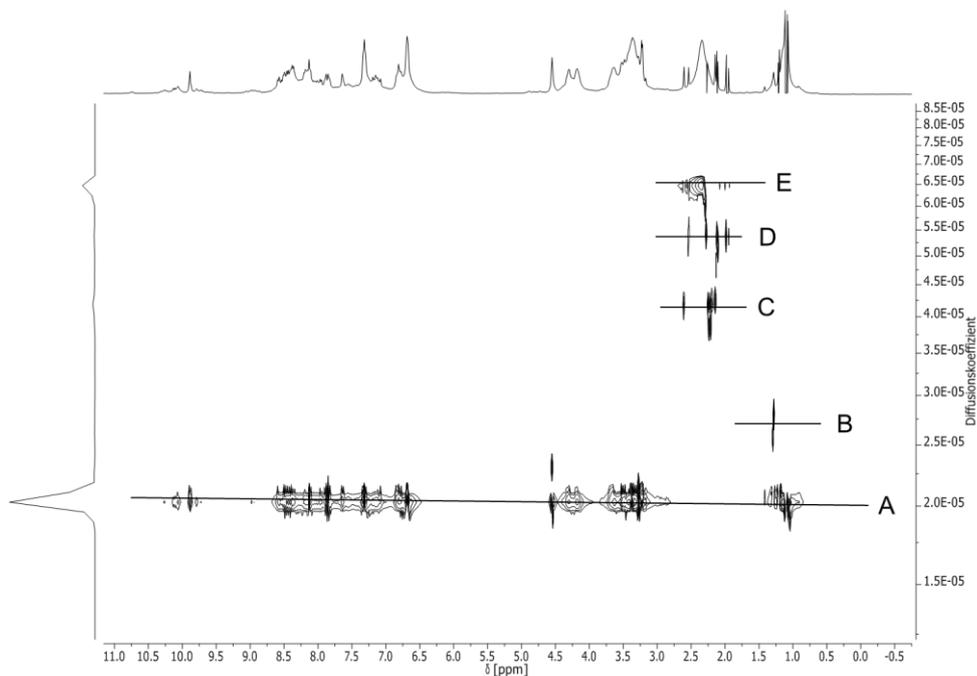


Abbildung 44: 2D-DOSY-Spektrum (400 MHz, RT) in Acetonitril- d_3 von Verbindung **35**. Der Diffusionskoeffizient ist in cm^2s^{-1} angegeben. Die Rohdaten (PFG-NMR-Spektrum) wurden mit der *Bayesian* DOSY Transformation von *MestReNova* umgewandelt.

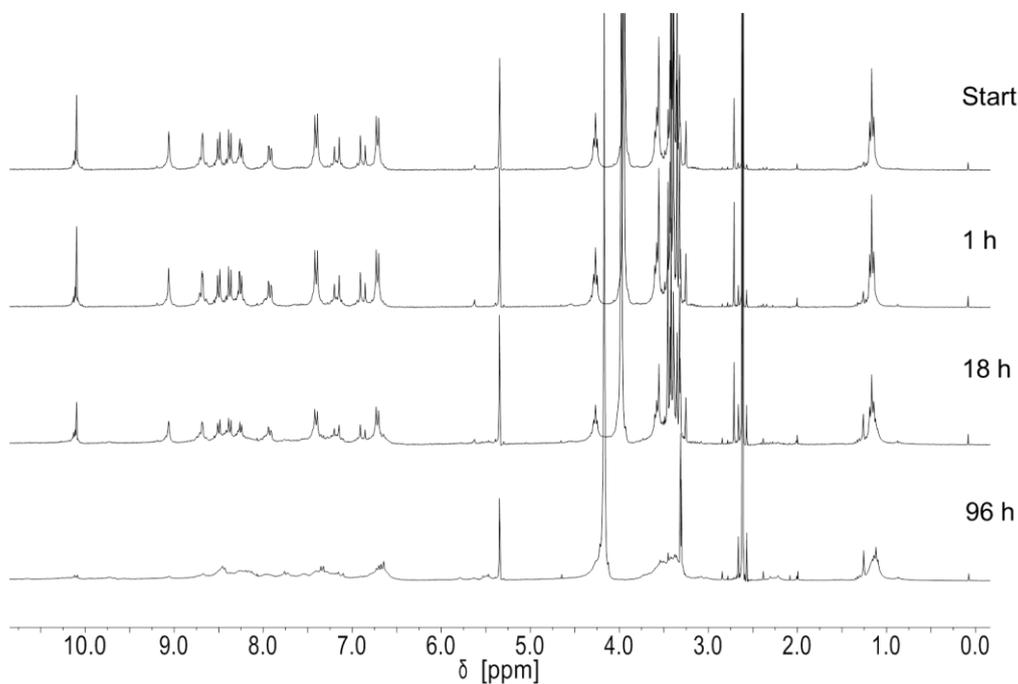


Abbildung 45: ^1H -NMR-Zeitexperiment (300 MHz, RT) in CD_2Cl_2 zur Beobachtung der Umsetzung des Triesters **24** mit dem $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ (**34**).

Um die Komplexierung besser zu verfolgen, wurde ein NMR-Experiment angesetzt und der Reaktionsverlauf per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und ESI-MS dokumentiert. Dabei sollte direkt der gebildete Tris-bipyridyl-Ruthenium(II)-dichlorido-Komplex **36** beobachtet werden. Dazu wurden die Edukte **34** und **24** in einer Mischung aus 75 % deuteriertem Dichlormethan und 25 % deuteriertem Methanol im Ultraschallbad gelöst und anschließend in einem NMR-Proben-Röhrchen auf 40 °C erhitzt.

Nachdem sich das Spektrum nicht weiter änderte, wurde die Lösung verdünnt und eine Probe für ESI-MS-Messung vorbereitet. Hierbei konnte ein Molekülionenpeak mit passendem Isotopenmuster detektiert werden bei $m/z = 679.23$ (berechnet: 679.2283). Ausgehend von diesem NMR-Versuch wurde die Reaktionszeit der nachfolgenden Ansätze angepasst und entsprechend verlängert. Um eine Zersetzung des Produktes in Dichlormethan auszuschließen, wurde ein NMR-Versuch in Dichlormethan geteilt und jeweils unter Licht und Lichtausschluss aufbewahrt und regelmäßig überprüft, wobei kein Unterschied zu erkennen war. Schließlich wurden diese Proben im Vakuum getrocknet und in deuteriertem Acetonitril aufgenommen. In diesem Langzeitexperiment zeigte sich jedoch, dass der Komplex **35** in Lösung nicht stabil war. Aus den Proben in Acetonitril- d_3 , Aceton- d_6 und Dichlormethan- d_2 bildete sich immer wieder rot-gelber Feststoff, der sich nicht mehr löste. Daher könnte die Ursache der breiten Signale im $^1\text{H-NMR}$ teils auch in der Inhomogenität der Probe liegen, da die Lösung fast schwarz war und es kaum möglich war zu erkennen, wann eine Fällung einsetzte. Die Proben wurden kurz vor der jeweiligen Messung filtriert, um ein möglichst gutes Ergebnis zu erzielen.

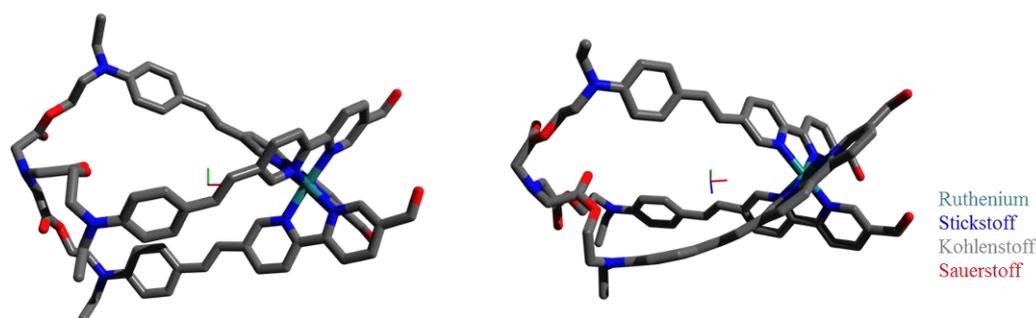


Abbildung 46: Optimierte Geometrie der mononuklearen, dikationischen Komplexeinheit (Λ -Form) **35** mit B3LYP/Def2TZVP. Wasserstoffatome sind in dieser Abbildung nicht gezeigt.

Beeston et al.^[5] berichteten, dass Ruthenium(II)-Komplexe mit solcher Halbkäfigstruktur auch in hohen Verdünnungen polynukleare Komplexe bildeten, besonders dann, wenn sie mit einer 1,1,1-Triphenylethylgruppe an den Enden überkappt waren. Es wurde gezeigt, dass zwei der „Arme“ an das Ruthenium-Zentrum koordinieren, während der dritte Einzelstrang sterisch-gehindert, keine gleichwertige Bindung ausbilden konnte. Einkernige Halbkäfig-Spezies werden demnach nicht bevorzugt gebildet, anders als bei der Komplexierung an Eisen(II).^[5] Bei der Betrachtung der optimierten Geo-

metrie fällt passend dazu auf, dass das Molekül an diesem lokalen Minimum nicht symmetrisch ist (siehe Abbildung 46). Eines der linearen Einzelstrang-Bausteine ist sehr weit gekrümmt, um die Bindung an das Ruthenium-Zentrum zu realisieren, was weitere Hinweise auf eine unsymmetrische Bindungssituation der Liganden am Metallzentrum liefert.

Um die Löslichkeit zu verbessern und aussagekräftigere NMR-Spektren zu erhalten, wurde schließlich noch der Einsatz verschiedener Gegenionen getestet. So wurde als großes, schwach-kordinierendes Anion das fluorierte Alkoxyaluminat $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ verwendet.^[144] Außerdem wurden mehrere Experimente mit Tetraphenylborat ($[\text{BPh}_4]^-$) durchgeführt u.a. als Überschichtungsexperiment. Diese Versuche führten jedoch nicht zu einer verbesserten Löslichkeit oder Kristallisationsneigung. Zudem konnte die Bildung der Komplexe auch nicht per Massenspektroskopie bestätigt werden.

Im IR-Spektrum (siehe Abbildung 47) waren die charakteristischen Carbonylbanden der Esterfunktion und des Aldehyds bei 1740 und 1699 cm^{-1} zu finden. Außerdem konnten für diese Komplexe die Valenzschwingung und die Deformationsschwingungen der PF_6^- -Gegenionen bei 842 und 558 cm^{-1} als sehr intensive Banden beobachtet werden. Hinsichtlich des Fingerprint-Bereichs fiel auf, dass sich das Edukt- und das Produktspektrum sehr ähnlich waren und sich nur an wenigen Stellen unterschieden.

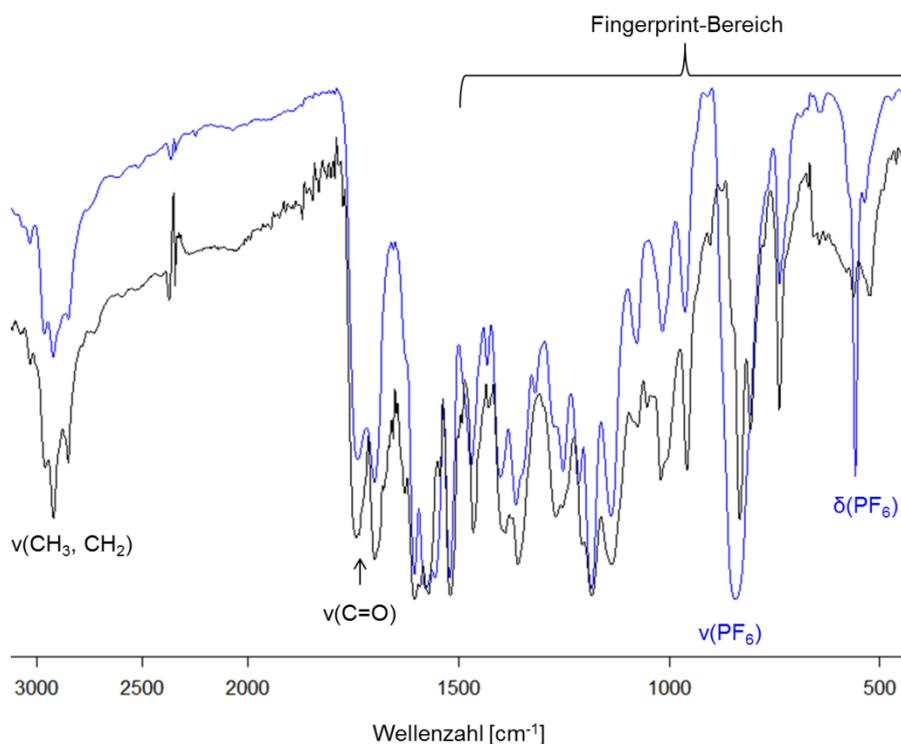
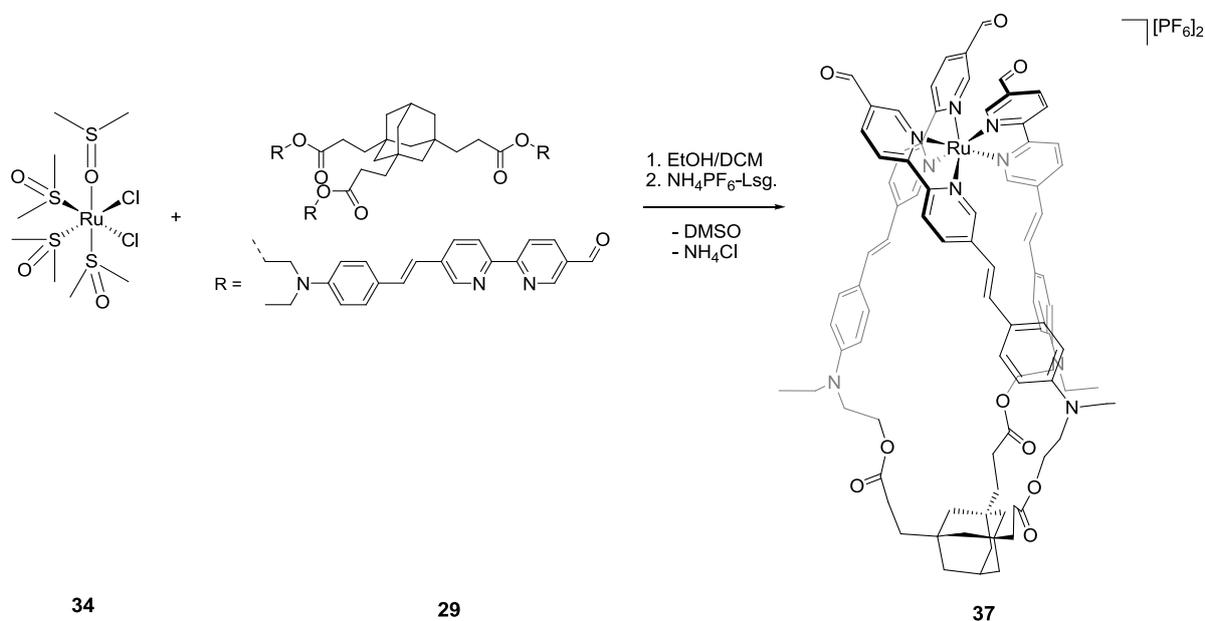


Abbildung 47: IR-Spektrum des Komplexes **35** in blau dargestellt und des dazugehörigen, unkoordinierten Ligandensystems **24** in schwarz dargestellt; KBr-Pressling.

Aus der IR-, NMR- und MS-Spektroskopie konnten gute Hinweise auf die Bildung des gewünschten, mononuklearen Komplexes **35** in Lösung entnommen werden. Allerdings konnte die genaue Koordinationssituation am Ruthenium-Zentrum nicht geklärt werden. Ferner ist anzumerken, dass Verbindung **35** wahrscheinlich nicht das bevorzugte Produkt der Reaktion war, sondern als Hauptprodukte eher polynukleare oder Polymer-ähnliche Mischprodukte anfielen, die allerdings nicht weiter charakterisiert werden konnten.

Ruthenium(II)-Komplex **37**

Synthese: Analog zu der Synthese des Ruthenium(II)-Komplexes **35** wurde der Ligand **29** in entgasstem Dichlormethan in hoher Verdünnung gelöst und mit $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ (**34**) in entgasstem Ethanol mindestens 72 Stunden am Rückfluss erhitzt. Dabei färbte sich die Reaktionslösung schwarz-rot. Anschließend wurde eine gesättigte Ammoniumhexafluoridophosphat-Lösung im Überschuss zugegeben, Dichlormethan entfernt und die ethanolische Lösung filtriert. Der Rückstand wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und anschließend in wenig Aceton gelöst, um dann mit Diethylether gefällt zu werden. Die Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen nochmals auf die gleiche Weise gelöst und gefällt. Schließlich wurde nach dem Trocknen im Vakuum ein schwarz-roter Feststoff (Ausbeute 8 %) als Produkt **37** erhalten (siehe Reaktionsschema 16). Bei der Reaktion entstand ebenfalls ein schwarzes unlösliches Pulver (vgl. Komplex **35**), das nicht genauer charakterisiert werden konnte.



Reaktionsschema 16: Reaktionsgleichung zur Herstellung des Tris(bipyridyl)-Komplexes **37** (hier ist nur die Δ -Form gezeigt).

Charakterisierung: Die Charakterisierung des Ruthenium(II)-Komplexes **37** stellte sich als ähnlich herausfordernd dar, wie schon für die analoge Verbindung **35**. Trotzdem konnten ^1H -NMR-Spektren in Aceton- d_6 und Acetonitril- d_3 aufgenommen werden (siehe Abbildung 48).

Auch hier fanden sich Protonen-Signale bei 9.87 ppm, die zu den Aldehyd-Gruppen des Liganden gehören. Die Signale waren sehr breit und überlagerten sich. Leider war die Löslichkeit so schlecht, dass keine weiteren, aussagekräftigen Korrelationsspektren aufgenommen werden konnten. Im MALDI-Spektrum fanden sich der Molekülionenpeak bei $m/z = 1519.72$ (berechnet Komplexeinheit: $([\text{M}]^+) = 1519.600$ u) und dem dazu passenden Isotopenmuster (siehe Abbildung 49). Trotz des gefundenen Molekülionenpeaks war das MALDI-Spektrum bemerkenswert, da sich in diesem Bereich sechs Signale mit aufsteigender Intensität und gleichem Isotopenmuster befinden (1450.66–1519.72 u). Der Abstand zwischen den jeweiligen Maxima betrug ca. 14 u und könnte auf Zerfallsprozesse hinweisen. Außerdem lag ein Massenfragment bei 1163.50 u, der zu einem Tris(bipyridyl)-Ruthenium-Fragment gehört, bei dem alle drei Esterfunktionen gespalten wurden.

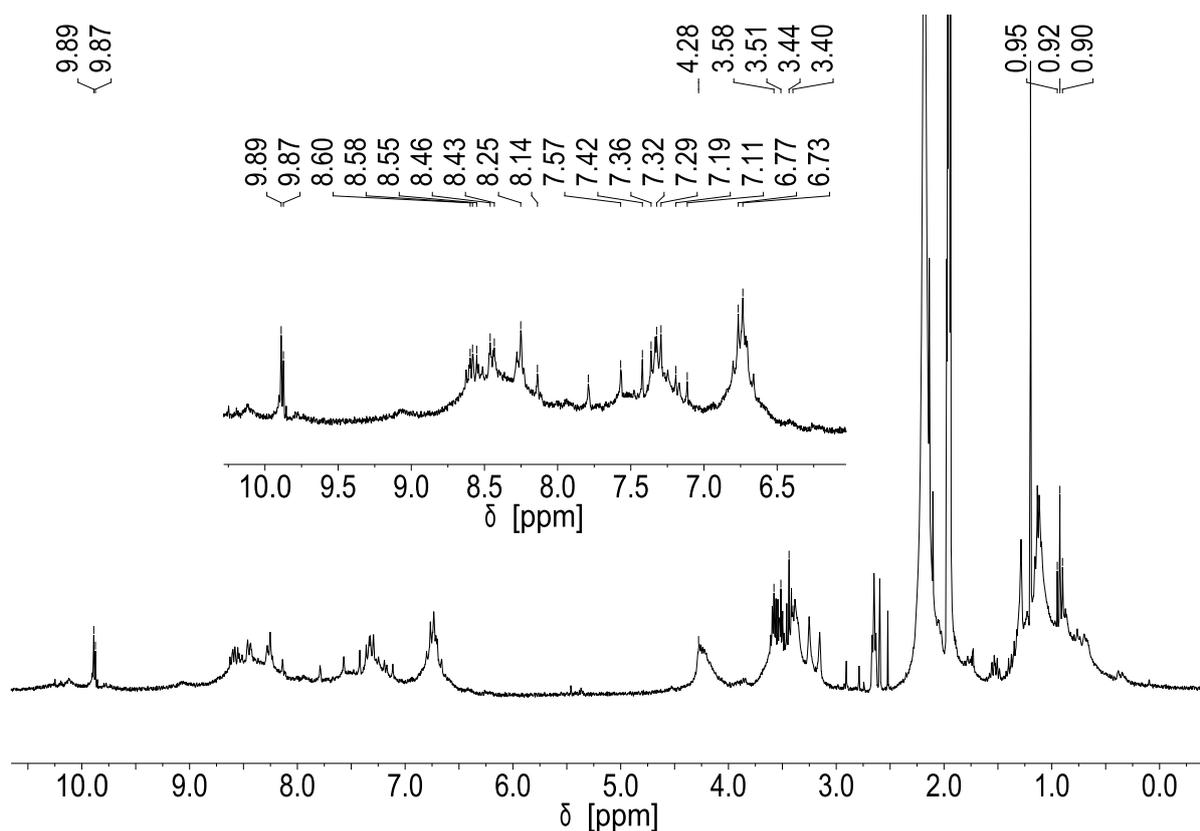


Abbildung 48: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, RT) in Acetonitril- d_3 von Verbindung **37**.

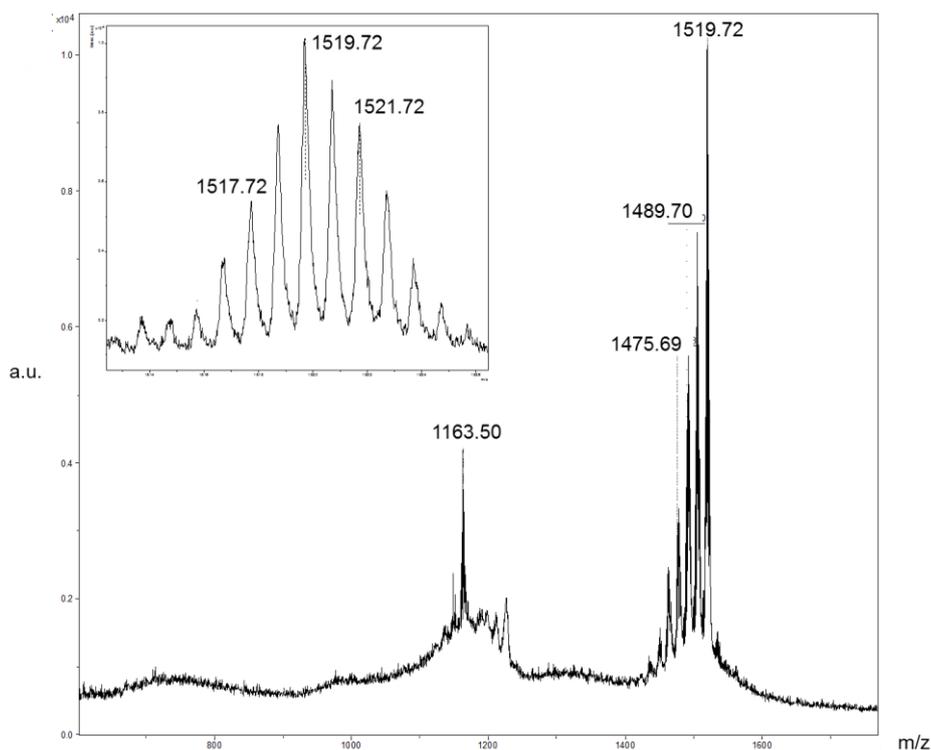


Abbildung 49: MALDI-Spektrum von Verbindung **37** (Matrix: 9-Nitroanthracen).

Neben diesem Spektrum war es bei Komplex **37** möglich eine Elementaranalyse durchzuführen, die gut mit den berechneten Werten übereinstimmt für C 58.86 % (berechnet 58.40 %), H 5.58 % (berechnet 5.07 %) und N 6.85 % (berechnet 6.97 %). Aus den DFT-Berechnungen ergab sich eine optimierte Geometrie für die mononukleare Komplexeinheit **37**, die der Anordnung des analogen Komplexes **35** sehr ähnlich war. Lediglich die Kavität, die durch die drei Einzelstrangbauteile an der größeren Adamantanbasis aufgespannt wurde, wurde mehr in die Länge gezogen. Auch hier erfolgte die helikale Koordination am Metallzentrum nicht symmetrisch, sondern ein „Arm“ musste stark gekrümmt werden (siehe Abbildung 50).

Das IR-Spektrum des Komplexes **37** zeigte die charakteristische Carbonylbanden bei 1728 und 1702 cm^{-1} und die PF_6 -Banden bei 842 und 558 cm^{-1} . Des Weiteren war das gesamte Spektrum, wie erwartet, nahezu identisch mit dem von Komplex **35**.

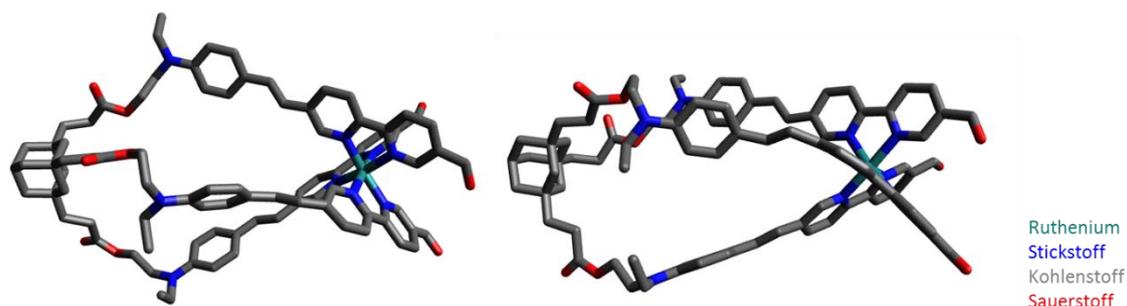


Abbildung 50: Optimierte Geometrie der mononuklearen Komplexeinheit (Δ -Form) **37** mit B3LYP/Def2TZVP. Wasserstoffatome sind in dieser Abbildung nicht gezeigt.

Auch mit Adamantan als Basisbaustein für den Triester, war die Koordinationssituation am Ruthenium-Zentrum schwierig. Der Komplex **37** war in Lösung nur eine begrenzte Zeit stabil, außerdem bildeten sich bei der Synthese bevorzugt weitere unlösliche Produkte.

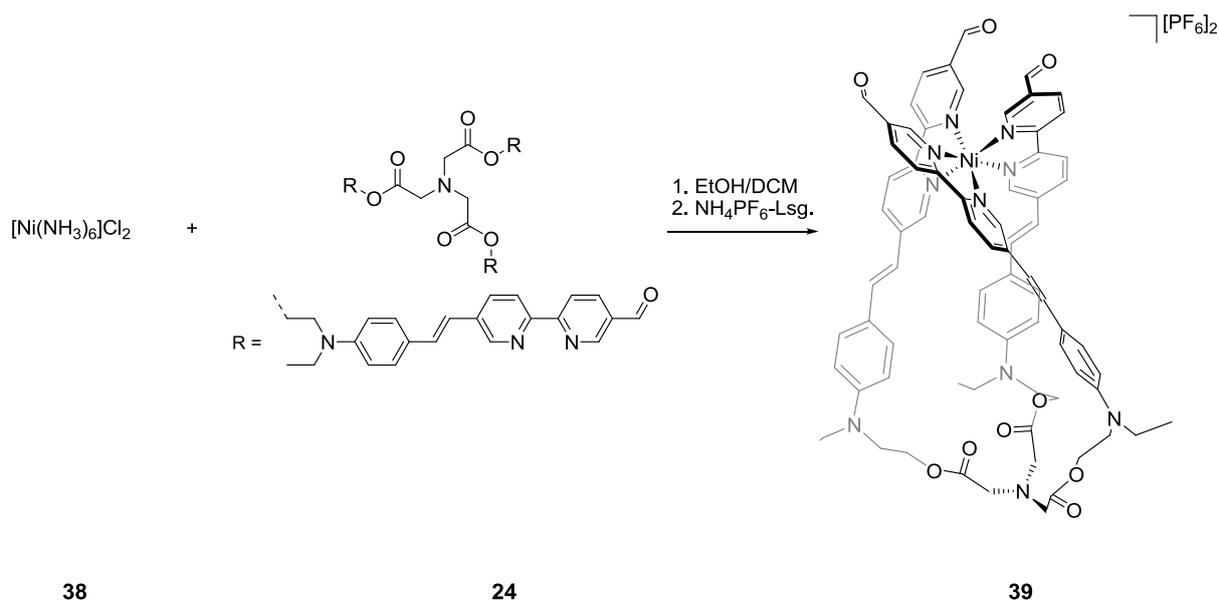
Weitere Komplexierungsversuche

Alle Versuche, das Trimesinsäure-basierte Ligandensystem **31** und die beiden Triester mit den Dinitril-Funktionen **32** und **33** an Ruthenium zu koordinieren, schlugen fehl. Für Verbindung **31** könnte der planare Charakter des Trimesinsäure-Bausteins problematisch gewesen sein, da hier sterisch keine Vororientierung der drei Einzelstrang-Arme erfolgte und die Bildung eines mononuklearen Trisbipyridyl-Komplexes so noch unwahrscheinlicher wurde. Für die beiden Liganden **32** und **33** mit der Dinitril-Akzeptorgruppe konnte nach der Umsetzung mit Ruthenium kein Produkt isoliert werden, wahrscheinlich, da die Dinitrilfunktion selbst koordinierende Eigenschaften besitzt und sich somit eine Mischung vieler verschiedener Komplexprodukte bildeten, die nicht weiter getrennt oder spektroskopisch untersucht werden konnten.

3.3.2 Paramagnetische Nickel(II)-Komplexe

Nickel(II)-Komplex **39**

Synthese: Für die Synthese wurde als Nickel-Quelle Hexaaminnickel(II)-dichlorid (**38**) hergestellt und getrocknet. Die Synthese erfolgte in großer Verdünnung in einer Mischung aus Ethanol und Dichlormethan. Nach mehrmaliger Fällung aus Aceton konnte das Produkt **39** als schwarz-roter Feststoff in einer Ausbeute von 56 % (60 mg) erhalten werden.



Reaktionsschema 17: Komplexierung des Triesters **24** an Ruthenium(II) und dem gewünschten Zielkomplex **39** (hier ist nur die Λ -Form gezeigt).

Charakterisierung: Sowohl im MALDI-, als auch im ESI-Spektrum, konnten Molekülionenpeaks mit passendem Isotopenmuster gefunden werden (MALDI: $[\text{M}]^+$ $m/z = 1314.48$; ESI: $[\text{M}]^{2+}$ $m/z = 657.243$). Allerdings enthielten beide Spektren auch noch Fragmente mit höheren Massen. In Abbildung 51 ist das ESI-Spektrum des Komplexes **39** abgebildet. Auf das MALDI-Spektrum wird an dieser Stelle verzichtet, da hier standardmäßig die Ladungsinformation verloren geht. Von Verbindung **39** konnte darüber hinaus eine Elementaranalyse angefertigt werden, die in guter Übereinstimmung mit den zuvor berechneten Werten lag. Es wurden Werte für den Kohlenstoffanteil von 55.44 % (berechnet: 56.09 %), für den Stickstoffanteil von 8.85 % (berechnet 8.72 %) und für den Wasserstoffanteil von 4.77 % (berechnet 4.52 %) ermittelt.

Außerdem konnte in Aceton- d_6 ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden. Es konnten deutlich die tieffeldverschobenen Signale einer paramagnetischen Verbindung beobachtet werden (siehe Abbildung 52). Ähnlich zu den Einzelstrang-Nickel(II)-Komplexen aus Kapitel 3.1.2, konnte ein Signalmuster mit sehr breiten Peaks bei 64.49 ppm und 58.25 ppm beobachtet werden, die den Protonen an 3,3'-Position des Bipyridin-Einheit zugeordnet werden. Diese Protonensignale waren hier gut getrennt und traten nicht als Schultern auf. Es fand sich kein Signal im Bereich zwischen 40-50 ppm, da bei diesem Substitutionsmuster keine 5-Protonen auftreten. Darüber hinaus, gab es ein Signal bei 18.01 ppm, das der CHO-Gruppe (Position 7') zugeordnet werden konnte, da es sich ebenfalls im Produktspektrum des Einzelstrang-Komplexes **20** ($[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{L}^2)](\text{PF}_6)_2$) mit Aldehydfunktion befand. Es gab zwei weitere Signale bei 7.15 ppm und 6.90 ppm, sowie bei 2.86-4.40 ppm und 1.14 ppm, die im Vergleich mit der diamagnetischen Referenzverbindung **17** den Protonen der Phenylgruppe, des AB-Systems der Doppelbindung, den Methylene- und Methylgruppen zugeschrieben werden konnten.

(siehe Abbildung 33). Das Integralverhältnis der drei beobachteten Bipyridin-Signalgruppen lag bei ca. 1:1:2 (3'-H, 3-H, 4,4'-H, *Lorentz*-Anpassung, RT) und entsprach somit den Erwartungen. Die Bipyridin-Verschiebungen werden im weiteren Verlauf in nochmals vergleichend zusammengefasst (siehe Tabelle 3). Es wurde versucht ein ^1H -VT-NMR-Experiment durchzuführen, allerdings ließ die geringe Signalintensität keine aussagekräftige Auswertung zu.

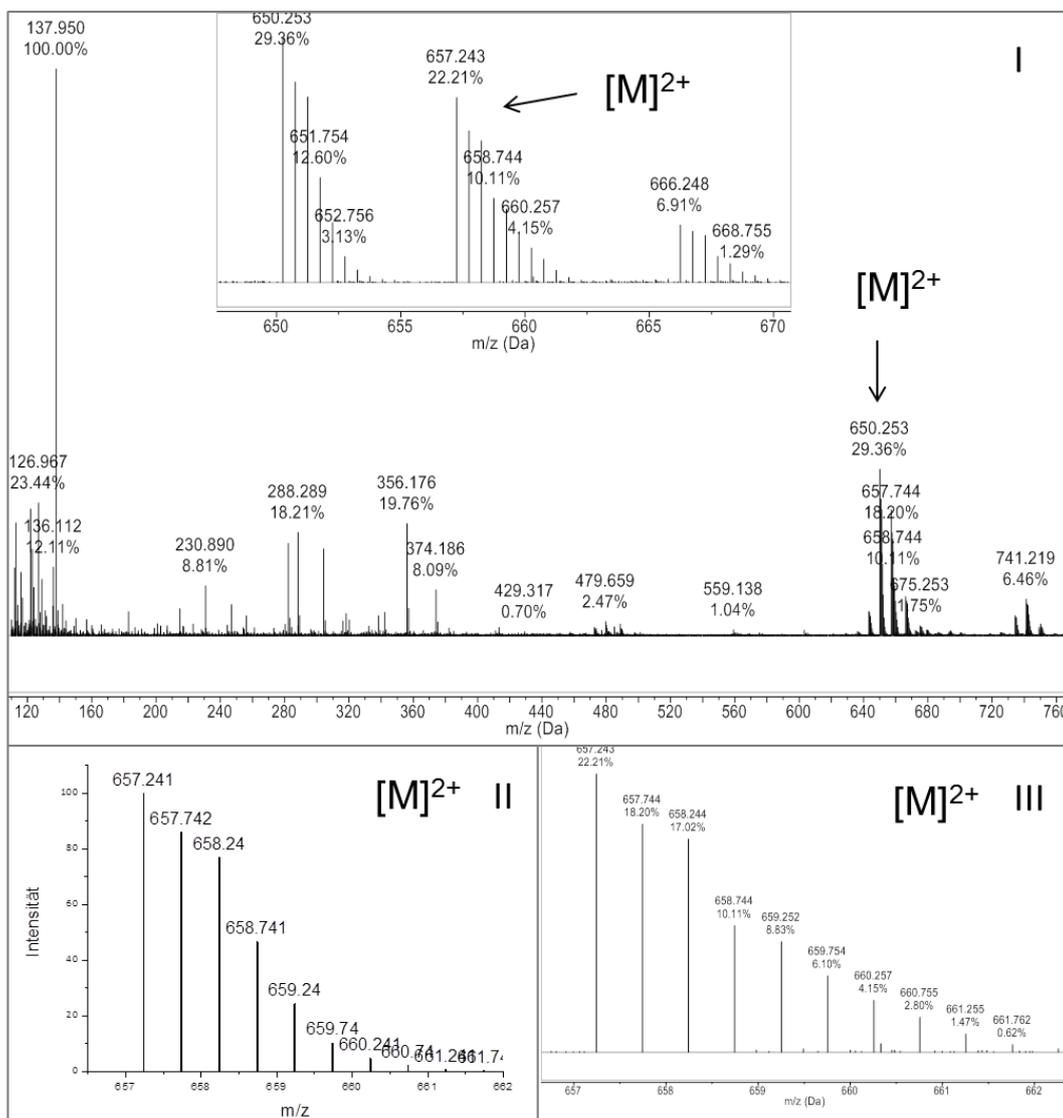


Abbildung 51: I: ESI-Massenspektrum der Verbindung **39**. II: die theoretisch berechnete Isotopenverteilung als Strichspektrum und III: als vergrößerter Ausschnitt aus dem Spektrum. Berechnete und gefundene Isotopenpeaks mit den theoretischen Intensitäten $[\text{M}]^{2+}$: m/z = 657.243 (ber.: 657.24, 100 %), 657.744 (ber.: 657.72, 86 %), 658.244 (ber.: 658.24, 77 %), 658.744 (ber.: 658.74, 47 %), 659.252 (ber.: 659.24, 24 %), 659.754 (ber.: 659.74, 10 %), 660.257 (ber.: 660.24, 5 %), 660.755 (ber.: 660.74, 2 %), 661.255 (ber.: 661.24, 0.7 %), 661.762 (ber.: 661.74, 0.2 %)

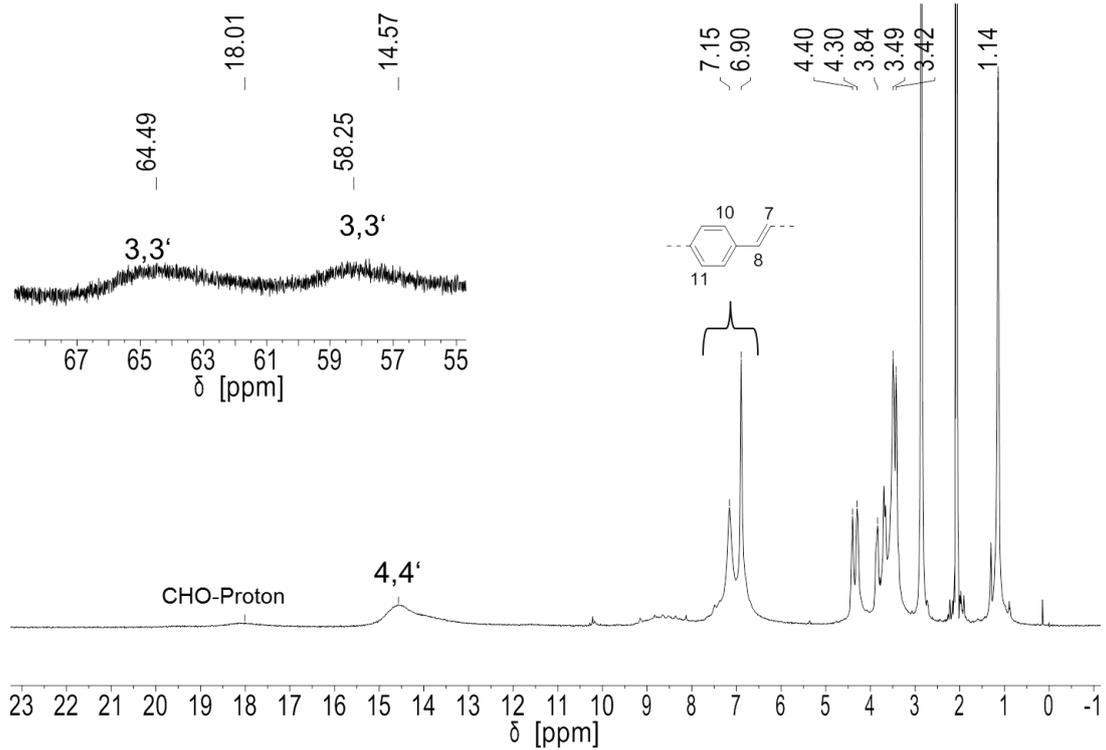


Abbildung 52: ^1H -NMR Spektrum (300 MHz, RT) von Verbindung **39** in Aceton- d_6 .

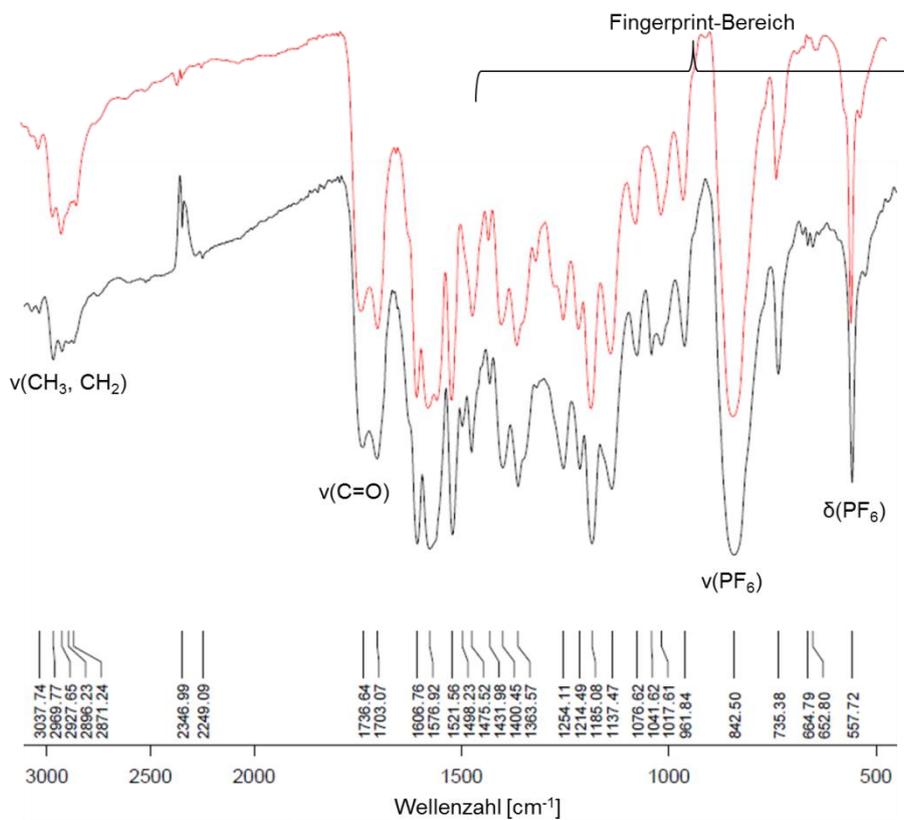


Abbildung 53: IR-Spektren von Komplex **39** (hier in schwarz dargestellt) und dem entsprechenden Ruthenium-Vergleichskomplex **35** (hier in rot dargestellt).

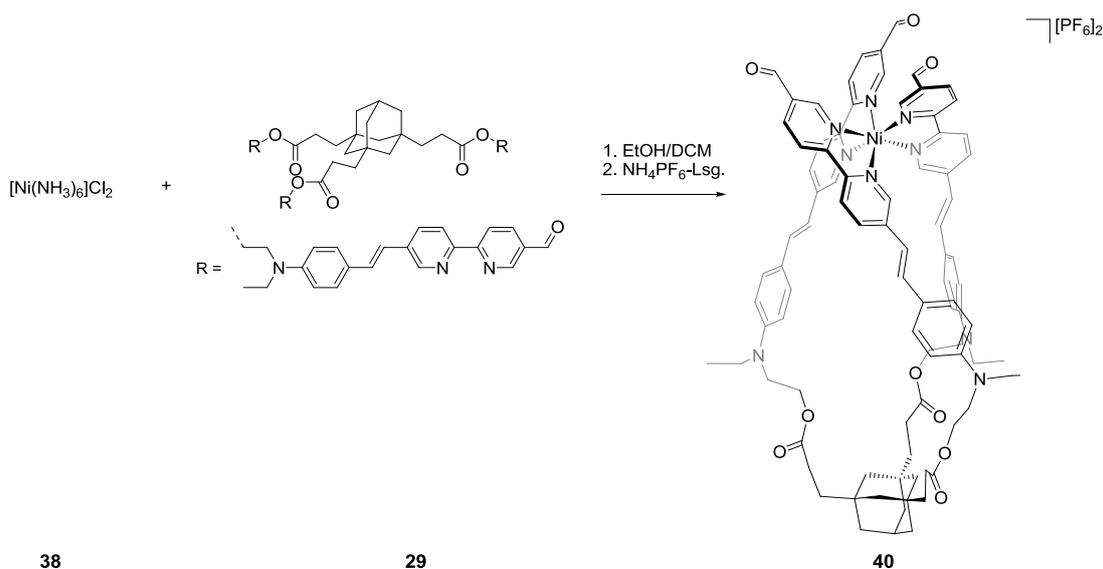
Die in der Elementaranalyse ermittelten Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff stimmten mit den Erwartungen überein: C 55.44 % (ber.: 56.09 %), H 4.77 % (ber.: 4.52 %) und N 8.85 % (ber.: 8.72 %).

Auch für Komplex **39** wurde ein IR-Spektrum mittels KBr-Pressling aufgenommen. Dabei waren die Spektren des diamagnetischen Ruthenium-Komplexes **35** und des entsprechenden paramagnetischen Nickel-Komplexes **39** in ihrem Erscheinungsbild nahezu komplett identisch (siehe Abbildung 53). Lediglich eine Bande bei 1042 cm^{-1} tauchte im Vergleichsspektrum nicht auf.

Aus den NMR-, MS- und IR-spektroskopischen Untersuchungen, sowie den Befunden der Elementaranalyse konnten, aussagekräftige Hinweise auf die Bildung der gewünschten, mononuklearen Koordinationsverbindung entnommen werden. Die Synthese des Nickel-Komplexes **39** verlief wesentlich besser, als die des Ruthenium-Komplexes **35**. Die Ausbeute war höher und es bildete sich während der Aufarbeitung des Rohproduktes kein unlöslicher Feststoff. Da im Laufe dieser Arbeit keine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte, bleibt die genaue Bindungssituation am Metallkern ungeklärt.

Nickel(II)-Komplex **40**

Synthese: Verbindung **40** wurde analog zu den Komplexierung von Verbindung **39** durchgeführt. Das Produkt konnte als schwarz-roter Feststoff isoliert werden in einer Ausbeute von 21 %.



Reaktionsschema 18: Herstellung des Nickel(II)-Komplexes **40** (hier ist nur die Λ -Form gezeigt).

Charakterisierung: Für Komplex **40** konnte im ESI-Spektrum ein Molekülionenpeak bei 737.821 ($[M]^{2+}$) mit passendem Isotopenmuster detektiert werden (siehe Abbildung 55). Allerdings war das ESI-Spektrum auch hier gekennzeichnet durch erhöhte Fragmentierung und durch Massenpeaks bei höheren Massen (bis ca. 1607). Für fast alle diese Peaks konnte kein entsprechendes Molekülfragment ermittelt werden. In Bezug auf die Löslichkeit, war der Nickel-Komplex **40** mit seinem entsprechenden Vergleichskomplex **39** vergleichbar, sodass sich hier ein sehr ähnliche $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufnehmen ließ. Die Signale der 3,3'-Bipyridinprotonen bei 65 und 58 ppm waren auch hier nur schwer im Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu ermitteln, allerdings erschienen bei allen Messungen Signale bei 148 ppm, die im erwarteten Bereich der 6,6'-Protonen lagen, aber eigentlich eine wesentlich zu geringe Halbwertsbreite aufwiesen, um tatsächlich Teil des Produktspektrums zu sein. Worum es sich hierbei genau handelte, konnte nicht geklärt werden.

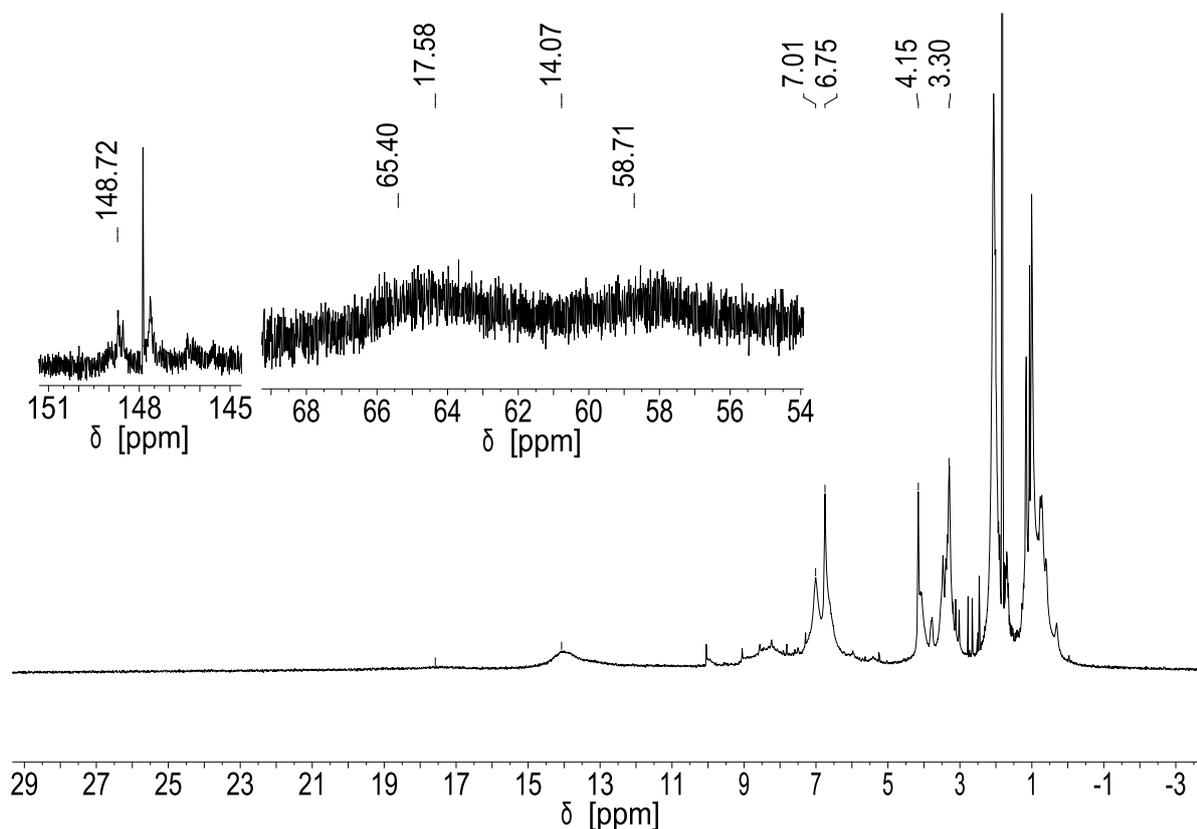


Abbildung 54: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, RT) von Komplex **40** in Acetonitril- d_3 .

Tabelle 3: Chemische Verschiebungen der paramagnetischen Bipyridin-Protonensignale oben und zum Vergleich darunter die diamagnetischen Referenzen (L^1 kennzeichnet Verbindung **7** als Ligand, L^2 kennzeichnet Verbindung **9**, L^3 kennzeichnet das Ligandensystem **24**, L^4 kennzeichnet das Ligandensystem **29**). Für die Zuordnung wurden chemische Verschiebungen aus der Literatur zu Hilfe genommen.^[122,126,128]

Substanz	Lösungsmittel	$\delta_{6,6'}$ [ppm]	$\delta_{5,5'}$ [ppm]	$\delta_{4,4'}$ [ppm]	$\delta_{3,3'}$ [ppm]
$[\text{Ni}(5,5'-(\text{CH}_3)_2\text{bipy})_3][\text{PF}_6]_2$ ^[3]	CD_3COCD_3	148	-	13.94	65.08
$[\text{Ni}(\text{bipy})_2\text{H}_2\text{OCl}]\text{Cl}\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 18	D_2O		46.34	15.03	62.57
			44.30	14.41	58.18
			43.42		57.07
	$\text{DMSO-}d_6$		46.52	14.89	62.30
			42.93		60.10
$[\text{Ni}(\text{bipy})_2(L^1)][(\text{PF}_6)_2]$ 19	CD_3COCD_3		46.62	14.82	63.45
				14.23	(64.97)
$[\text{Ni}(\text{bipy})_2(L^2)][(\text{PF}_6)_2]$ 20	CD_3COCD_3		46	14.83	64.00
$[\text{Ni}(L^3)][(\text{PF}_6)_2]$ 39	CD_3COCD_3		-	14.57	64.49
					58.25
$[\text{Ni}(L^4)][(\text{PF}_6)_2]$ 40	CD_3CN	(149)	-	14.07	65.40
					58.73

Die Elementaranalyse lieferte Werte für Kohlenstoff 60.44 % (ber.: 59.80 %), Wasserstoff 5.66 % (ber.: 5.19 %) und Stickstoff 7.36 % (ber.: 7.13 %), die in guter Übereinstimmung zu den berechneten Vorhersagen liegen.

Auch das IR-Spektrum der Verbindung **40** war beinahe identisch zu dem Spektrum des entsprechenden Ruthenium-Komplexes **37**. Lediglich die Bande bei 1042 cm^{-1} , die auch schon im Spektrum des vorangegangenen Nickel-Komplexes **39** auftauchte, markierte einen Unterschied im Fingerprint-Bereich. Im Spektrum fielen allerdings die beiden Carbonylbanden der Esterfunktion und des Aldehyds bei 1726 cm^{-1} zusammen, sodass die Aldehydbande nur noch als Schulter zu erkennen war.

Aus den NMR-, MS- und IR-spektroskopischen Untersuchungen, sowie den Befunden der Elementaranalyse konnten aussagekräftige Hinweise auf die Bildung der gewünschten, mononuklearen Koordinationsverbindung **40** entnommen werden. Die Synthese des Nickel-Komplexes **40** verlief dabei mit wesentlich geringerer Ausbeute als für den Vergleichskomplex **39**. In Tabelle 3 sind die paramagnetischen, chemischen Verschiebungen, der hergestellten Ni(II)-Komplexe noch einmal vergleichend gegenüber gestellt.

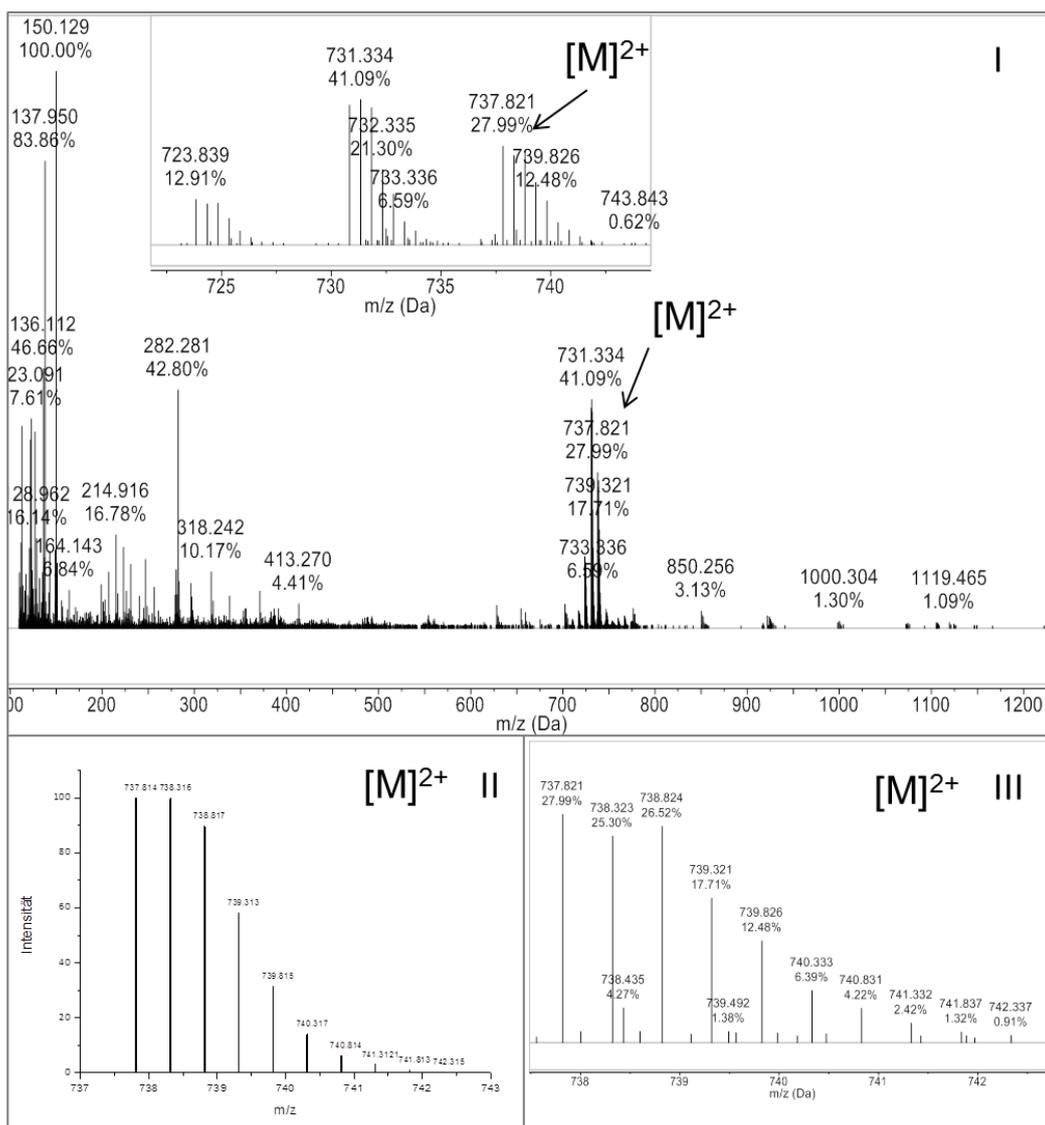


Abbildung 55: I: ESI-Massenspektrum der Verbindung **40**. II: die theoretisch berechnete Isotopenverteilung als Strichspektrum und III: als vergrößerter Ausschnitt aus dem Spektrum. Berechnete und gefundene Isotopenpeaks mit den theoretischen Intensitäten $[M]^{2+}$: $m/z = 737.821$ (ber.: 737.814, 100 %), 738.323 (ber.: 738.316, 99 %), 738.824 (ber.: 738.817, 90 %), 739.321 (ber.: 739.313, 58 %), 739.826 (ber.: 739.815, 31 %), 740.333 (ber.: 740.317, 14 %), 740.831 (ber.: 740.814, 6 %), 741.332 (ber.: 741.312, 3 %), 741.837 (ber.: 741.813, 1 %), 742.337 (ber.: 742.315, 0.3 %).

3.4 Optische Eigenschaften der Liganden und Komplexe

Im folgenden Kapitel werden die Messergebnisse verschiedener Untersuchungsmethoden zum Thema optische Eigenschaften vorgestellt und verglichen.

3.4.1 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Mithilfe der Elektronenanregungsspektroskopie ist es möglich, erste Abschätzungen zum nichtlinear-optischen Verhalten einer Substanz zu treffen. Dieser Teil der Elektronenspektroskopie lässt direkt Einblicke in die relative Lage der elektronischen Energieniveaus zu.

Nimmt man nun das Zwei-Niveau-Modell (vgl. Kapitel 2.1.5) zur Grundlage, besteht ein Zusammenhang zwischen elektronischen und NLO-Eigenschaften insofern, als dass der wichtigste Beitrag zur Polarisierbarkeit durch den Charge-Transfer-Übergang zwischen Akzeptor und Donator abgedeckt wird. Aus der Absorption des Chromophors können direkt Rückschlüsse auf das Übergangsdipolmoment μ_{ag} und die Energiedifferenz ΔE vom Grundzustand in den angeregten Zustand gezogen werden. Oder anders ausgedrückt: die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 hängt nur von elektronischen Parametern ab, die aus dem UV/Vis-Spektrum zugänglich sind. Große Hyperpolarisierbarkeiten werden daher vorausgesagt, wenn der energetische Abstand zwischen dem Grundzustand (g) und dem angeregten Zustand (a) möglichst klein ist, also ein möglichst großes Absorptionsmaximum λ_{max} vorliegt. Zusätzlich sollten die Oszillatorstärken f bzw. das Übergangsdipolmoment μ_{ag} möglichst große Werte aufweisen und damit eine intensive Absorption gewährleisten.^[24]

$$f = \frac{8\pi^2 m_e \nu_{ag} |\mu_{ag}|^2}{3 h e^2} \quad (3.02)$$

In Gleichung 3.02 ist der Zusammenhang zwischen f und μ_{ag} gezeigt, mit m_e als Masse des Teilchens, e als Elementarladung, ν_{ag} als Frequenz und h als Planck-Konstante.

Die Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{ag}$ sollte ebenfalls möglichst groß sein, und kann aus den solvatochromen Effekten grob abgeschätzt werden. Hat das Molekül im Grundzustand (g) und im angeregten Zustand (a) zwei voneinander unterschiedliche Dipolmomente, so werden die Energieniveaus der beiden Zustände durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst. Bei steigender Polarität des Lösungsmittels bezeichnet man den hypsochromen Effekt (Blauverschiebung) als Verschiebung der Absorptionsbande in den kurzwelligeren, energiereicheren Bereich, wenn der Grundzustand (g) energetisch stärker erniedrigt wird als der angeregte Zustand und somit die Energiedifferenz ΔE zwischen den beiden Zuständen steigt. Als bathochromen Effekt (Rotverschiebung) bezeichnet man analog die Verschiebung der Absorption in den langwelligeren, energieärmeren Bereich. Diese beiden Effekte

bezeichnet man unter Lösungsmiteleinfluss von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln als negative und positive Solvatochromie.^[145,146]

In den hier vorliegenden Fällen handelt es sich bei den Lösungsmitteln um polare Lösungsmittel und bei den Chromophoren um dipolare, gelöste Substanzen. Das bedeutet, dass die Grundzustand-Solvatation über Dipol-Dipol-Wechselwirkung erfolgt. Alle solvatochromatischen Effekte werden hierbei durch diese intermolekulare Wechselwirkung hervorgerufen.^[146,147]

Metallkomplexe haben meist metallzentrierte, intensitätsschwache ($d \rightarrow d$), ligandzentrierte ($\pi \rightarrow \pi^*$) und Metall-Ligand Charge-Transfer-Übergänge (MLCT). Dabei kann der Übergang vom Metallzentrum zum Ligand erfolgen ($d \rightarrow \pi^*$) und umgekehrt vom Ligand zum Metallzentrum ($\pi \rightarrow d$) (siehe Abbildung 56). Wenn sich die CT-Komplexe nur in sehr wenigen polaren Lösungsmitteln lösen lassen, kann die Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{ag}$ nicht mit der Solvatochromie in Zusammenhang gebracht werden.^[147]

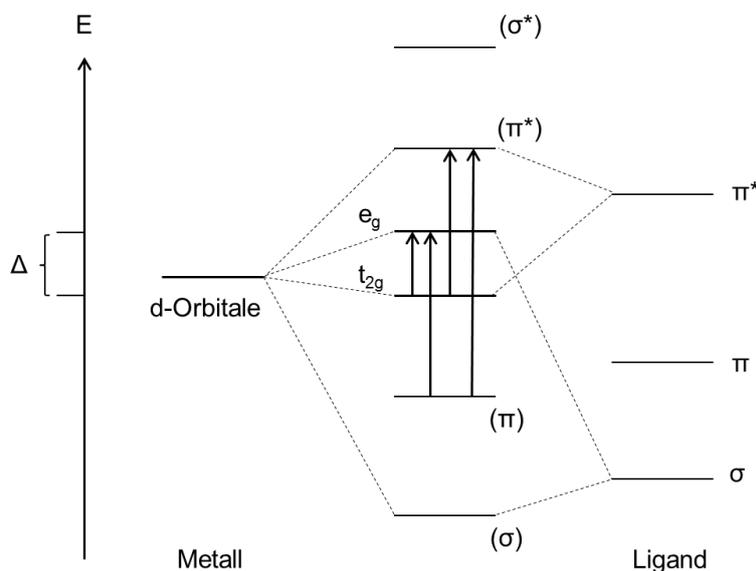


Abbildung 56: Schematische Darstellung eines MO-Diagramms für einen oktaedrischen Komplex. Eingezeichnet sind die $d \rightarrow d$ -Übergänge, die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge und die MLCT-Übergänge ($\pi \rightarrow d$; $d \rightarrow \pi^*$). Gestrichelte Verbindungslinien wurden nur zu denjenigen Niveaus gezeichnet, zu denen die d-Orbitale des Metalls beitragen.^[147,148]

Eine ausgeprägte Solvatochromie gibt dennoch gute Hinweise auf eine starke Polarisierbarkeit des Chromophors und deutet somit auf erhöhte β -Werte hin.

Die Absorptionsspektren der Donor-Akzeptor-substituierten bipy-Ligandensysteme **24**, **28** und **31** wiesen zwei starke Absorptionsbanden in Dichlormethan auf (siehe Abbildung 57). Die Bande bei höherer Energie (um 309 nm) konnten dabei prinzipiell dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Bipyridin-Einheit und die Bande bei niedrigerer Energie (um 420 nm) dem Donor-Akzeptor-CT Übergang (DACT)

zugeordnet werden.^[6] Die DACT-Bande unterschied sich für die beiden Ligandensysteme um $\Delta\tilde{\nu} = 171 \text{ cm}^{-1}$ und lag für **24** bei $\lambda_{max} = 418 \text{ nm}$ und für **28** bei $\lambda_{max} = 421 \text{ nm}$.

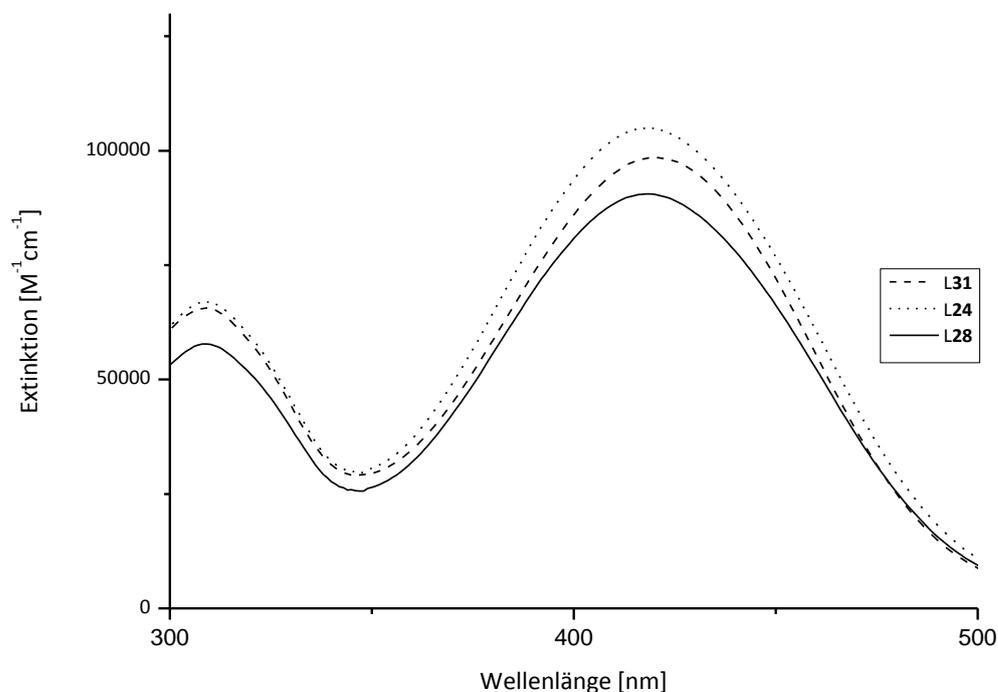


Abbildung 57: UV/Vis-Spektren der drei hexadentaten, überkappten Ligandensysteme **24**, **28** und **31** in Dichlormethan.

Wie bereits für Verbindung **24** veröffentlicht wurde, zeigten die überkappten Liganden (**24**, **28**, **31**) Extinktionskoeffizienten ϵ , die um den Faktor 2.5- bis 3-mal höher waren, als für das Einzelstrang-Molekül **10**. Außerdem konnte aus TD-DFT-Berechnungen entnommen werden, dass es bei diesen Liganden zu einer interchromophoren Anregung (ISE, eng.: *inter-strand excitation*) kommen kann, die ebenfalls einen Beitrag zur Absorptionsbande bei niedrigeren Energien leistete.^[6]

Die entsprechenden Nickel(II)- und Ruthenium(II)-Komplexe aus Kapitel 3.1.2 und 3.3 in Acetonitril wiesen zwei starke Absorptionsbanden auf (vgl. Tabelle 4). Im UV/Vis-Spektrum in Aceton konnte allerdings nur die Bande bei niedrigerer Energie (um 470 nm, bis $5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) gezeigt werden (siehe Abbildung 58), die sich als MLCT-Bande identifizieren ließ.^[79,139]

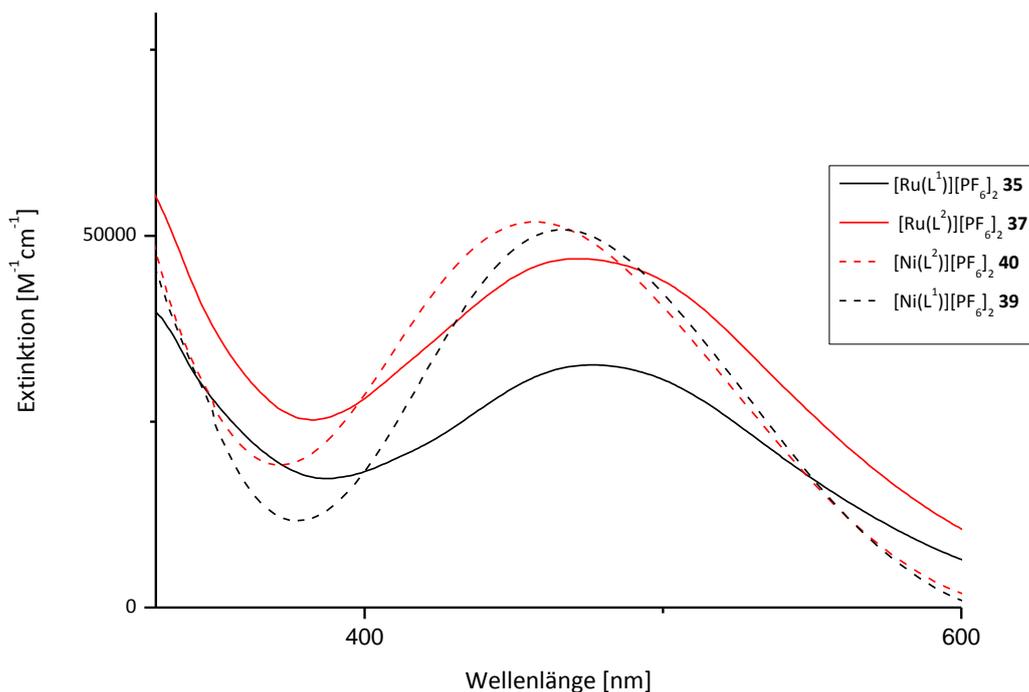


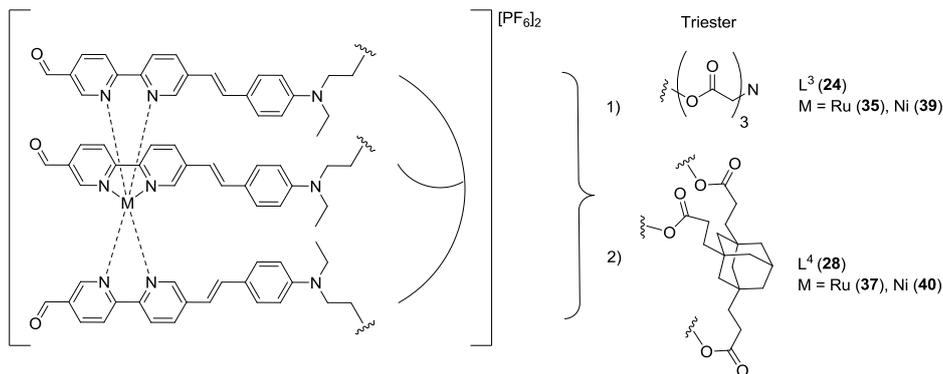
Abbildung 58: UV/Vis-Spektren (RT) in Aceton der homoleptischen tris-bipyridyl-Komplexe (die Komplexe, die das Nitrilotriessigsäuretriester-basierte Ligandensystem **24** beinhalten sind schwarz dargestellt (hier L^1) und die Komplexe, die die Adamantangerüst-basierte Basisstruktur **28** tragen (hier L^2) sind rot dargestellt).

Dabei fiel auf, dass die Banden der Ruthenium-Komplexe, sowie der Nickel-Komplexe, jeweils ähnliche Halbwertsbreiten aufwiesen und symmetrisch waren. Die MLCT-Bande der Ruthenium-Komplexe in Aceton zu Acetonitril war für Komplex **35** um $\Delta\tilde{\nu} = -359 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\lambda_{max} = -8 \text{ nm}$) hypsochrom verschoben. Im Gegensatz dazu war die MLCT-Bande für Komplex **37** mit $\Delta\tilde{\nu} = 45 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\lambda_{max} = 1 \text{ nm}$) schwach bathochrom verschoben. Der Nickel(II)-Komplex **39** erfuhr ebenfalls eine bathochrome Verschiebung beim Lösungsmittelwechsel auf Acetonitril von $\Delta\tilde{\nu} = 91 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\lambda_{max} = 2 \text{ nm}$). Die Löslichkeit der Komplexe ließ keine weiteren Studien mit weniger polaren Lösungsmitteln zu. Die MLCT-Banden der Nickel(II)-Komplexe waren insgesamt in den kurzwelligeren Bereich verschoben im Vergleich zu den entsprechenden Ruthenium(II)-Komplexen.

Im Vergleich lagen die Absorptionsmaxima für den Modellkomplex $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ in wässriger Lösung bei 452 nm (MLCT, ${}^2t_2^6 \rightarrow {}^2t_2^5\pi^*$), 345 nm (metallzentrierte $d \rightarrow d$ -Übergänge) und 285 nm (ligandenzentrierte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge).^[93] Eine ähnliche Halbkäfig-Struktur mit drei bipy-Einzelsträngen an einer Benzolbasis von *Beeston et al.* (der Form $[\text{Ru}(5\text{-bipy-2C})_3\text{Bz}]^{2+}$) wies ein Absorptionsmaximum bei 450 nm in Acetonitril auf.^[5]

Die Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Liganden **24** und **28**, und der entsprechenden Komplexe **35**, **37**, **39** und **40**, erhalten aus den UV/Vis-Spektren (RT).



Verbindung	Lösungsmittel	λ_{max} [nm]	ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]	Oszillatorstärke ^{*)}
Ligand 24	DCM ^{b)}	418	104939	-
Ligand 28	DCM ^{b)}	309	66991	-
		421	90304	
[Ru(L ³)](PF ₆) ₂ 35	Aceton ^{a)}	476	32629	1.66±0.12
[Ru(L ⁴)](PF ₆) ₂ 37	Aceton ^{a)}	317	84421	2.77±0.21
		471	46882	
[Ni(L ³)](PF ₆) ₂ 39	Aceton ^{b)}	468	72988	-
		315	66159	
[Ni(L ⁴)](PF ₆) ₂ 40	Aceton ^{b)}	469	167502	-
		321	159867	
[Ni(L ⁴)](PF ₆) ₂ 40	Aceton ^{b)}	457	51854	-

*) $f = 4.319 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ [149]

a) Messung in Belgien (AK Clays)

b) Messung in Hamburg (AK Heck)

Die Extinktionskoeffizienten waren dabei mit einem Fehler behaftet, der hauptsächlich durch die Messabweichung der Waage dominiert wurde (± 1 mg) und waren daher nur in Bezug auf ihre ungefähre Größenordnung vergleichbar (ϵ weist hier Fehler zwischen ± 10000 - $30000 M^{-1}cm^{-1}$ auf). Die Extinktionskoeffizienten für die Komplexe **16**, **17**, **19**, **20**, **35** und **37** in Aceton wurden in Belgien an einer Waage mit einer Fehlergrenze von ± 0.01 mg vorbereitet und waren daher wesentlich aussagekräftiger. Die Oszillatorstärken wurden daher auch nur anhand dieser UV/Vis-Messungen bestimmt.

Die Spektren der Einzelstrangkomplexe **16**, **17**, **19** und **20** (siehe Abbildung 58 und Tabelle 5) waren alle sehr ähnlich und hatten ebenfalls ein intensives Absorptionsmaximum bei ca. 460–470 nm in Aceton. Hierbei fiel jedoch deutlich auf, dass die Banden, insbesondere der Ruthenium-Komplexe, nicht symmetrisch waren, sondern eine Schulter aufwiesen. Ähnliche Absorptionsmaxima ließen sich

für einen heteroleptischen D-A-Komplex der Form $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L})][\text{PF}_6]_2$ (**13**) bei 454, 365 und 288 nm in Acetonitril beobachten.^[89]

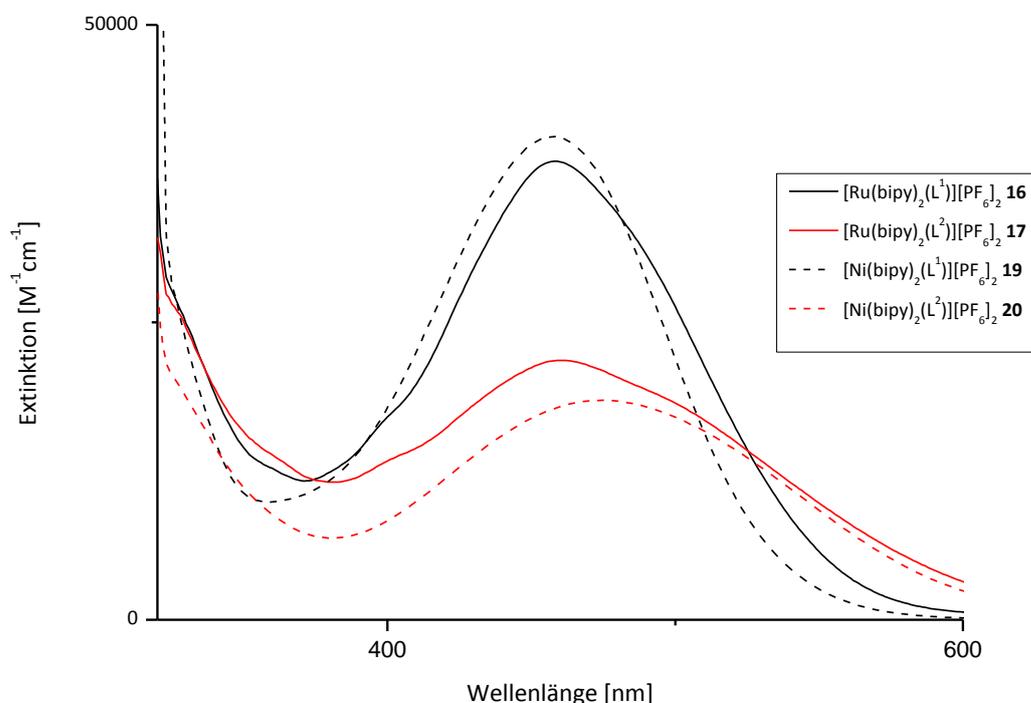
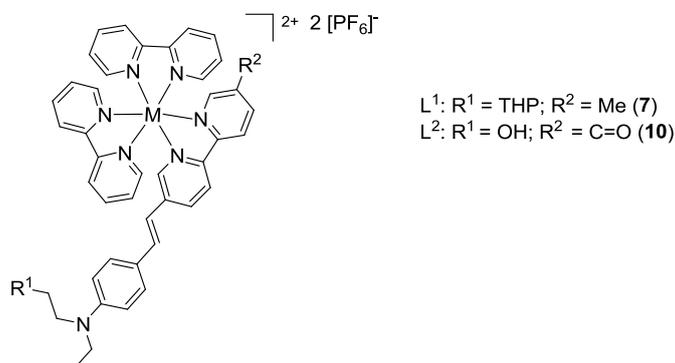


Abbildung 59: UV/Vis-Spektren aller Einzelstrangk Komplexe der Form $[\text{M}(\text{bipy})_2(\text{L})][\text{PF}_6]_2$ in Aceton (L^1 entspricht **7** und ist in schwarz dargestellt; L^2 entspricht **10** und ist in rot dargestellt).

Die Komplexe **16**, **17** und **19** erfuhren beim Lösungsmittelwechsel von Aceton zu Acetonitril alle eine hypsochrome Verschiebung. Nur die MLCT-Bande von Komplex **20** wurde bathochrom verschoben. Die Einzelstrang-Komplexe mit Aldehydfunktion (Ligand L^2) wiesen dabei eine energieärmere MLCT-Bande mit kleineren Extinktionskoeffizienten auf. Als Maß für die Intensität des Übergangs wurde die Oszillatorstärke aus den UV/Vis-Spektren bestimmt. Folglich waren die Banden der Ruthenium-Komplexe intensiver als die der Nickel-Komplexe und diejenigen mit dem Ligandensystem L^2 intensiver, als jene mit dem Ligandensystem L^1 . Den Erwartungen entsprechend hatte das Ligandensystem mit der zusätzlichen Akzeptorfunktion eine gesteigerte D–A-Polarisationsfähigkeit. Zusätzlich wurde hier wahrscheinlich die Donatorstärke durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen der OH-Gruppe und dem Stickstoffatom erniedrigt. Dieser Effekt wurde bereits im freien Liganden beobachtet.^[2]

Tabelle 5: Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Einzelstrangkomplexe der Form $[M(\text{bipy})_2(L)][\text{PF}_6]_2$, erhalten aus den UV/Vis-Spektren. Die Oszillatorstärke f wurde aus den experimentell ermittelten UV/Vis-Spektren mittels Integration (Gauss-Funktion) als dimensionslose Zahl erhalten.



Verbindung	Lösungsmittel	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	Oszillatorstärke ^{*)}
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(L^1)][\text{PF}_6]_2$ 16	Aceton ^{a)}	458	38543	0.75±0.03
	Acetonitril ^{b)}	451	41193	
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(L^2)][\text{PF}_6]_2$ 17	Aceton ^{a)}	289	73551	1.05±0.05
	Acetonitril ^{b)}	461	21803	
$[\text{Ni}(\text{bipy})_2(L^1)][\text{PF}_6]_2$ 19	Aceton ^{a)}	453	-	0.66±0.03
	Acetonitril ^{b)}	318	-	
$[\text{Ni}(\text{bipy})_2(L^2)][\text{PF}_6]_2$ 20	Aceton ^{a)}	458	40639	0.78±0.06
	Acetonitril ^{b)}	450	62838	
		308	73736	
		475	18445	
		482	34203	
		308	75108	

*) $f = 4.319 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ [149]

a) Messung in Belgien (AK Clays)

b) Messung in Hamburg (AK Heck)

Die Ruthenium-Komplexe **35** und **37** mit den hexadentalen Ligandensystemen hatten erwartungsgemäß wesentlich höhere Oszillatorstärken als ihre Einzelstrang-Vertreter **16** und **17**. Hier tauchte allerdings ein relativ großer Unterschied zwischen den beiden Ligandensystemen **24** und **28** auf, denn für den Komplex **37** war f ca. 1.7-mal größer als für Komplex **35**. Für die Nickel-Komplexe **39** und **40** konnte ein solcher Vergleich nicht angestellt werden.

3.4.2 Fluoreszenzspektroskopie

Wie bereits in Kapitel 2.1.7 angedeutet, werden bei der Bestrahlung einer Probe mit Laserlicht nicht-linear-optische Effekte erzeugt. Hierbei kann es neben der Frequenzverdopplung parallel auch zur Multiphotonen-Fluoreszenz kommen.^[46,150]

Bei der Ein-Photonen-Fluoreszenz kann ein einziges Photon den Fluorophor in den angeregten Zustand versetzen. Dabei werden höhere Schwingungszustände des angeregten, elektronischen Zustands besetzt. Anschließend wird durch Schwingungsrelaxation Energie abgegeben, ehe die Emission vom Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands erfolgt. Dieser Prozess ist im Allgemeinen schnell (Fluoreszenzlebensdauer um 10 ns), da die Rückkehr in den Grundzustand „erlaubt“ ist und kein Spinumkehr erfolgen muss. Multiphotonen-Absorption wird bei längeren Wellenlängen und hohen Intensitäten erreicht, sodass gleichzeitig 2- oder 3-Photonen „benötigt“ werden, um den angeregten Zustand zu erreichen. Es handelt sich hierbei um einen NLO-Effekt.^[1,151] Will man Chromophore auf ihre frequenzverdoppelnden Eigenschaften (SHG) untersuchen, kann es parallel zur Multiphotonen-Absorption kommen, wenn die Energie des virtuellen Zustands $E_{2\omega}$ sehr nahe an der Energie des CT-Übergangs E_{CT} liegt. Ruthenium-Bipyridin-Komplexe sind dabei für ihre Fähigkeit zur Fluoreszenz^[95,152] und Multiphotonen-Fluoreszenz^[51] bekannt. Die D- π -A-substituierten Ligandensysteme sind aufgrund ihres Aufbaus ebenfalls gute Kandidaten, um Fluoreszenz aufzuweisen.

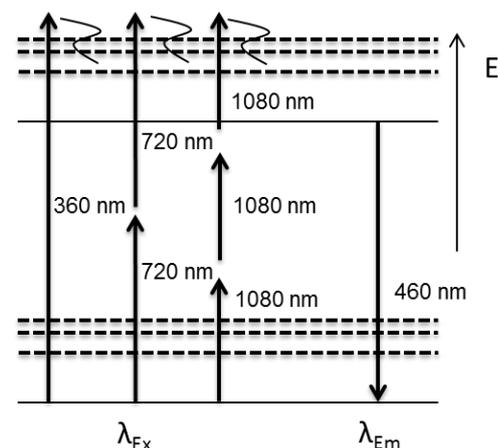


Abbildung 60: Vereinfachte Darstellung eines Perrin-Jablonski-Fluoreszenz-Diagramms für einen bei 460 nm leuchtenden Fluoreszenz-Farbstoff. Es sind 1-Photonen- (360 nm), 2-Photonen- (720 nm) und 3-Photonen- (1080 nm) Anregung gezeigt.^[1]

Um einen Eindruck von der möglichen Multiphotonen-Fluoreszenz zu bekommen, kann man Ein-Photonen-Fluoreszenz messen. Dabei gilt die Faustregel: Fluorophore mit Multiphotonen-Fluoreszenz haben dieselben Emissionsspektren und Fluoreszenzlebensauern, als wären sie durch Ein-Photonen-Absorption angeregt worden.^[151] Da die quantenmechanischen Auswahlregeln für Multiphotonen-Absorption sich allerdings von der Ein-Photonen-Anregung unterscheiden, können keine quantitativen Vorhersagen über das Multiphotonen-Fluoreszenz-Verhalten getroffen werden. Man kann daher nur davon ausgehen, dass die 2-Photonen-Absorption genau bei der doppelten Wellenlänge zu erwarten ist, wie die Ein-Photonen-Absorption, und beide die gleiche Wellenlänge emittieren.^[1]

Für diese Arbeit wurden von allen Verbindungen Fluoreszenzspektren aufgezeichnet. Alle Komponenten zeigten dabei, wie erwartet, ein messbares Fluoreszenzsignal.

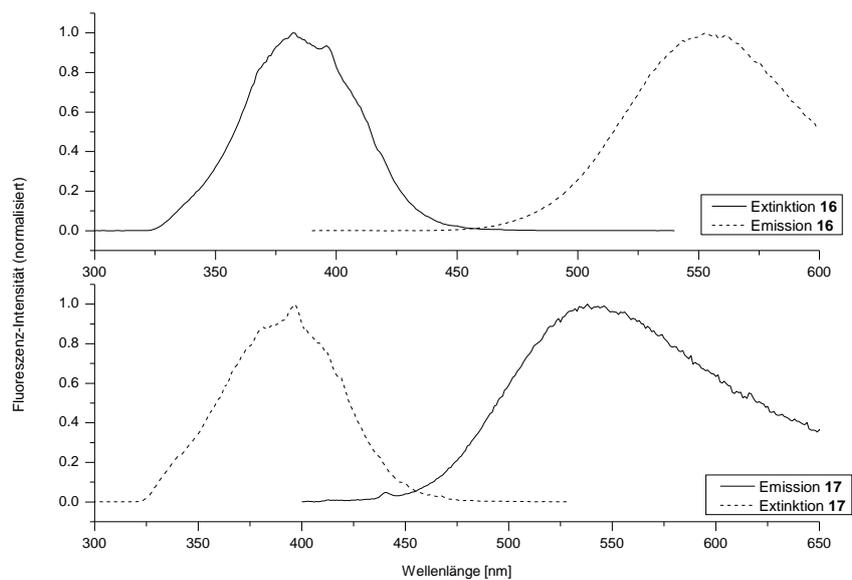


Abbildung 61: Elektronenanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren der Ruthenium-Komplexe **16** und **17**. Gemessen in Aceton bei RT; Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren: 380 nm (**16**) und 390 nm (**17**).

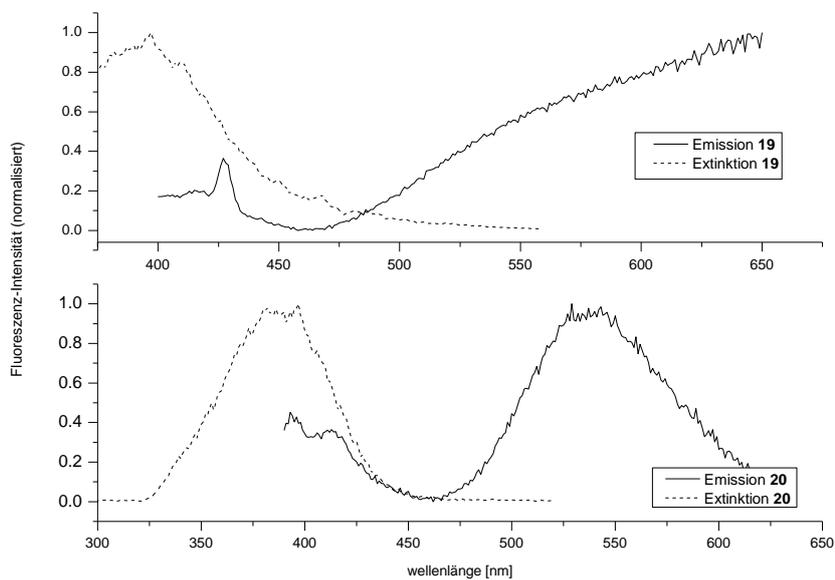


Abbildung 62: Elektronenanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren der Nickel-Komplexe **19** und **20**. Gemessen in Aceton bei RT; Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren: 380 nm.

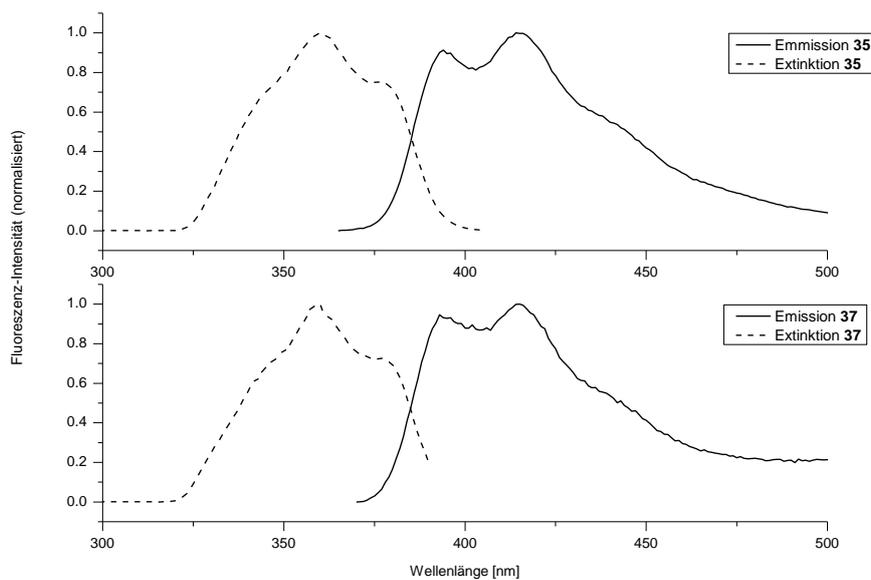


Abbildung 63: Elektronenanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren der Ruthenium-Komplexe **35** und **37**. Gemessen in Aceton bei RT; Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren: 360 nm; Emissionswellenlänge für die Extinktion: 410 nm (**35**) und 400 nm (**37**).

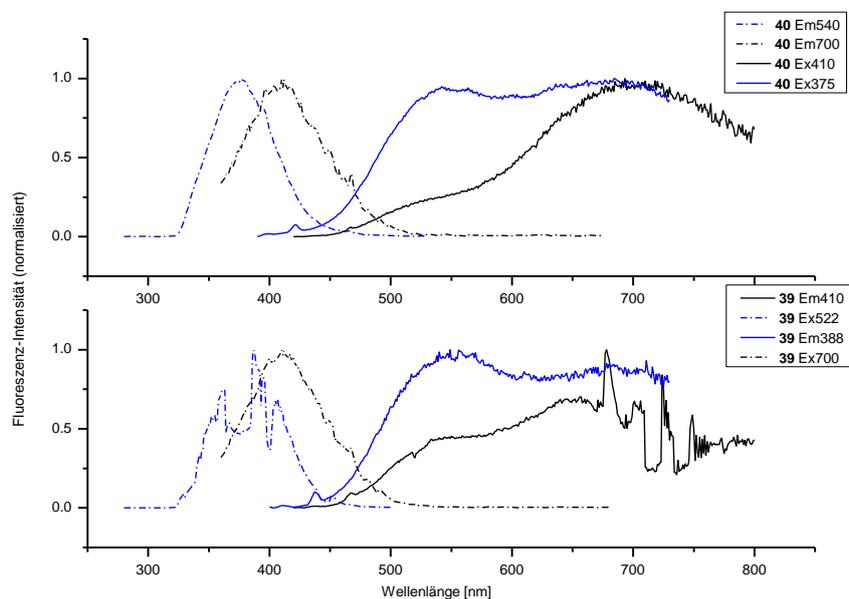


Abbildung 64: Elektronenanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren der Nickel-Komplexe **39** und **40**. Gemessen in Aceton bei RT; Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren: 375 nm, 410 nm (**40**) und 388 nm, 410 nm (**39**).

Tabelle 6: Daten aus den Messungen: Fluoreszenzabsorptionsmaxima (λ_{Ex}) und Fluoreszenzemissionsmaxima (λ_{Em}), Fluoreszenzhalbwidthsbreite ($\Delta\nu_{1/2}$) und Stokes-Shift ($\Delta\nu_{st}$). Alle Daten, die in Klammern sind, konnten nicht aussagekräftig bestimmt werden.

Verbindung		λ_{Ex} [nm]	λ_{Em} [nm]	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\nu_{st}$ [cm ⁻¹]
Ligand 7 (L ¹)	DCM	462 (467)	522	-	-
Ligand 10 (L ²)	DCM	366	687	5728	321
[Ru(bipy) ₂ (L ¹)](PF ₆) ₂ 16	Aceton	383	554	3799	171
[Ru(bipy) ₂ (L ²)](PF ₆) ₂ 17	Aceton	397	538	3784	141
[Ni(bipy) ₂ (L ¹)](PF ₆) ₂ 19	Aceton	382 (397)	529 (543)	(3070)	-
[Ni(bipy) ₂ (L ²)](PF ₆) ₂ 20	Aceton	397	641	-	-
Ligand 24 (L ³)	DCM	468	(641-669)	(3892)	-
Ligand 28 (L ⁴)	DCM	468	(641-669)	(3605)	-
[Ru(L ³)](PF ₆) ₂ 35	Aceton	360, 376	394, 415, (441)	(2727)	-
	MeCN	379	(570)	-	-
[Ru(L ⁴)](PF ₆) ₂ 37	Aceton	360, 377	393, 415, (440)	(2931)	-
[Ni(L ³)](PF ₆) ₂ 39	Aceton	388, 410	522, 700	-	-
[Ni(L ⁴)](PF ₆) ₂ 40	Aceton	375, 410	540, 700	-	-

Das Emissionssignal erscheint dabei typischerweise bei niedrigerer Energie und längerer Wellenlänge, als die Absorption. Für die beiden Ruthenium(II)-Einzelstrangkomplexe **16** und **17** zeigte der Vergleich der beiden Spektren ein symmetrisches Emissionsbande bei 554 und 538 nm (Abbildung 61). Auch die Ruthenium(II)-Komplexe **35** und **37** zeigten erwartungsgemäß gut aufgelöste Emissionsbanden mit drei erkennbaren Maxima bei ca. 395, 415 nm und einer Schulter bei 440 nm (Abbildung 63). Für einige der Verbindungen konnte der *Stokes*-Shift bestimmt werden (siehe Tabelle 6). Alle Nickel-Komplexe zeigten hingegen weniger Fluoreszenz und weniger gut aufgelöste Spektren (Abbildung 62 und Abbildung 64).

3.4.3 DFT-Berechnungen

Für diese Arbeit wurden mithilfe von DFT-Berechnungen die erste Hyperpolarisierbarkeit β_0 und β_{1064} berechnet. Aufgrund der Größe der Moleküle, war es schwierig Modelle, wie COSMO^[153] (*conductor-like-screening model*) oder PCM^[154,155] (*polarizable-continuum model*), anzuwenden, wie es 2014 durch eine Kooperation mit dem AK *Herrmann* möglich gewesen war.^[6] Aber auch in dieser Veröffentlichung wurde bereits deutlich gemacht, dass die Berechnungen für die dendritischen Ligandensysteme (hier Verbindung **24** und **32**) aufgrund der Größe der Moleküle nicht in dieser Qualität durchgeführt werden konnten. Daher wurden nachfolgend die Lösungsmittelleffekte nur dann mit einbezogen, wenn die Begrenzung der Rechenzeit nicht überschritten wurde.

Für die Rechnungen wurde das Programm *Gaussian 09*^[156] und die dazugehörigen Programmpakete verwendet. Für die Verbindungen wurde zunächst eine Geometrieoptimierung mit dem Basissatz Def2TZVP^[157,158] und dem Hybrid-Funktional B3LYP^[159] durchgeführt.

Aus der Geometrieoptimierung der Komplexfragmente **35** und **37** ging hervor, dass die Abstände der Einzelstrangkomponenten an der *tert.*-Amin-Funktion des D-A-Systems, die eine Dreiecksebene aufspannen, jeweils zwischen 7–11 Å betragen. Dieser Abstand verkleinert sich bis zu den Stickstoffatomen der bipy-Einheit auf ungefähr 2–3 Å und vergrößert sich wieder bis zu der Aldehydfunktion auf ca. 6–8 Å. Die beiden unterschiedlichen Basis-Bausteine scheinen daher eine ähnliche Templاتفunktion zu haben. Damit liegen die mononuklearen Komplexe theoretisch ungefähr in der Größenordnung, für die *Di Bella*, *Ratner* und *Marks* kooperative Effekte vorhersagten (≥ 9 Å).^[4] Es ist möglich, dass es für diese Moleküle mehrere lokale Minima gibt.

Die statische erste Hyperpolarisierbarkeit wurde mit der Methode *Polar CPHF=RdFreq* berechnet.^[160–162] Hierbei wurden die Funktionale BP86^[163] und B3LYP^[159] ausgewählt. Die Nutzung eines *Long-Range* Funktionals konnte nicht realisiert werden. Die Verwendung eines *triple-zeta* Basissatzes war für die Komplexeinheiten nicht möglich, daher wurde Def2SVP^[157,158] genutzt. Für die Lösungsumgebung (SCRF, *self-consistent field reaction field*) wurde das PCM-Modell verwendet.^[154]

In Tabelle 7 fällt zunächst auf, dass die β -Werte für die Wellenlänge 1064 nm wesentlich größer sind, als ihre statischen Äquivalente. Dieser Effekt ist aus der Literatur bekannt.^[160] Die berechneten Werte mit BP86 und B3LYP unterscheiden sich für die Berechnung mit Lösungsmittelleffekten deutlich im Vergleich. Insgesamt sind alle β_0 - und β_{1064} -Werte mit PCM-Modell wesentlich höher als die experimentell ermittelten β_{HRS} -Werte und können daher nicht direkt verglichen werden.^[49,53] Die hier vorgestellten $\beta_{||}$ ^[161] unterscheiden sich von der in der Literatur verwendeten totalen ersten Hyperpolarisierbarkeit β_{tot} .^[164] NLO-Eigenschaften sind stark von der Symmetrie des betrachteten Systems abhängig.^[27,57] Es ist daher möglich, dass sich für dieses Systeme die optimierte Geometrie zu stark von der tatsächlichen Geometrie in Lösung unterscheidet, z. B. aufgrund der Bindungssituation oder Lösungsmittelleffekten.

Aus den Berechnungen können aber trotzdem Tendenzen abgelesen werden. Insgesamt kann man sehen, dass die Werte für den Komplex **37** höher sind, als für den Komplex **35**. Dieser Trend konnte experimentell nicht beobachtet werden.

Tabelle 7: Erste Hyperpolarisierbarkeit β_0 (0;0,0) und β_{1064} (-1064; 1064, 0). Es sind die parallelen Anteile in Dipol-Orientierung (z-Achse) und die Vektorkomponenten x, y, z gezeigt.^[165]

[10 ⁻³⁰ esu]	41		[Ru(L ³)](PF ₆) ₂	[Ru(L ³)](PF ₆) ₂	[Ru(L ⁴)](PF ₆) ₂	[Ru(L ⁴)](PF ₆) ₂
	B3LYP	BP86	35 B3LYP	35 BP86	37 B3LYP	37 PB86
$ \beta_{0, } ^{(a)}$	191 501 ^{b)}	376 1338 ^{b)}	708 2790 ^{b)}	646 2168 ^{b)}	980 2389 ^{b)}	1036 5339 ^{b)}
$ \beta_{0, zyy} $	1 5 ^{b)}	0 15 ^{b)}	231 958 ^{b)}	163 326 ^{b)}	341 831 ^{b)}	361 1507 ^{b)}
$ \beta_{0, zzz} $	300 775 ^{b)}	599 2115 ^{b)}	801 3350 ^{b)}	699 1858 ^{b)}	1116 3565 ^{b)}	1085 6266 ^{b)}
$ \beta_{0, zxx} $	19 54 ^{b)}	28 100 ^{b)}	147 341 ^{b)}	215 1430 ^{b)}	176 336 ^{b)}	281 1126 ^{b)}
$ \beta_{1064, } ^{(a)}$	293 645 ^{b)}	832 2996 ^{b)}	1652 3290 ^{b)}	5467 2201 ^{b)}	2389 3563 ^{b)}	12220 64791 ^{b)}

a) Alle parallelen Anteile als absolute Größe.

b) PCM-Modell, Aceton ($\epsilon = 20.493$).

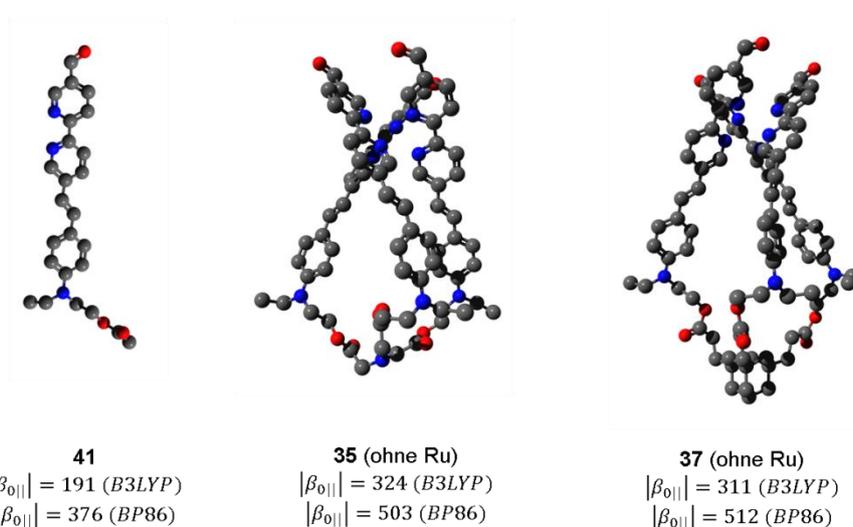


Abbildung 65: Die drei Modellfragmente **41**, **35** und **37** ohne Rutheniumzentren und die statische erste Hyperpolarisierbarkeit in [10⁻³⁰ esu].

Darüber hinaus wurde durch die Betrachtung der Vektorkomponenten klar, dass die Komplexe nicht als dipolare, lineare Chromophore im Sinne des Zwei-Niveau-Modells zu verstehen sind. Hierbei sind die Tensor-Komponenten auf drei unabhängige Beiträge reduziert: β_{zzz} , β_{zxx} und β_{zyy} , wobei β_{zyy} außerhalb der Ebene liegt und daher für dipolare Systeme vernachlässigbar kleine Werte aufweisen sollte (siehe Kapitel 2.1.5). Im vorliegenden Fall ist $\beta_{zyy} \neq 0$ für Komplex **35** und **37**. Außerdem sollte für die Berechnung von β_{zzz} -Werten aus β_{HRS} -Werten β_{zxx} wesentlich kleiner sein als β_{zzz} , sodass sich β_{HRS} auf die zzz -Komponente reduzieren lässt. Diese Näherung kann für die vorliegenden Komplexe **35** und **37** nicht durchgeführt werden.

Zur besseren Vergleichbarkeit, wurde ein Einzelstrangfragment **41** optimiert und berechnet (siehe Abbildung 65). Tatsächlich sind die β -Werte für die Komplexe wesentlich größer als für das Einzelstrang-Fragment, teilweise mehr als dreimal so hoch (dies trifft eher auf Komplex **37** zu, als auf Komplex **35**).^[7] Die Moleküle erfahren durch die Komplexierung eines Metallzentrums eine wesentliche Erhöhung der NLO-Eigenschaften. Um einen Eindruck vom Einfluss des Ruthenium-Zentrums auf die erste Hyperpolarisierbarkeit zu bekommen, wurde die Rechnung nochmals ohne Metallzentrum durchgeführt, aber mit vorgegebener, helikaler Geometrie, wie sie der Ligand in koordinierter Form erfahren würde (siehe Abbildung 65). Die Werte sind für beide Basissätze nur 1.3–2.0-mal größer, als für den Einzelstrang **41**, und damit geringer als für die erwartete additive Verstärkung der NLO-Eigenschaften. Eine genaue Einschätzung zur Quantifizierung dieses Beitrags kann nicht gegeben werden, da die verwendeten Berechnungen die Komplexität der elektrostatischen Interaktion hier nur richtungsweisend beschreiben. Verlässliche Vorhersagen aus Berechnungen von molekularen Hyperpolarisierbarkeiten erfordern beispielsweise die Nutzung von Basissätzen, die neben Polarisationsfunktionen auch diffuse Funktionen enthalten, um quantitative Aussagen treffen zu können.^[57]

Aus theoretischen Betrachtungen von *Painelli* zu parallel- und antiparallel-ausgerichteten D- π -A-Modell-dimeren ergab sich, dass es zwischen zwei äquivalenten Chromophoren zu gemeinsamer elektrostatischer Interaktion kommt (im Abstand zwischen 5–9 Å).^[8] Abhängig von der relativen Orientierung ergeben sich unterschiedliche Auswahlregeln für die Kombination der relevanten Zustände, die sowohl verstärkend als auch abschwächend wirken können. Insgesamt führt dies zu einer relativen Abschwächung der NLO-Eigenschaften im Vergleich zum isolierten Einzelbaustein (vgl. Kapitel 2.2.2). Gleichzeitig wurde auch von *Holtmann et al.* darauf hingewiesen, dass sich excitonische Wechselwirkungen auch abschwächend auf die erste Hyperpolarisierbarkeit auswirken können, wenn dadurch auch andere Tensor-Komponenten eine signifikante Erhöhung erfahren ($\beta_{ijk} \neq \beta_{zzz}$).^[7,25]

Eine Tendenz in diese Richtung könnte im diesem Fall vorliegen, aufgrund der relativ geringen Verstärkung der NLO-Eigenschaften vom Einzelstrang zum vororientierten Liganden (siehe Abbildung 65) und der Tatsache, dass β_{zzz} nicht der einzige signifikante Tensor-Beitrag zur ersten Hyperpolarisierbarkeit ist.^[8,101,105]

3.4.4 HRS-Messungen

Im Rahmen einer Kooperation mit der KU Leuven im Arbeitskreis von Prof. *Koen Clays* konnten die synthetisierten Verbindungen mittels Hyper-Rayleigh-Streuung auf ihre NLO-Aktivität untersucht werden. Die Massen wurden über eine *Satorius* Waage (0.01 mg sd) bestimmt. Das HRS-Setup entsprach dem von *Campo et al.* verwendeten Aufbau (siehe Kapitel 2.1.7).^[46] Die Messungen und die Auswertungen wurden dabei von *Nick Van Steerteghem* durchgeführt. Der große Vorteil dieses Messtandes war die Möglichkeit zur quantitativen Diskriminierung zwischen HRS-Signal und Multiphotonen-induzierter Fluoreszenz, da man ein Spektrum über den gesamten spektralen Bereich erhielt (siehe Kapitel 3.4.2). In der Vergangenheit führte die gemeinsame Überlagerung dieser beiden NLO-Effekte oft zu erhöhten β -Werten. Sie können sich durch ihre zeitlichen Charakteristika unterscheiden. Der beim SHG-Effekt populierte virtuelle Zustand hat eine vernachlässigbare kurze Lebensdauer, sodass die frequenzverdoppelte Strahlung annähernd monochromatisch ist. Der Fluoreszenzprozess hingegen hat eine endliche Lebensdauer und man erhält keinen spitzen Peak, sondern eine breite Bande unterschiedlicher Wellenlängen. Gepulste Femtosekunden-Laserspektroskopie zeigte, dass das Fluoreszenz-Signal noch einige sehr schnelle Komponenten enthält (schneller als eine Piko-sekunde), was durch die Detektion des gesamten spektralen Bereichs quantitativ erfasst werden konnte.^[166]

Für die HRS-Messung einer verdünnten Lösung erhält man ein Spektrum der Form Wellenlänge gegen Signal. Hier kann das Multiphotonen-Fluoreszenz Hintergrundsignal erkannt und korrigiert werden (gewöhnlich durch eine lineare Anpassung). Es ist wichtig zu erwähnen, dass Lösungsmittel wie Chloroform, Aceton und Methanol ein eigenes, breites HRS-Signal erzeugen, das bei der Integration des HRS-Peaks beachtet werden muss. Nimmt man als Näherung an, dass sich die Probenlösung im Vergleich zum reinen Lösungsmittel gleich verhält (in Bezug auf Brechung und Reflexion), dann ist das HRS-Signal $S^{(2\omega)}$ gegeben durch:^[46]

$$S_{\text{Lösung}}^{(2\omega)} \propto (N_{\text{Solvent}} \langle \beta_{\text{Solvent}}^2 \rangle + N_{\text{Solvat}} \langle \beta_{\text{Solvat}}^2 \rangle) (P^\omega)^2 \quad (3.03)$$

Mit N als Teilchendichte, P^ω als Leistung des einfallenden Laserstrahls und $\langle \beta^2 \rangle$ als Orientierungsdurchschnitt der quadratischen Form der β -Tensor-Komponenten, die durch HRS beobachtet werden können (siehe Kapitel 2.1.7). Wenn β_z (entlang der molekularen z-Achse) der einzige signifikante Beitrag zum β -Wert ist vereinfacht sich der Ausdruck:^[46]

$$\langle \beta^2 \rangle = \frac{6}{35} \beta_{zzz}^2 = (\beta_{zzz}^{\text{eff}})^2 \quad (3.04)$$

Daraus ergibt sich mit Gleichung 3.03:

$$\beta_{zzz}^{eff,Solvat} = \sqrt{\frac{N_{Solvant} S_{Solvant}^{(2\omega)} - S_{Solvat}^{(2\omega)}}{N_{Solvat} S_{Solvat}^{(2\omega)}}} \beta_{zzz}^{eff,Solvent} \quad (3.05)$$

Wenn es sich bei dem gemessenen Chromophor oder dem Lösungsmittel nicht um ein dipolares Molekül handelt, dass auf β_z reduziert werden kann, dann sollte eine weitere Umrechnung erfolgen in β_{HRS} .

$$\beta_{HRS} = \sqrt{\frac{6}{35}} \beta_{zzz}^{eff} \quad (3.06)$$

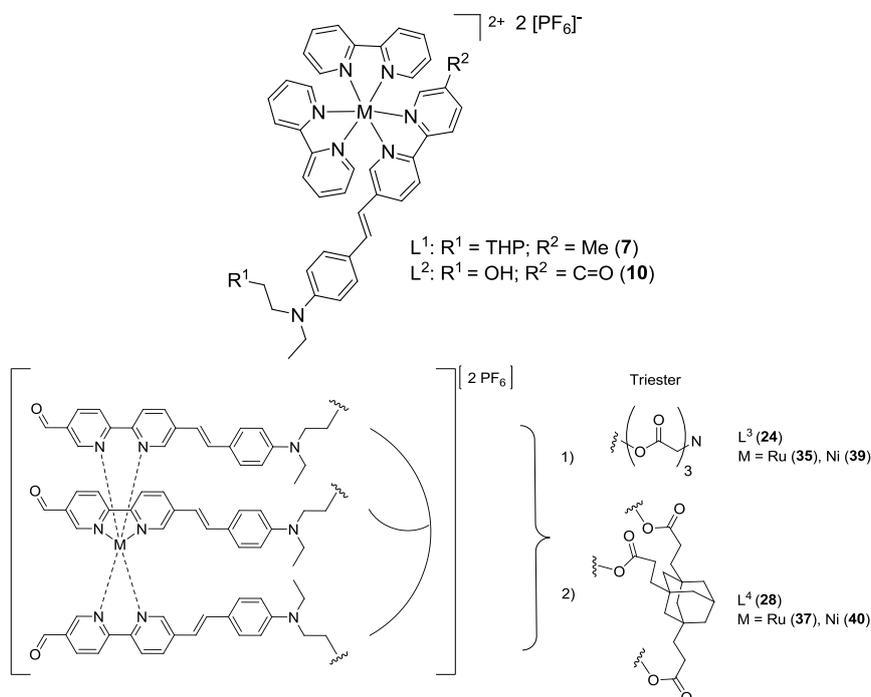
Wie eingangs erwähnt, handelt es sich bei der HRS-Messung um eine relative Technik mit der sich keine absoluten Werte bestimmen lassen. Es ist daher nötig eine Referenz zu verwenden. Im Allgemeinen existieren wenige absolute Referenz-Standards für NLO-Messungen, was die Vergleichbarkeit der Werte untereinander sehr schwierig macht.^[46] Die Werte für die Kalibration basieren dabei meistens auf Ergebnissen, die mittels EFISHG erzielt wurden. Für die Messung der Proben in Belgien wurden zwei Kalibration-Standards verwendet: a) mit β_z von *p*-Nitroanilin (PNA, $25.9 \cdot 10^{-30}$ esu, 1064 nm, X-Konvention) in Aceton als externer Standard^[53,167] und b) mit β_{zzz} von Chloroform ($0.446 \cdot 10^{-30}$ esu, 1064 nm) als indirekte Kalibration.^[46] Die Werte unterscheiden sich stark, aufgrund der unterschiedlichen Konventionen in Bezug auf den β_z -Tensor (vgl. Kapitel 2.1.7).^[53]

Der Vorteil bei der Kalibration gegen das pure Lösungsmittel ist, dass die Wellenlängenabhängigkeit der ersten Hyperpolarisierbarkeit hier nur eine sehr geringe Rolle spielt, da die HRS-Messungen für diese Moleküle sehr weit entfernt von den UV-Übergängen des Lösungsmittels durchgeführt werden.^[46] Das bedeutet, dass die so erzielten β -Werte untereinander vergleichbarer werden, ganz gleich, ob sie im selben Lösungsmittel oder bei derselben Wellenlänge gemessen wurden.

Alle Proben wurden bei einer Wellenlänge von 1064 nm in Dichlormethan oder Aceton gemessen (Konzentrationen $\approx 10^{-5}$ M). Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Dabei fällt zunächst auf, dass der β -Wert, der 2014 für Verbindung **24** bereits in Hamburg^[2] bestimmt wurde sehr stark von den Werten aus Belgien abweicht.

Aus dem β_{HRS} -Wert von Verbindung **24** wurde trotz der geringen Vergleichbarkeit die statische erste Hyperpolarisierbarkeit β_0 bestimmt, die mindestens um das zehnfache kleiner ist, als der ältere Wert. Anhand dieses Beispiels kann demonstriert werden, dass die neuen Messwerte nicht mit den älteren Messwerten verglichen werden können.^[53] Ferner muss davon ausgegangen werden, dass 2014 ein signifikanter Anteil von β der Multiphotonen-Fluoreszenz geschuldet war, da hier keine direkte Korrektur erfolgen konnte, und die Ergebnisse insgesamt zu größeren Werten abweichen.

Tabelle 8: Ergebnisse der HRS-Messungen aller Verbindungen bei einer Wellenlänge von 1064 nm (außer die Werte für Ligand **24** in Chloroform, diese stammen von einer Messung bei 1500 nm^[2] mit Dispersionsrot 1 als Standard). λ_{max} bezieht sich dabei auf das Absorptionsmaximum, bestimmt aus den UV/Vis-Messungen (vgl. Tabelle 4 und Tabelle 5).



Verbindung		λ_{max} [nm]	β_{HRS} [10^{-30} esu]	β_0^c [10^{-30} esu]
[Ru(bipy) ₂ (L ¹)] [PF ₆] ₂ 16	Aceton	458	288 ^{a)} 501 ^{b)}	--
[Ru(bipy) ₂ (L ²)] [PF ₆] ₂ 17	Aceton	461	205 ^{a)} 357 ^{b)}	-
[Ni(bipy) ₂ (L ¹)] [PF ₆] ₂ 19	Aceton	458	289 ^{a)} 503 ^{b)}	-
[Ni(bipy) ₂ (L ²)] [PF ₆] ₂ 20	Aceton	475	213 ^{a)} 371 ^{b)}	-
Ligand 24 (L ³)	DCM	418	126 ^{a)} 219 ^{b)}	(41)
Ligand 28 (L ⁴)	CHCl ₃ DCM	427 ^[2] 421	885 ^[2] -	549 ^[2]
[Ru(L ³)] [PF ₆] ₂ 35	Aceton	476	342 ^{a)} 595 ^{b)}	-
[Ru(L ⁴)] [PF ₆] ₂ 37	Aceton	471	345 ^{a)} 600 ^{b)}	-
[Ni(L ³)] [PF ₆] ₂ 39	Aceton	467	673 ^{a)} 1171 ^{b)}	-
[Ni(L ⁴)] [PF ₆] ₂ 40	Aceton	469	577 ^{a)} 1004 ^{b)}	-

a) Kalibration mit PNA in Aceton^[167] (Belgien)

b) Kalibration mit Chloroform^[46] (Belgien)

c) Berechnet mit $\beta_0 = \beta \left[1 - \left(\frac{2\lambda_{max}}{\lambda} \right)^2 \right] \left[1 - \left(\frac{\lambda_{max}}{\lambda} \right)^2 \right]$

Wie bereits in Kapitel 3.4.3 erwähnt, wird β_{zzz} nicht als einziger signifikanter Beitrag zur ersten Hyperpolarisierbarkeit betrachtet. Im Folgenden werden daher ausschließlich die $\beta_{HRS,1064}^a$ und β_{HRS}^b vergleichend diskutiert.

Bei der Betrachtung der Einzelstrang-basierten Komplexe weisen jene Komplexe mit dem Ligandensystem L¹ **16** und **17** wesentlich größere Werte auf als diejenigen mit dem Ligandensystem L² **19** und **20**. Für diese Komplexe scheint die Wahl des Metallzentrums (Ru(II) oder Ni(II)) von untergeordneter Wichtigkeit zu sein, wohl aber die zusätzliche Akzeptor-Funktion an der bipy-Einheit. Entgegen den Erwartungen scheint die Aldehydfunktion die ideale Polarisierung des Moleküls für die NLO-Aktivität zu schmälern. Im Vergleich zu **16** konnten *Labat et al.* 2006 für einen ähnlichen Komplex der Form [Ru(bipy)₂(L)][PF₆]₂ ebenfalls in der Arbeitsgruppe von *Koen Clays* β -Werte von $< 200 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ via HRS-Messung ermitteln (vgl. Kapitel 2.2.1, Verbindung **13**).^[89] Bei diesen Messungen wurde allerdings ein älterer Messstand verwendet.^[168]

Für die homoleptischen Ruthenium(II) und Nickel(II)-Komplexe **35**, **37**, **39** und **40** zeigte sich ein anderer Trend, hier waren die Werte für die Nickel(II)-Komplexe erheblich größer als für Ruthenium(II). Komplex **39** und **40** wiesen dabei β_{HRS} -Werte von $1171 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$ und $1104 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$ auf und dürften damit die höchsten NLO-Werte für solche überkappten Nickelkomplexe sein. Eine genaue Quantifizierung ist schwierig, aufgrund der eingeschränkten Vergleichbarkeit mit Literaturwerten, wie beispielsweise für ähnliche nicht-überkappte homoleptische Ruthenium(II)-Komplexe mit ca. $1000 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$ ^[169] und Nickel(II)-Komplexe mit ca. $150 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$ ^[83] (vgl. Kapitel 2.1.7). Eine Tendenz für so hohe NLO-Werte bei Nickel(II)-Komplexen ist aus der Literatur nicht bekannt.

Der β_{HRS} -Wert von Komplex **35** war ca. 2.7-mal größer im Vergleich zum freien Liganden **24**. Damit hatte das System **35** gesteigerte NLO-Eigenschaften im Vergleich zu anderen Multi-Chromophoren, wie den Calix[4]aren-Derivaten^[103,104] und dem Trichromophor von *Liao et al.*^[105] aus Kapitel 2.2.2. Für den Einzelstrangbaustein **10** und den Trichromophor **24** ließ sich eine relative Senkung der NLO-Werte im überkappten Liganden von ungefähr 20 %, ^[6] im Vergleich zum Einzelstrang, beobachten. Da hier aus theoretischen Betrachtungen bereits kooperative Effekte zwischen den D- π -A-Systemen im freien Liganden vorausgesagt wurden,^[6] stimmten diese Beobachtungen gut mit anderen Literaturwerten überein.^[8,103-105] Komplex **35** hatte außerdem einen NLO-Wert, der ungefähr 40 % höher war als für den Vergleichskomplex **17** und nur 16 % höher war als für den Vergleichskomplex **16**. Diese Beobachtung legte die Vermutung nahe, dass auch bei den vorliegenden Systemen eine relative Abschwächung der Einzelkomponenten im Trichromophor durch die elektrostatische Interaktion der D- π -A-Systeme erfolgte und gleichzeitig eine signifikante Erhöhung der NLO Eigenschaften durch den Einbau des Metallzentrums erfolgte.

Die Quantifizierung der Einzeleffekte für die hier vorgestellten Verbindungen ist schwierig. Die Komplexe verfügen über verschiedene Bausteine, die wahrscheinlich alle einen größeren bzw. kleineren Einfluss auf die erste Hyperpolarisierbarkeit haben und sich gegenseitig beeinflussen, wie der D- π -

A-Charakter des Liganden, die intermolekularen Wechselwirkungen und der MLCT Beitrag des Komplexbausteins.

4. Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Analysemethoden und Geräte

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Messungen fanden auf einem *Bruker Fourier* 300 MHz Spektrometer, einem *Varian Gemini* 200 MHz Spektrometer (für die VT-Messungen) und einem *Bruker AVANCE I* 400 MHz Spektrometer statt. Dabei wurden die Isotope ^1H und ^{13}C untersucht und auch zusätzliche 2D-Spektren gemessen (H, H-COSY, C, H-HSQC und C, H-HMBC), wenn möglich. Als interner Standard dienten die Signale des jeweiligen Lösungsmittels. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm und gegen TMS ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Die NMR-Daten wurden mit dem Programm *MestReNova* 7.11.9649 2012 von Mestrelab Research S.L. ausgewertet und bearbeitet. Die Nummerierung der Atome der Koordinationsverbindungen erfolgte aus Gründen der Übersichtlichkeit angelehnt an die Nummerierung des freien Liganden und nicht nach IUPAC-Nomenklatur.

Massenspektrometrie (MS)

Die EI-(Elektronenstoß Ionisation) Massenspektren wurden auf einem *Thermo ISQ LT* EI gemessen. Die ESI-(Elektrospray Ionisation) Spektren wurden auf einem *Agilent 6224* ESI-TOF und die MALDI-(Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation) Spektren auf einem *Bruker UltrafleXtreme* gemessen. Alle Proben wurden zuvor mit einer Konzentration von etwa 1 mg/mL in Lösung vorbereitet. Charakteristische Signale wurden mit ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) als dimensionslose Zahlen angegeben. Die ESI Spektren wurden mit *MestReNova* 7.11.9649 2012 von Mestrelab Research S.L. ausgewertet und bearbeitet. Die MALDI Spektren wurden mit *flexAnalysis* 3.3 von Bruker Daltonik GmbH ausgewertet und bearbeitet.

Elementaranalyse

Der wissenschaftliche Service „zentrale Elementaranalytik“ führte die Messungen auf einem *fa.elementar vario ELIII* oder einem *Hakotech EuroEA Elemental Analyzer* (für CHNSO) durch.

Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden als KBr-Pressling mit einem *Bruker Vertex 70* aufgenommen und mit einer *Opus*-Software gespeichert. Die Auswertung der Banden erfolgte mithilfe einschlägiger Literatur.^[132,170] Bandenintensität: s (stark, *strong*), m (mittelstark, *medium*), w (schwach, *weak*). Valenzschwingung = ν , Deformationsschwingung = δ .

UV/Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem *Varian Cary 5E* und auf einem *Varian Cary 5000* mit Küvetten der Schichtdicke 1 cm in Lösung.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Messungen wurden auf einem *Fluorolog*[®]-3 Spectrofluorometer von Horiba Jobin Yvon durchgeführt und mit einer *OriginPro* Software gespeichert und bearbeitet.

Dünnschichtchromatographie

DC-Folie Kieselgel 60, WF254S (Merck).

DC-Folie Aluminiumoxid 60, WF254S (Merck).

Ionenaustauschchromatographie

Die Ionenaustauschchromatographie wurde mit *SP Sephadex*[®] C-25 von *GE Healthcare* als starkem Kationentauscher durchgeführt.

Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit durch HRS

Einige Werte, die in dieser Arbeit besprochen werden, wurden aus Vorgängerarbeiten mit dem Laserzustand des AK *Hecks* in Hamburg bestimmt, der einen Nd:YAG-Laser verwendet.^[44] Die Messungen zu den vorgestellten Komplexen und Liganden erfolgte aber ausschließlich an der KU Leuven im Arbeitskreis von *Koen Clays*. Bei dem Messstand^[46] dort handelt es sich um einen hoch sensitiven Aufbau für HRS-Messungen zur parallelen Detektion von Lösungsmittelsignalen und Multi-Photonen-Fluoreszenz über den spektralen Bereich (siehe Kapitel 3.1.6).

Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT)

Die DFT-Berechnungen wurden auf dem Linux-Cluster *Hummel* (HPC-Cluster 2015) am regionalen Rechenzentrum mit maximal 8 Rechenknoten und einer maximalen Rechenzeit von 7 Tagen pro Job durchgeführt. Für die Rechnungen wurde das Programm *Gaussian 09* verwendet.^[156] Die Moleküle wurden zunächst in *Avogadro 1.1.1* erstellt und per Kraftfeldoptimierung (UFF) voroptimiert. Anschließend wurde mit dieser Software ein *Input-File* für *Gaussian 09* generiert.

4.2 Spezielle Arbeitstechniken und Lösungsmittel

Spezielle Arbeitstechniken

Reaktionen und Messungen, die dies erforderten, wurden mithilfe gängiger Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden hierzu mehrfach im Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff als Inertgas gespült. Stickstoff diente, darüber hinaus, mit einem Überdruck von ca. 100 mbar, als Schutzgas für die Reaktionen und die Lagerung der empfindlichen Chemikalien. Die abs. Lösungsmittel wurden durch Einwegspritzen oder Metallkanülen zu den Reaktionslösungen getropft. Alle benötigten Chemikalien wurden über den Chemikalienhandel bezogen oder nach angegebener Vorschrift synthetisiert.

Lösungsmittel

Durch Destillation wurden die verwendeten Lösungsmittel unter Schutzgasatmosphäre getrocknet. Halogenfreie Lösungsmittel wie THF, Diethylether und *n*-Hexan wurden über einer Natrium-Kalium-Legierung mit Benzophenon als Indikator getrocknet. Toluol und Triethylamin wurden über Kalium mit Benzophenon als Indikator getrocknet. Aceton und Benzol wurden über einem Molsieb (4 Å) getrocknet und gelagert. DMSO, DMF und Ethanol wurden in ausreichender Reinheit kommerziell erworben und über Molsieb gelagert. Dichlormethan und Acetonitril wurden über Calciumhydrid getrocknet. TMSCl und Diisopropylamin wurden vor der Verwendung unter Inertgas destilliert. Alle abs. Lösungsmittel wurden anschließend in Schlenkcolben in den Größenordnungen 0.25– max. 2.00 L unter Stickstoff gelagert.

4.3 Präparativer Teil

4.3.1 Ausgangsverbindungen

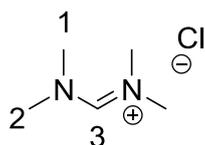
Darstellung von *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidium-chlorid

Die Darstellung erfolgte angelehnt an eine literaturbekannte Vorschrift:^[171]

N,N-Dimethylformamid (20.0 mL, 261 mmol), Trimethylchlorsilan (30.2 mL, 237 mmol) und (Dimethylamino)trimethylsilan (38.0 mL, 237 mmol) wurden in trockenem Acetonitril (20 mL) unter Schutzgas bei Raumtemperatur 3 Tage gerührt. Nach ungefähr 45 min trübte sich die Lösung und es bildete sich eine Suspension, die anschließend filtriert wurde und deren kristalliner Filterkuchen dreimal mit jeweils 50 mL trockenem Diethylether gewaschen wurde. Der Feststoff wurde anschließend im Vakuum getrocknet.

Molekulargewicht: 136.62 g/mol (C₅H₁₃ClN₂).

Ausbeute: 26.0 g (80 %).



NMR: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 9.32 (s, 1 H, H-3), 3.43 (s, 6 H, CH₃), 3.36 (s, 6 H, CH₃).

Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

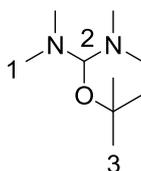
Darstellung von *Brederecks Reagenz* (*tert*-Butoxybis(dimethylamino)methan)

Die Darstellung erfolgte angelehnt an eine literaturbekannte Vorschrift:^[172]

N,N,N',N'-Tetramethylformamidium-chlorid (26.0 g, 190 mmol) wurde mit Kalium-*tert*-butanolat (30.1 g, 267 mmol) in einem Schlenkkolben vorgelegt und anschließend mit trockenem Diethylether suspendiert. Die Suspension wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend fraktioniert destilliert. Als erste Fraktion wurde zunächst Diethylether erhalten und im Vakuum das Produkt destilliert (60 °C, 15 mbar).

Molekulargewicht: 174.28 g/mol.

Ausbeute: 26.5 g (80 %).



NMR: ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 4.05 (s, 1 H, H-2), 2.32 (s, 12 H, H-1), 1.16 (s, 6 H, H-3).

Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

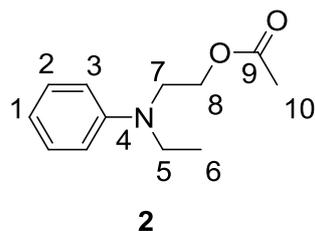
Darstellung von *N*-(2-Acetoxyethyl)-*N*-ethylanilin

Die Acetylierung erfolgte nach einer literaturbekannte Vorschrift:^[86]

In einem Schlenk-Kolben wurden *N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)anilin (10.0 g, 60.6 mmol), Triethylamin (9.2 mL, 90.8 mmol) und wasserfreies Tetrahydrofuran (200 mL) vorgelegt und auf 10 °C temperiert. Zu der Reaktionslösung wurde langsam Acetylchlorid (5.2 mL, 66.6 mmol) getropft und anschließend bei Raumtemperatur 15 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser (40 mL) hydrolysiert und eine weitere Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als gelbes Öl isoliert.

Molekulargewicht: 207.27 g/mol (C₁₂H₁₇NO₂).

Ausbeute: 11.9 g (95 %).



NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.27–7.21 (m, $^3J = 7.2$ Hz, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H, H-2), 6.73 (m-d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, H-3), 6.69 (t, $^3J_{1,2} = 7.2$ Hz, 1 H, H-1), 4.23 (t, $^3J_{8,7} = 6.5$ Hz, 2 H, H-8), 3.59 (t, $^3J_{7,8} = 6.5$ Hz, 2 H, H-7), 3.41 (q, $^3J_{5,6} = 7.2$ Hz, 2 H, H-5), 2.06 (s, 3 H, H-10), 1.18 (t, $^3J_{6,5} = 7.0$ Hz, 3 H, H-6).

Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

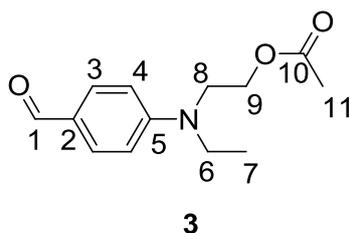
Darstellung von 4- $\{[N-(2\text{-Acetoxyethyl})\text{-}N\text{-ethyl}]\text{amino}\}$ benzaldehyd

Die *Vilsmeier-Haack*-Reaktion erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.^[86]

Wasserfreies *N,N*-Dimethylformamid (12 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Zu der Lösung wurde dann Phosphorylchlorid (6.2 mL, 68.0 mmol) getropft und die hellgelbe Lösung bei Raumtemperatur noch eine Stunde gerührt. *N*-(2-Acetoxyethyl)-*N*-ethylanilin (12.8 g, 61.8 mmol) wurde langsam über einen Tropftrichter zugegeben und bei 70 °C für 6 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und mit 350 mL Diethylether und tropfenweise mit Natriumacetat-Lösung (20 g in 75 mL H_2O) versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch weitere 12 Stunden gerührt. Die organische Phase wurde mit Wasser und einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen bzw. neutralisiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten.

Molekulargewicht: 235.28 g/mol ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$).

Ausbeute: 11.3 g (79 %).



NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 9.70 (s, 1 H, H-1), 7.72–7.69 (m, 2 H, H-3), 6.73 (m~d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, H-4), 4.24 (t, $^3J_{8,9} = 6.3$ Hz, 2 H, H-9), 3.63 (t, $^3J_{8,9} = 6.3$ Hz, 2 H, H-8), 3.47 (q, $^3J_{6,7} = 7.0$ Hz, 2 H, H-6), 2.02 (s, 1 H, H-11), 1.20 (t, $^3J_{7,6} = 7.0$ Hz, 3 H, H-7).

Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

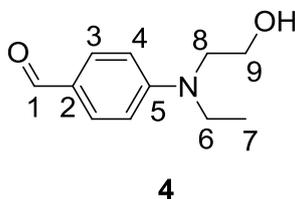
Darstellung von 4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]benzaldehyd

Die Synthese erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.^[86]

Eine Mischung aus Natriumcarbonat (5.09 g, 48.0 mmol) und 4-[[*N*-(2-Acetoxyethyl)-*N*-ethyl]amino]benzaldehyd (11.3 g, 48.0 mmol) in einem Wasser/Methanol-Gemisch (50:150 mL) wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand in Dichlormethan suspendiert. Die Suspension wurde über Kieselgel filtriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als blaugelbes Öl isoliert.

Molekulargewicht: 193.24 g/mol ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$).

Ausbeute: 7.90 g (85 %).



NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 9.67 (s, 1 H, H-1), 7.77–7.60 (m~d, $^3J_{3,4} = 9.0$ Hz, 2 H, H-3), 6.73 (m~d, $^3J_{4,3} = 9.0$ Hz, 2 H, H-4), 3.85 (t, $^3J_{8,9} = 6.0$ Hz, 2 H, H-9), 3.57 (t, $^3J_{8,9} = 6.0$ Hz, 2 H, H-8), 3.52 (q, $^3J_{6,7} = 7.0$ Hz, 2 H, H-6), 1.21 (t, $^3J_{7,6} = 7.0$ Hz, 3 H, H-7).

Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

Darstellung von 4-{N-Ethyl-N-[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}-benzaldehyd

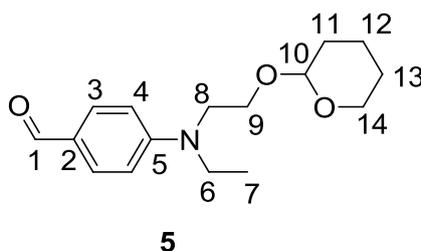
Die Synthese erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.^[86]

4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]benzaldehyd (6.64 g, 34.4 mmol) wurde in 50 mL Dichlormethan gelöst und mit PPTS (1.70 g, 6.88 mmol) und 3,4-Dihydropyran (6.73 mL, 80.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und dann mit ca. 30 mL Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Eluent: PE/EE 3:1) und als hellgelbes Öl isoliert.

Molekulargewicht: 277.36 g/mol (C₁₆H₂₃NO₃).

Ausbeute: 9.84 g (85 %).

R_f-Wert: 0.81 (Kieselgel 60, UV, PE/EE 3:1).



NMR: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 9.71 (s, 1 H, H-1), 7.70 (m~d, ³J_{3,4} = 9.0 Hz, 2 H, H-3), 6.74 (m~d, ³J_{4,3} = 9.0 Hz, 2 H, H-4), 4.58 (m, 1 H, H-10), 3.95–3.88 (m, 1 H, H-9), 3.82–3.77 (m, 1 H, H-14), 3.66–3.57 (m, 3 H, H-8, H-9), 3.54–3.45 (m, 3 H, H-6, H-14), 1.82–1.67 (m, 2 H, H-11, H-12), 1.59–1.48 (m, 4 H, H-11, H-12, H-12), 1.21 (t, ³J_{7,6} = 7.0 Hz, 3 H, H-7).

Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

Darstellung von (E)-N-Ethyl-{4-[2-(5'-methyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-N-[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]amin

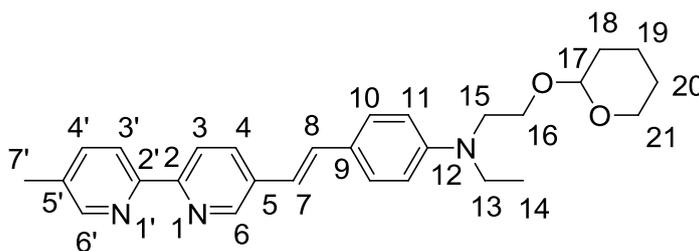
Die Synthese erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.^[6,86]

Wasserfreies THF (50 mL) wurde mit Diisopropylamin (1.9 mL, 13.4 mmol) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Eine Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.6 M, 8.4 mL, 13.4 mmol) wurde mittels Spritze langsam zugegeben und 30 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde 5,5'-Dimethyl-[2,2']bipyridin (2.47 g, 13.4 mmol) portionsweise im Gegenstrom

zugegeben und die dunkelbraune Suspension weitere 1.5 Stunden gerührt. Über einen Tropftrichter wurde 4-*N*-Ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}-benzaldehyd (3.53 g, 13.4 mmol) gelöst in 10 mL Tetrahydrofuran bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zugegeben, wobei sich die Lösung gelb färbte. Das Reaktionsgemisch wurde noch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die rötliche Lösung wurde dann hydrolysiert (60 mL Wasser) und es bildete sich eine gelbe Suspension. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der wässrige Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das gelbe Öl wurde in Toluol (200 mL) aufgenommen und mit PPTS (330 mg, 1.31 mmol) für 3 Stunden am Wasserabscheider gekocht, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Toluol wurde schließlich unter vermindertem Druck entfernt und ein dunkelrotes Öl als Rohprodukt erhalten. Das Rohprodukt wurde im Ölpumpenvakuum für 8 Stunden getrocknet und anschließend in eine Extraktionshülse überführt und für drei Tage mit *n*-Hexan in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Molekulargewicht: 443.58 g/mol ($\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2$).

Ausbeute: 2.69 g (45 %).



7

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 8.72 (m~d, $^4J_{6,4} = 1.9$ Hz, 1 H, H-6), 8.53 (m, 1 H, H-6'), 8.35 (m~d, $^3J_{3,4} = 8.5$ Hz, 1 H, H-3), 8.31 (m~d, $^3J_{3,4} = 8.3$ Hz, 1 H, H-3'), 7.93 (m~dd, $^3J_{4,3} = 8.4$ Hz, $^4J_{4,6} = 2.2$ Hz, 1 H, H-4), 7.64 (m~dd, $^3J_{4',3'} = 8.2$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.7$ Hz, 1 H, H-4'), 7.42 (m~d, $^3J_{10,11} = 8.8$ Hz, 2 H, H-10), 7.15 (AB-System, $^3J_{AB} = 16.1$ Hz, 1 H, H-8), 6.89 (AB-System, $^3J_{AB} = 16.1$ Hz, 1 H, H-7), 6.72 (m~d, $^3J_{11,10} = 8.7$ Hz, 2 H, H-11), 4.62–4.60 (m, 1 H, H-17), 3.94–3.81 (m, 2 H, H-21, H-16), 3.65–3.43 (m, 6 H, H-15, H-16, H-13, H-21), 2.40 (s, 3 H, H-7'), 1.88–1.68 (m, 2 H, H-19, H-18), 1.64–1.49 (m, 4 H, H-18, H-19, H-20), 1.20 (t, $^3J_{14,13} = 7.0$ Hz, 3 H, H-14).

Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

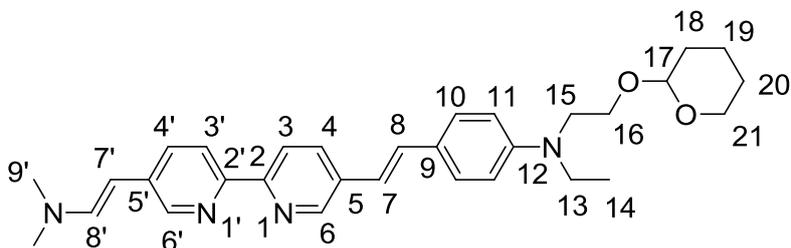
Darstellung von (*E,E*)-[4-(2-{5'-[2-(*N,N*-Dimethylamino)vinyl]-[2,2']bipyridinyl-5-yl}vinyl)phenyl]-*N*-ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amin

Die Synthese erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.^[6]

(*E*)-*N*-Ethyl-{4-[2-(5'-methyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)-ethyl]amin (**7**) (5.10 g, 11.5 mmol) wurde in einem Schlenkkolben mit Stickstoff konditioniert und anschließend in 25 mL DMF suspendiert. Die Suspension wurde auf 150 °C erhitzt, wobei sich eine rote Lösung bildete. Über einen Tropftrichter wurde *Brederecks* Reagenz (18 mL, 86.23 mmol) in 4 Portionen über 5 Tage bei 150 °C zu getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt und mit 100 mL Wasser hydrolysiert. Die wässrige Lösung wurde 4-mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert und eingengt. Unter starkem Rühren wurden 250 mL *n*-Hexan hinzugefügt, wodurch ein gelber Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Molekulargewicht: 498.66 g/mol (C₃₁H₂₈N₄O₂).

Ausbeute: 3.80 g (66 %).



8

NMR: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.64 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.1 Hz, 1 H, H-6), 8.40 (m~d, ⁴J_{6',4'} = 2.1 Hz, 1 H, H-6'), 8.28 (m~d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 1 H, H-3), 8.19 (m~d, ³J_{3',4'} = 8.4 Hz, 1 H, H-3'), 7.88 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.5 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.1 Hz, 1 H, H-4), 7.56 (m~dd, ³J_{4',3'} = 8.5 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.1 Hz, 1 H, H-4'), 7.40 (m~d, ³J_{10,11} = 8.9 Hz, 2 H, H-10), 7.12 (AB-System, A-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, H-8), 6.90 (AB-System, A-Teil, J_{AB} = 13.8 Hz, 1 H, H-8'), 6.89 (AB-System, B-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, H-7), 6.72 (m~d, ³J_{11,10} = 8.9 Hz, 2 H, H-11), 5.11 (AB-System, B-Teil, J_{AB} = 13.8 Hz, 1 H, H-7'), 4.60–4.58 (m, 1 H, H-17), 3.90–3.77 (m, 2 H, H-16, H-21), 3.62–3.43 (m, 6 H, H-15, H-16, H-13, H-21), 2.86 (s, 6 H, H-9'), 1.86–1.63 (m, 2 H, H-19, H-18), 1.64–1.46 (m, 4 H, H-18, H-19, H-20), 1.19 (t, ³J_{14,13} = 7.0 Hz, 3 H, H-14).

Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

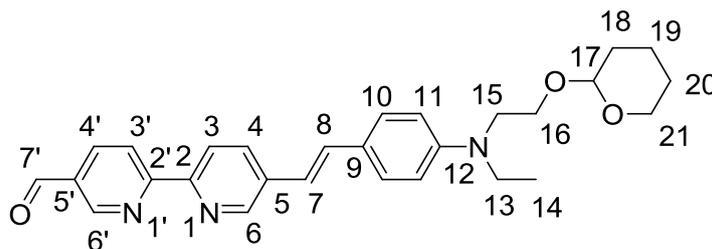
Darstellung von (E)-5'-[2-(4-{N-Ethyl-N-[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]-amino}phenyl)vinyl]-[2,2']bipyridinyl-5-carbaldehyd

Die Synthese erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.^[6]

(E,E)-[4-(2-{5'-[2-(N,N-Dimethylamino)vinyl]-[2,2']bipyridinyl-5-yl}vinyl)phenyl]-N-ethyl-N-[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]amin (3.80 g, 7.62 mmol) wurde in einem Gemisch aus Wasser (120 mL) und THF (150 mL) gelöst. Die neongelbe Lösung wurde mit Natriumperodat (6.52 g, 30.5 mmol) versetzt und 2 Tage gerührt. Es bildete sich eine rote Suspension, die filtriert wurde. Der Filterkuchen wurde 3-mal mit je 20 mL extrahiert und das rote Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der wässrige Rückstand wurde anschließend 3-mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abschließend unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als roter Feststoff isoliert.

Molekulargewicht: 457.56 g/mol (C₂₈H₃₁N₃O₃).

Ausbeute: 3.10 g (89 %).



9

NMR: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 10.15 (s, 1 H, H-7'), 9.11 (m~dd, ⁴J_{6',4'} = 2.0 Hz, ⁴J_{6',7'} = 0.7 Hz, 1 H, H-6'), 8.76 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.1 Hz, 1 H, H-6), 8.61 (m~d, ³J_{3',4'} = 8.4 Hz, 1 H, H-3'), 8.47 (m~d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 1 H, H-3), 8.27 (m~dd, ³J_{4',3'} = 8.3 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.2 Hz, 1 H, H-4'), 7.96 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.3 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.2 Hz, 1 H, H-4), 7.45 (m~d, ³J_{10,11} = 8.8 Hz, 2 H, H-10), 7.20 (AB-System, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, H-8), 6.92 (AB-System, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, H-7), 6.73 (m~d, ³J_{11,10} = 8.8 Hz, 2 H, H-11), 4.60 (m, 1 H, H-17), 3.95–3.72 (m, 2 H, H-16, H-21), 3.67–3.45 (m, 6 H, H-15, H-16, H-12, H-21), 1.87–1.66 (m, 2 H, H-18, H-19), 1.60–1.49 (m, 4 H, H-18, H-19, H-20) 1.21 (t, ³J_{14,13} = 7.0 Hz, 3 H, H-14).

Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

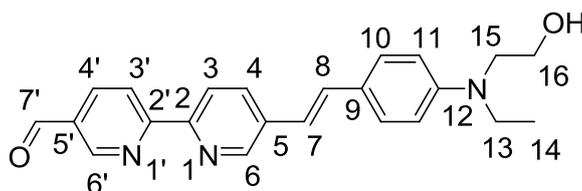
Darstellung von (E)-5'-(2-{4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-vinyl)-[2,2']bipyridinyl-5-carbaldehyd

Die Synthese erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.^[6]

Verbindung **9** (3.10 g, 6.77 mmol) wurde in 150 mL Tetrahydrofuran gelöst und langsam 150 mL 10 %ige Salzsäure hinzugegeben. Die Lösung färbte sich dunkelrot und wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Am Rotationsverdampfer wurde Tetrahydrofuran entfernt und die verbliebene wässrige Lösung dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als roter Feststoff isoliert.

Molekulargewicht: 373.45 g/mol (C₂₃H₂₃N₃O₃).

Ausbeute: 2.21 g (87 %).



10

NMR: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 10.13 (s, 1 H, H-7'), 9.08 (m~dd, ⁴J_{6',4'} = 2.1 Hz, ⁴J_{6',7'} = 0.7 Hz, 1 H, H-6'), 8.76 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.1 Hz, 1 H, H-6), 8.61 (m~d, ³J_{3',4'} = 8.4 Hz, 1 H, H-3'), 8.48 (m~d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 1 H, H-3), 8.25 (m~dd, ³J_{4',3'} = 8.3 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.2 Hz, 1 H, H-4'), 7.96 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.3 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.2 Hz, 1 H, H-4), 7.44 (m~d, ³J_{10,11} = 8.7 Hz, 2 H, H-10), 7.23 (AB-System, J_{AB} = 16.4 Hz, 1 H, H-8), 6.93 (AB-System, J_{AB} = 16.4 Hz, 1 H, H-7), 6.76 (m~d, ³J_{11,10} = 8.9 Hz, 2 H, H-11), 3.81–3.77 (m, 2 H, H-16), 3.52–3.43 (m, 4 H, H-13, H-15), 1.78–1.70, 1.18 (t, ³J_{14,13} = 7.0 Hz, 3 H, H-14).

Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

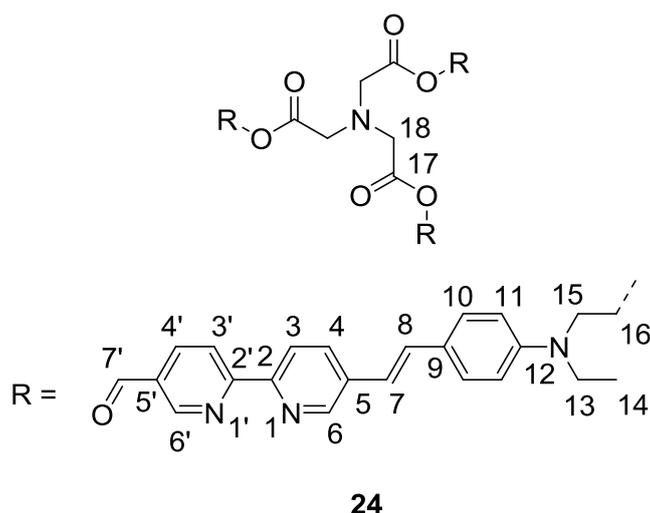
Darstellung von (E)-Tris-[2-(N-ethyl-N-{4-[2-(5'-formyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-amino)ethyl]-2,2',2''-nitrilotriessigsäureester

Die Synthese erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.^[6]

(E)-5'-(2-{4-[N-Ethyl-N-(2-(hydroxyethyl)amino)phenyl]vinyl}-[2,2']-bipyridinyl-5-carbaldehyd (256 mg, 0.686 mmol) wurde in 30 mL absolutem Dichlormethan suspendiert. Nitrilotriessigsäure (43 mg, 0.22 mmol), HBTU (263 mg, 0.70 mmol) und Dimethyl-4-aminopyridin (8 mg, 0.07 mmol) wurden hinzugefügt. Nach der Zugabe von 70 μ L abs. Triethylamin wurde die Reaktionslösung 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der zurückgebliebene Feststoff mit siedendem Acetonitril auf einer Extraktionsfritte gewaschen. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff isoliert.

Molekulargewicht: 1257.44 g/mol (C₇₅H₇₂N₁₀O₉).

Ausbeute: 153 mg (57 %).



NMR: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 10.14 (s, 1 H, H-7'), 9.09 (m~dd, ⁴J_{6',4} = 2.2 Hz, ⁴J_{6',7'} = 0.8 Hz, 1 H, H-6'), 8.74 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.2 Hz, 1 H, H-6), 8.61 (m~d, ³J_{3',4'} = 8.2 Hz, 1 H, H-3'), 8.47 (m~d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 1 H, H-3), 8.25 (m~dd, ³J_{4',3'} = 8.3 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.2 Hz, 1 H, H-4'), 7.93 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.3 Hz, 1 H, H-4), 7.44 (m~d, ³J_{10,11} = 8.7 Hz, 2 H, H-10), 7.20 (AB-System, J_{AB} = 16.4 Hz, 1 H, H-8), 6.92 (AB-System, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, H-7), 6.74 (m~d, ³J_{11,10} = 8.8 Hz, 2 H, H-11), 4.29 (t, ³J_{16,15} = 6.1 Hz, 2 H, H-16), 3.63–3.58 (m, 4 H, H-15, H-18), 3.43 (q, ³J_{13,14} = 7.0 Hz, 2 H, H-13), 1.18 (t, ³J_{14,13} = 7.0 Hz, 3 H, H-14).

Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

HR-MS: MALDI (DHB): m/z (%) = 1257.60 ([M+H]⁺), 1259.31 ([M+3 H]⁺), berechnet: 1257.556 ([M+H]⁺), 1256.548 (M).

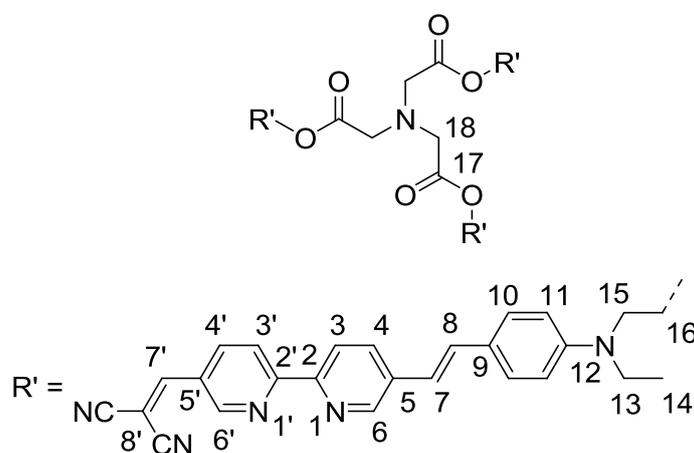
Darstellung von (E)-Tris-{2-[N-(4-{2-[5'-(2,2-dicyanovinyl)-[2,2']bipyridin-5-yl]vinyl}phenyl)-N-ethylamino]ethyl}-2,2',2''-nitrilotriessigsäureester

Die Synthese erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.^[6]

Verbindung **24** (54 mg, 0.04 mmol) wurde in 20 mL Dichlormethan mit Malonsäuredinitril (10 mg, 0.15 mmol) und Pyridin (107 μ L, 1.07 mmol) 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde auf die Hälfte eingengt und die Lösung mit 6 mL Diethylether versetzt. Es wurden 15 mL Petrolether hinzugefügt, filtriert und der Filterkuchen im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Molekulargewicht: 1401.57 g/mol (C₈₄H₇₂N₁₆O₆).

Ausbeute: 48 mg (79 %).



32

NMR: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.86 (m~d, ⁴J_{6',4'} = 2.2 Hz, 1 H, H-6'), 8.67 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.2 Hz, 1 H, H-6), 8.56 (m~d, ³J_{3',4'} = 8.8 Hz, 1 H, H-3'), 8.47 (m~dd, ³J_{4',3'} = 8.8 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.3 Hz, 1 H, H-4'), 8.39 (m~d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 1 H, H-3), 7.84 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.2 Hz, 1 H, H-4), 7.77 (m~s, 1 H, H-7'), 7.38 (m~d, ³J_{10,11} = 8.8 Hz, 2 H, H-10), 7.11 (AB-System, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, H-8), 6.82 (AB-System, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, H-7), 6.71 (m~d, ³J_{11,10} = 8.9 Hz, 2 H, H-11), 4.26 (t, ³J_{16,15} = 6.2 Hz, 2 H, H-16), 3.62–3.54 (m, 4 H, H-15, H-18), 3.45–3.38 (m, 2 H, H-13), 1.18 (t, ³J_{14,13} = 7.1 Hz, 3 H, H-14).

Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

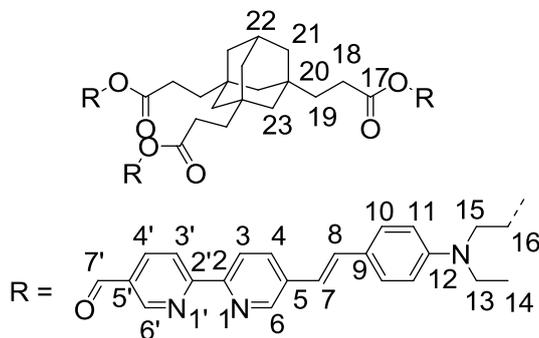
4.3.2 Beschreibung der Einzelversuche

1,3,5-Tris-([2-((E)-(2-(N-ethyl-N-(4-[2-(5'-formyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl)-amino)ethyl)-2-carboxy]ethyl)-adamantan (29)

Es wurden 1,3,5-Tris(2-carboxyethyl)-adamantan (190 mg, 0.54 mmol) mit (E)-5'-2-(4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl)-vinyl-[2,2']bipyridinyl-5-carbaldehyd (503 mg, 1.35 mmol), Dimethyl-4-aminopyridin (20 mg, 0.16 mmol) und HBTU (617 mg, 1.62 mmol) unter Inertgas in 100 mL trockenem Dichlormethan suspendiert. Anschließend wurden noch 90 µL (1.24 mmol) trockenes Triethylamin zugefügt und 24 Stunden am Rückfluss erhitzt. Dabei bildete sich eine rote Lösung. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel via Kälte destillation entfernt. Der orange-rote Rückstand wurde auf einer Extraktionsfritte 24 Stunden mit Acetonitril gewaschen und schließlich mit Dichlormethan extrahiert. Nach der Trocknung im Vakuum konnte das Produkt als orangefarbener Feststoff isoliert werden.

Molekulargewicht: 1418.72 g/mol (C₈₈H₉₁N₉O₉).

Ausbeute: 230 mg (30 %).



29

NMR: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 10.12 (m~s, 1 H, H-7'), 9.07–9.06 (m~dd, 1 H, ⁴J_{6',4'} = 1.32 Hz, ⁴J_{6',7'} = 0.6 Hz, H-6'), 8.74 (m~d, 1 H, ⁴J_{6,4} = 1.98 Hz, H-6), 8.61–8.58 (m~d, 1 H, ³J_{3',4'} = 8.18 Hz, H-3'), 8.48–8.45 (m~d, 1 H, ³J_{3,4} = 8.27 Hz, H-3), 8.24–8.21 (m.dd, 1 H, ³J_{4',3'} = 8.18 Hz, ⁴J_{3',7'} = 2.21 Hz, H-4'), 8.96–7.93 (m~dd, 1 H, ³J_{4,3} = 8.30 Hz, ⁴J_{4,7} = 2.09 Hz, H-4), 7.44–7.41 (m~d, 2 H, ³J_{10,11} = 8.67 Hz, H-10), 7.23 (d, AB System, 1 H, J_{AB} = 16.4 Hz, H-8), 6.94 (d, AB-System, 1 H, J_{AB} = 16.3 Hz, H-7), 6.75–6.72 (m~d, 1 H, ³J_{11,10} = 8.61 Hz, H-11), 4.24–4.20 (m~t, 2 H, ³J_{16,15} = 6.21 Hz, H-16), 3.59–3.55 (m~t, 2 H, ³J_{15,16} = 6.21 Hz, H-15), 3.44–3.39 (m~q, 2 H, ³J_{13,14} = 6.65 Hz, H-13), 2.22–2.17 (m~dd, 2 H, H-18), 2.05 (m~s, 0.3 H, H-22),

1.39–1.34 (m~dd, 2 H, H-19), 1.25 (m~s, 2 H, H-21), 1.20–1.16 (m~t, 3 H, $^3J_{14,13} = 6.94$ Hz, H-14), 1.08–0.94 (m~dd, 2 H, H-23).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 190.55 (CH, 7'-C), 174.03 (17-C), 160.44 (2'-C), 152.34 (2-C), 151.55 (CH, 6'-C), 148.10 (12-C), 147.81 (CH, 6-C), 146.90 (5-C), 136.61 (CH, 4'-CH), 132.55 (5'-C), 132.17 (CH, 4-C), 130.82 (CH, 8-C), 128.20 (9-C), 127.74 (CH, 10-C), 121.56 (CH, 3-C), 120.71 (CH, 3'-C), 119.26 (CH, 7-C), 111.86 (CH, 11-C), 59.96 (CH_2 , 16-C), 49.51 (CH_2 , 15-C), 45.99 (CH_2 , 23-C), 44.18 (CH_2 , 13-C), 39.30 (CH_2 , 21-C), 36.72 (CH_2 , 19-C), 33.11 (CH, 22-C), 29.17 (CH_2 , 18-C), 27.20 (CH, 22-C), 12.01 (CH_3 , 14-C). Im Spektrum tauchen zwei Signale bei 124.44 (CH) und 121.87 (C) auf, die nicht genau zugeordnet werden konnten.

HR-MS: MALDI (DHB): m/z (%) = 1418.69 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 1420.69 ($[\text{M}+3 \text{H}]^+$), berechnet: 1418.701 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 1417.9640 (M).

CHN:	[%]: für $\text{C}_{88}\text{H}_{91}\text{N}_9\text{O}_9$	berechnet	C 74.50, H 6.47, N 8.89
	(+ 1 eq DCM)	berechnet	C 72.81, H 6.38, N 8.59
		gefunden	C 72.63, H 6.63, N 8.88

IR: (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3435 (s, H_2O); 3033 (w, $\nu(\text{=CH})$ und/oder $\nu_s(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2964 (s, $\nu_s(\text{CH}_3)$); 2920 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$); 2848 (m, $\nu_s(\text{CH}_2)$); 1732 (s, $\nu(\text{C=O})_{\text{Ester}}$); 1699 (s, $\nu(\text{C=O})_{\text{Aldehyd}}$); 1605 (s), 1571 (s), 1519 (s), 1464 (m), 1429 (m) ($\nu(\text{C-C})_{\text{Aromat, Pyridin}}$, $\delta(\text{CH}_3$ und $\text{CH}_2)$); 1389 (m, $\delta_s(\text{CH}_3)$); 1360 (m, $\nu(\text{C-N})$), 1306 (m, $\nu(\text{C-N})_{\text{Aromat}}$), 1264 (m, $\nu(\text{C-O-})_{\text{Ester}}$); 1208 (m), 1184 (m), 1132 (m), 1073 (s), 1052 (s), 1020 (m) ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 958 (m, $\nu(\text{CH}_2)_{\text{trans-wagging Olefin}}$); 832 (s), 806 (s), 738 (m), 653 (s), 557 (s), 523 (s) ($\delta(\text{C-C})_{\text{Aromat}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$, $\delta_{\text{rocking}}(\text{CH})_{\text{aliph}}$).

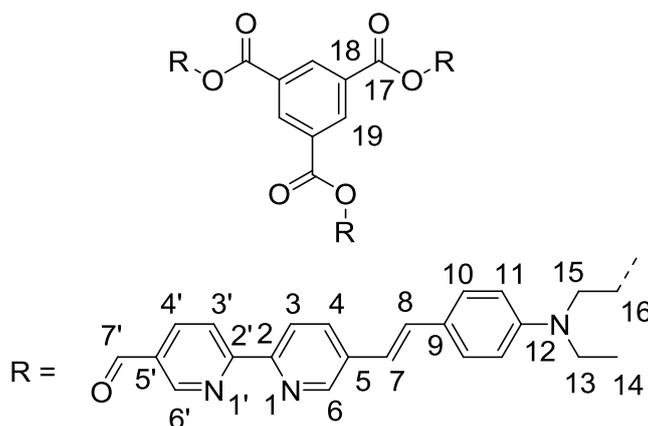
UV/Vis: λ_{max} [nm] (DCM) = 421, 309.

Darstellung von (*E*)-Tris-[2-(*N*-ethyl-*N*-{4-[2-(5'-formyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-amino)ethyl]-trimesinsäureester (**31**)

Trimesinsäure (77 mg, 0.37 mmol) wurde mit (*E*)-5'-(2-{4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-vinyl)-[2,2']bipyridinyl-5-carbaldehyd (412 mg, 1.10 mmol), Dimethyl-4-aminopyridin (18 mg, 0.15 mmol) und HBTU (421 mg, 1.10 mmol) unter Inertgas in 100 mL trockenem Dichlormethan und mit 99 μ L (0.84 mmol) Triethylamin suspendiert und 24 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel via Kälte-destillation entfernt. Der Rückstand wurde mehrfach mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als oranges Pulver erhalten.

Molekulargewicht: 1276.44 g/mol (C₇₈H₆₉N₉O₉).

Ausbeute: 114 mg (24 %).



31

NMR: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 10.12 (m-s, 1 H, H-7'), 9.07 (m, 1 H, H-6'), 8.81–8.89 (m, 1 H, H-19), 8.72 (m, 1 H, H-6), 8.61–8.51 (m, 1 H, H-3'), 8.47–8.45 (m, 1 H, H-3), 8.25–8.22 (m, 1 H, H-4'), 7.93–7.89 (m, 1 H, H-4), 7.42–7.41 (m, 2 H, H-10), 7.22–7.24 (m, 1 H, H-8), 6.94–6.86 (m, 1 H, H-7), 6.81–6.87 (m, 2 H, H-11), 4.55 (m, 2 H, H-16), 3.76 (m, 2 H, H-15), 3.50 (m, 2 H, H-13), 1.22 (m-t, 3 H, H-14).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte von dem Produkt kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Das ¹H-NMR wurde unter Zuhilfenahme des ¹H-NMR-Edukt-Spektrums und des ¹H, ¹H-COSY-Korrelationsspektrums zugeordnet. Das Spektrum enthält noch zwei weitere Signale bei 1.33 ppm (m-t) und 3.09 ppm (m-q).

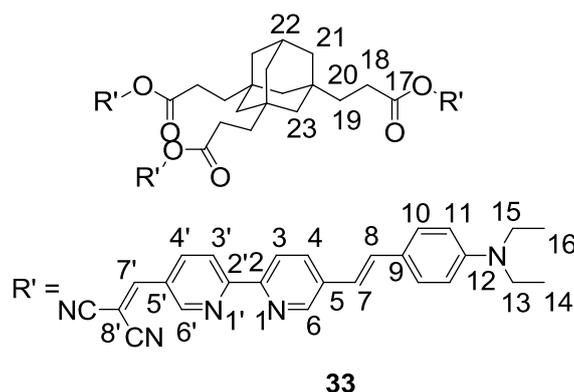
HR-MS:	MALDI (DHB): m/z (%) = 1276.56 ($[M+H]^+$), 1278.59 ($[M+3 H]^+$) berechnet: 1276.529 ($[M+H]^+$), 1275.522 (M).	
CHN:	[%] für $C_{78}H_{69}N_9O_9$	berechnet C 73.40, H 5.45, N 9.88
	(+ 1 eq H_2O)	berechnet C 71.49, H 5.46, N 9.62
		gefunden C 71.83, H 5.56, N 9.86
IR:	(KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2969 (m, $\nu(CH_2)$, $\nu(CH_3)$); 1725 (m, $\nu(C=O)_{Ester}$); 1699 (m, $\nu(C=O)_{Aldehyd}$); 1605 (s), 1591 (s), 1571 (s), 1520 (s), 1465 (s) ($\nu(C-C)_{Aromat, Pyridin}$, $\delta(CH_3$ und $CH_2)$); 1387 (m, $\delta_s(CH_3)$), 1360 (m, $\nu(C-N)$), 1231 (s, $\nu(C-O-)_{Ester}$); 1185 (s), 1150 (s), 1074 (m), 1053 (m), 1021 (m) ($\delta(CH)_{Aromat}$); 956 (w, $\nu(CH_2)_{trans-wagging Olefin}$); 831 (m), 807 (m), 739 (m), 658 (vw) ($\delta(C-C)_{Aromat}$, $\delta(CH)_{Aromat}$, $\delta_{rocking}(CH)_{aliphatic}$).	
UV/Vis:	λ_{max} [nm] (DCM) = 309, 420; λ_{max} [nm] (Chloroform) = 309, 421.	

1,3,5-Tris-([2-((*E*)-(2-(*N*-ethyl-*N*-{4-[2-(5'-((2,2-dicyanovinyl)-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl)-amino)ethyl)-2-carboxy]ethyl)-adamantan (33)

(*E*)-Tris-[2-(*N*-ethyl-*N*-{4-[2-(5'-formyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl)-amino)ethyl]-1,3,5-adamantyl-tripropansäureester (52 mg, 0.04 mmol), Malonsäuredinitril (9 mg, 0.13 mmol) und Pyridin (91 μ L, 0.92 mmol) wurden in 15 mL Dichlormethan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei färbte sich die Lösung dunkelrot. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf die Hälfte eingengt und unter Rühren mit 6 mL Diethylether und 15 mL Petrolether versetzt. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen dreimal mit 10 mL Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als dunkelroter Feststoff isoliert werden.

Molekulargewicht: 1562.86 g/mol (C₉₇H₉₁N₁₅O₆).

Ausbeute: 32 mg (55 %).



NMR: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.9 (m~d, 1 H, ⁴*J*_{6',4'} = 1.95 Hz, H-6'), 8.73 (m~d, 1 H, ⁴*J*_{6,4} = 1.95 Hz, H-6), 8.59 (m~d, 1 H, ³*J*_{3',4'} = 8.81 Hz, H-3'), 8.48 (m~dd, 1 H, ³*J*_{4',3'} = 8.81 Hz, ⁴*J*_{3',7'} = 2.49 Hz, H-4'), 8.44 (m~d, 1 H, ³*J*_{3,4} = 8.29 Hz, H-3), 7.92 (m~dd, 1 H, ³*J*_{4,3} = 8.29 Hz, ⁴*J*_{4,7} = 2.34 Hz, H-4), 7.80 (m~s, 1 H, H-7'), 7.41 (m~d, 2 H, ³*J*_{10,11} = 8.88 Hz, H-10), 7.19 (d, AB System, 1 H, *J*_{AB} = 16.29 Hz, H-8), 6.89 (d, AB-System, 1 H, *J*_{AB} = 16.29 Hz, H-7), 6.73 (m~d, 1 H, ³*J*_{11,10} = 8.88 Hz, H-11), 4.22 (m~t, 2 H, ³*J*_{16,15} = 5.68 Hz, H-16), 3.57 (m~t, 2 H, ³*J*_{15,16} = 5.68 Hz, H-15), 3.43 (m~q, 2 H, ³*J*_{13,14} = 7.67 Hz, H-13), 2.19 (m~dd, 2 H, H-18), 2.03 (m~s, 0.3 H, H-22), 1.36 (m~dd, 2 H, H-19), 1.26 (m~s, 2 H, H-21), 1.18 (m~t, 3 H, ³*J*_{14,13} = 6.94 Hz, H-14), 1.07–0.95 (m~dd, 2 H, H-23).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 174.23 (O–C=O, 17-C), 173.03 (2'-C), 156.64 (CH, 7'-C), 152.49 (CH, 6'-C), 152.16 (2-C), 148.54 (12-C), 147.97 (CH, 6-C), 136.47 (CH, 3'-C), 135.74 (5-C), 132.66 (CH, 4'-C), 132.27 (CH, 8-C), 128.30

(CH, 10-C), 126.86 (5'-C), 124.80 (9-C), 121.90 (CH, 4-C), 120.55 (CH, 3-C), 119.39 (CH, 7-C), 113.96 (-CN), 112.98 (-CN), 111.61 (CH, 11-C), 61.59 (CH₂, 16-C), 48.89 (CH₂, 15-C), 45.85 (CH₂, 23-C), 45.08 (CH₂, 13-C), 40.62 (CH₂, 21-C), 38.10 (CH₂, 19-C), 28.24 (CH₂, 22-C), 11.73 (CH₃, 14-C).

HR-MS: MALDI (DHB): m/z (%) = 1562.79 ([M+H]⁺), 1564.81 ([M+3 H]⁺) berechnet: 1562.735 ([M+H]⁺) 1561.7277 (M).

IR: (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3435 (s, H₂O); 3036 (w, v(=CH) und/oder v_s(CH)_{Aromat}); 2901 (s, v(CH₂), v(CH₃)); 2227 (m, v(C≡N)); 1729 (s, v(C=O)_{Ester}); 1604 (s), 1567 (s), 1519 (s), 1492 (w), 1465 (m) (v(C-C)_{Aromat, Pyridin}, δ(CH₃ und CH₂)); 1397 (m, δ_s(CH₃)); 1356 (m, v(C-N)); 1306 (m, v(C-N)_{Aromat}); 1266 (m, v(C-O-)_{Ester}); 1242 (m), 1183 (s), 1133 (s), 1073 (w), 1056 (m), 1020 (m) (δ(CH)_{Aromat}); 959 (m, v(CH₂)_{trans-wagging Olefin}); 833 (m, δ(C-C)_{Aromat}, δ(CH)_{Aromat}).

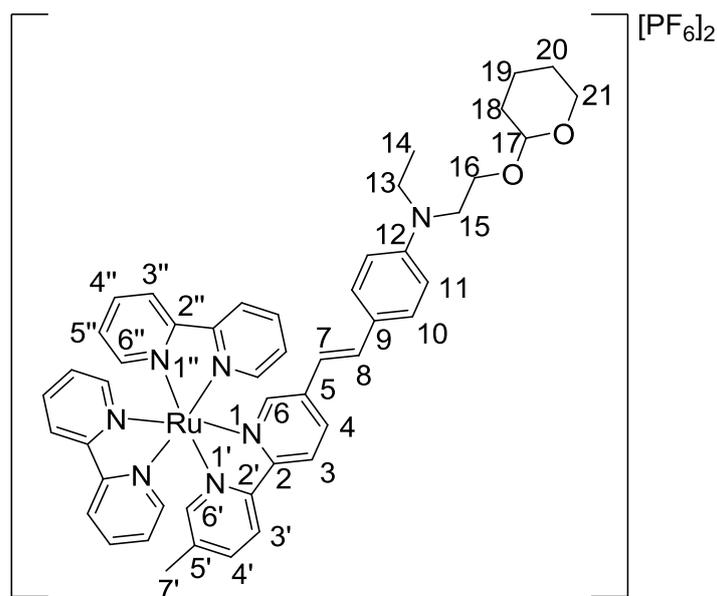
UV/Vis: λ_{max} [nm] (DCM) = 445, 362.

Darstellung von Bis[2,2'-bipyridinyl- κ^2N,N']-[(*E*)-5'-[2-(4-{*N*-Ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]-amino}phenyl)vinyl]-[2,2']bipyridinyl- κ^2N,N' -5-carbaldehyd]ruthenium(II) hexafluorophosphat (**16**)

(*E*)-*N*-Ethyl-{4-[2-(5'-methyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)-ethyl]amin (274 mg, 0.62 mmol) und Ru(II)(bipy)₂Cl₂ (300 mg, 0.62 mmol) wurden in 70 mL Ethanol suspendiert und drei Stunden am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 2 mL einer gesättigten Ammoniumhexafluoridophosphat-Lösung versetzt. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen dreimal mit Wasser und Diethylether gewaschen. Der Filterkuchen wurde anschließend mit Acetonitril vom Filterpapier gelöst und mit Diethylether gefällt. Der dunkelrote Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Molekulargewicht: 1146.943 g/mol (C₄₈H₄₉F₁₂N₇O₂P₂Ru).

Ausbeute: 303 mg (43 %).



16

NMR: ¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆, RT): δ [ppm] = 8.83–8.78 (m, 4 H, H-3^{''}), 8.66–8.63 (m~d, 2 H, ⁴J = 1.92 Hz, H-3, H-3[']), 8.34–8.31 (m~dd, 1 H, ³J_{3',4'} = 8.61 Hz, ⁴J = 1.83 Hz, H-4 oder H-4[']), 8.26–8.15 (m, 5 H, H-4^{''}, H-5^{''}), 8.07–7.99 (m, 4 H, H-5['], H-4 oder H-4[']), 7.90 (m~d, 1 H, H-6['] oder H-6), 7.84 (m~d, 1 H, H-6['] oder H-6), 7.63–7.54 (m, 4 H, H-6^{''}), 7.31–7.22 (m~d, 2 H, ³J_{10,11} = 8.79 Hz, H-10), 7.14 (d, 1 H, J_{AB} = 16.19 Hz, H-8), 6.73–6.67 (m~d, 2 H, ³J_{10,11} = 8.79 Hz, H-11), 6.64 (m~d, 1 H, J_{AB} = 16.19 Hz, H-7), 4.59 (m~t, 1 H, ³J_{17,18} = 3.42 Hz, H-17), 3.87–3.79 (m, 2 H, H-13, H-

15, H-16), 3.63–3.36 (m, 4 H, H-13, H-15, H-16), 2.84 (H₂O), 2.22 (s, 3 H, H-7'), 1.85–1.65 (m, 2 H, THP-CH₂), 1.56–1.43 (m, 6 H, THP-CH₂), 1.16 (t, 3 H, ³J_{14,13} = 6.95 Hz, H-14).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆, RT): δ [ppm] = 157.27 (2''-C), 154.67 (2' oder 2-C), 153.83 (2' oder 2-C), 151.75 (CH, 6''-C), 151.35 (CH, 6' oder 6-C), 149.02 (CH, 6' oder 6-C), 148.95 (12-C), 138.57 (CH, 4' oder 4-C), 138.18 (5' oder 5-C), 138.03 (5' oder 5-C), 137.71 (CH, 4''-C), 134.91 (CH, 8-C), 132.21 (CH, 4' oder 4-C), 128.70 (CH, 10-C), 127.76 (CH, 5''-C), 124.38 (9-C), 123.66 (CH, 3''-C), 123.26 (CH, 3' oder 3-C), 116.51 (CH, 11-C), 111.61 (CH, 7-C), 98.45 (CH, 17-C), 65.50 (CH₂, 15-C, 16-C), 64.72 (CH₂, 13-C), 30.42 (THP-C), 25.32 (THP-C), 11.55 (CH₃, 7'-C, 14-C).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten die THP-Signale im ¹³C-NMR trotz Korrelationsspektren (HMQC und HMBC) und erhöhter Scanrate nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Zuordnung der bipy-Protonen-Signale erfolgte unter Berücksichtigung von Literaturwerten.^[122]

HR-MS: ESI (positiver Modus): m/z (%) = 1002.2635 ([M+PF₆]⁺), 428.65 ([M]²⁺), 386.62 ([M+H]³⁺), berechnet 428.6497 ([M]²⁺).

CHN:	[%] für C ₄₈ H ₄₉ F ₁₂ N ₇ O ₂ P ₂ Ru	berechnet	C 50.27, H 4.31, N 8.55
		gefunden	C 49.45, H 4.46, N 8.47

IR: (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3584 (m), 3079 (w, ν(=CH) und/oder ν_s(CH)_{Aromat}); 2929 (m, ν(CH₂), ν(CH₃)); 2869 (m, ν_s(CH₂)); 1605 (s), 1584 (s), 1521 (s), 1466 (s), 1446 (s), 1430 (m), 1399 (m) (ν(C-C)_{Aromat}, Pyridin, δ(CH₃ und CH₂)); 1350 (m, ν(C-N)); 1315 (m, ν(C-N)_{Aromat}); 1272 (m), 1245 (m), 1220 (s), 1185 (m), 1136 (m), 1071 (m), 1032 (m) (δ(CH)_{Aromat}, ν(C-O-C)_{Ether}); 966 (m, ν(CH₂)_{trans-wagging} Olefin); 840 (s, ν(PF₆)), 762 (s), 730 (s), 660 (w) (δ(C-C)_{Aromat}, δ(CH)_{Aromat}, δ_{rocking}(CH)_{aliph}); 557 (s, δ(PF₆)). Im IR-Spektrum taucht zusätzlich eine schwache Carbonylbande bei 1700 cm⁻¹ auf.

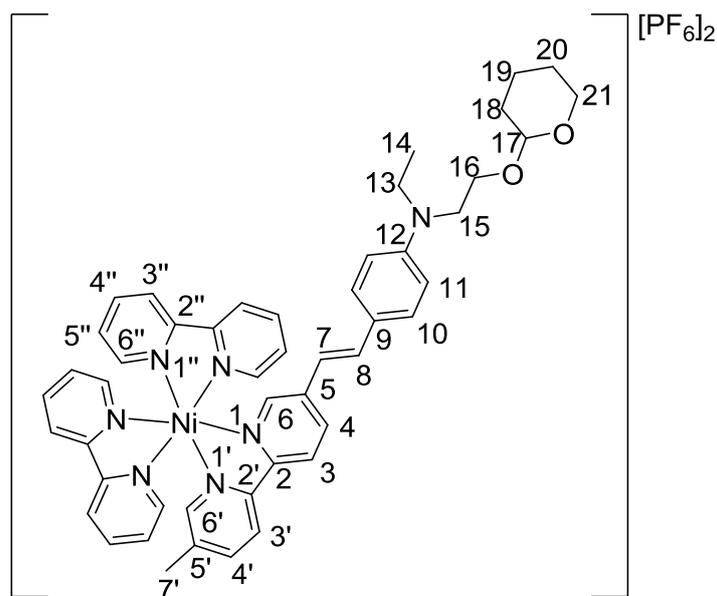
UV/Vis: λ_{max} [nm] (Acetonitril) = 289, 451; λ_{max} [nm] (Aceton) = 458.

Darstellung von Bis[2,2'-bipyridinyl-κ²N,N']-[(*E*)-5'-[2-(4-{*N*-Ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]-amino}phenyl)vinyl]-[2,2']bipyridinyl-κ²N,N'-5-carbaldehyd]nickel(II) hexafluorophosphat (**19**)

[Ni(bipy)₂(H₂O)Cl]Cl·3 H₂O (166 mg, 0.32 mmol) wurde abgewogen und mit (*E*)-*N*-Ethyl-{4-[2-(5'-methyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)-ethyl]amin (143 mg, 0.32 mmol) in 150 mL Ethanol suspendiert. Die resultierende blutrote Lösung wurde in der Siedehitze eine Stunde gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde mit wenig gesättigter NH₄PF₆-Lösung versetzt und 30 min gerührt. Es bildete sich eine Suspension, die filtriert wurde. Der Filterkuchen wurde dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen, mit Aceton vom Filter gelöst und im Vakuum getrocknet.

Molekulargewicht: 1104.57 g/mol (C₄₈H₄₉F₁₂N₇NiO₂P₂).

Ausbeute: 50 mg (14 %).



19

NMR: Paramagnetisch. Es wurde versucht mittels VT-¹H-NMR-Experiment die Signale im paramagnetischen ¹H-NMR-Spektrum den diamagnetischen Edukt-Signalen zuzuordnen, dies war nicht vollständig möglich.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆, RT): δ [ppm] = 63.45 (Δv_{1/2} = 1724 Hz, 6 H, H-3,3',3''), 46.62 (Δv_{1/2} = 1088 Hz, 4 H, 5''-H), 14.82 und 14.23 (6 H, 4,4',4''-H), 8.67 (Δv_{1/2} = 367 Hz, 3 H, 7'-H), 7.16 (Δv_{1/2} = 64 Hz, 2 H, 7,8-H), 6.88 (Δv_{1/2} = 42 Hz, 4 H,

10,11-H). Weitere Signale: 12.29, 4.62, 3.86, 4.78, 3.67, 3.58, 3.43, 2.80 (H₂O), 1.79, 1.62, 1.62, 1.18.

HR-MS: ESI (positiver Modus): m/z (%) = 406.66 ([M]²⁺), 271.01 ([M]³⁺) berechnet 406.665 ([M]²⁺).

CHN:	[%] für C ₄₈ H ₄₉ F ₁₂ N ₇ NiO ₂ P ₂	berechnet	C 52.19, H 4.47, N 8.88
	(+ 2 eq Aceton)	berechnet	C 53.13, H 5.04, N 8.03
		gefunden	C 53.99, H 4.96, N 8.35

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2941 (s, ν (CH₂), ν (CH₃)); 1606 (m), 1583 (m) 1522 (m), 1476 (m), 1444 (m), 1340 (s) (ν (C-C)_{Aromat, Pyridin}, δ (CH₃ und CH₂)); 1351 (s, ν (C-N)); 1317 (m, ν (C-N)_{Aromat}); 1186 (s), 1161 (s), 1073 (s), 1024 (s) (δ (CH)_{Aromat}, ν (C-O-C)_{Ether}); 968 (w, ν (CH₂)_{trans-wagging Olefin}); 841 (s, ν (PF₆)), 766 (m), 654 (s) (δ (C-C)_{Aromat}, δ (CH)_{Aromat}, $\delta_{rocking}$ (CH)_{aliphatic}); 558 (m, δ (PF₆)).

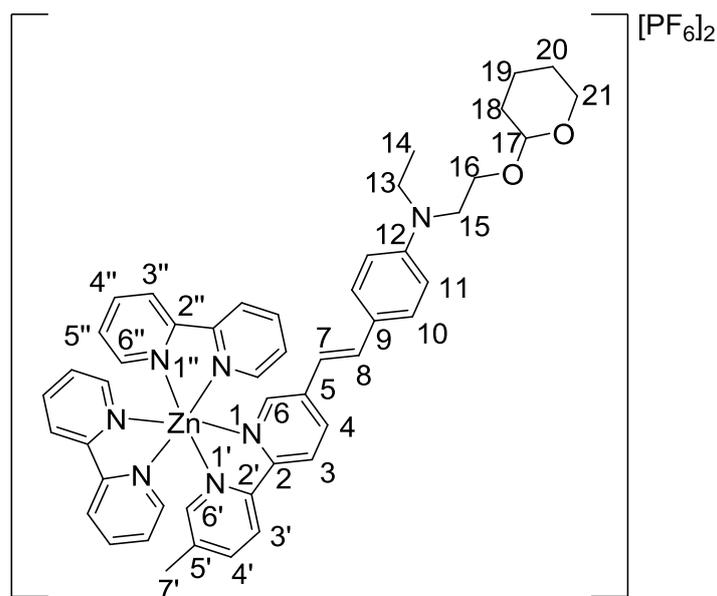
UV/Vis: (Acetonitril) λ_{max} [nm] = 305, 450, (Aceton) λ_{max} [nm] = 458.

Darstellung von Bis[2,2'-bipyridinyl- κ^2N,N']-[(*E*)-5'-[2-(4-{*N*-Ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]-amino}phenyl)vinyl]-[2,2']bipyridinyl- κ^2N,N' -5-carbaldehyd]zink(II) hexafluorophosphat (**22**)

Es wurde $Zn(bipy)_2Cl_2 \cdot 3 H_2O$ (209 mg, 0.45 mmol) mit (*E*)-*N*-Ethyl-{4-[2-(5'-methyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)-ethyl]amin (200 mg, 0.45 mmol) in 150 mL Ethanol suspendiert und drei Stunden am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit wenig gesättigter NH_4PF_6 -Lösung versetzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 10 mL Aceton aufgenommen und mit 200 mL Diethylether gefällt. Es wurde filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether und später mit Wasser gewaschen. Es wurde ein dunkelroter Feststoff isoliert.

Molekulargewicht: 1111.29 g/mol ($C_{48}H_{49}F_{12}N_7O_2P_2Zn$).

Ausbeute: 251 mg (50 %).



22

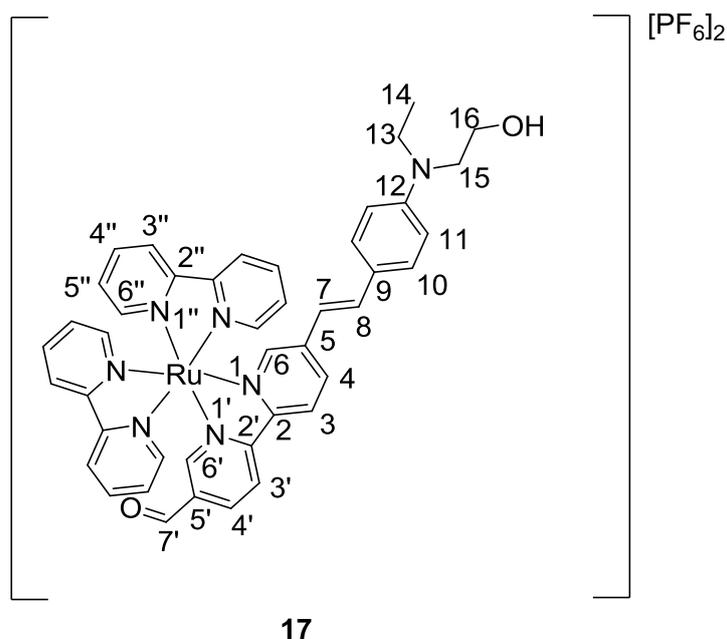
NMR: 1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6 , RT): δ [ppm] = 8.82–8.79 (m, 4 H, $J = 8.13$ Hz, H-3 $''$), 8.66–8.63 (m, 2 H, H-3, H-3 $''$), 8.50–8.47 (m, 1 H, H-bipy), 8.42–8.37 (m, 4 H, H-4 $''$), 8.25–8.24 (m, 4 H, H-5 $''$), 8.19–8.17 (m, 2 H, H-4 $'$, H-4), 8.11–8.07 (m, 2 H, H-6, H-6 $'$), 7.75–7.71 (m, 4 H, H-6 $''$), 7.33–7.31 (m, 2 H, H-10), 7.20 (d, $J_{AB} = 16.30$ Hz, 2 H, H-8), 6.80–6.73 (m, 3 H, H-7, H-11), 4.60 (m, 1 H, H-17), 3.85–3.72 (m, 3 H, H-15, H-21), 3.59–3.50 (m, 7 H, H-18, H-19, H-13), 2.84 (H_2O), 2.29 (s, 3 H, H-7 $'$), 1.84–1.28 (m, 6 H, H-18, H-19), 1.17 (t, $^3J_{14,13} = 6.74$ Hz, 3 H, H-14).

Darstellung von Bis-[2,2'-bipyridin- κ^2N,N']-[(*E*)-5'-(2-{4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-vinyl)-[2,2']bipyridinyl- κ^2N,N' -5-carbaldehyd-ruthenium(II)-dihexafluoridosphat (**17**)

In 100 mL Ethanol wurden Ru(II)(bipy)₂Cl₂ (540 mg, 1.11 mmol) und (*E*)-5'-(2-{4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-vinyl)-[2,2']bipyridinyl-5-carbaldehyde (400 mg, 1.11 mmol) suspendiert und 2 Stunden unter Reflux gerührt. Dabei färbte sich die Lösung rot. Anschließend wurde eine gesättigte NH₄PF₆-Lösung zugegeben und es bildete sich eine Suspension, die auf die Hälfte eingengt und filtriert wurde. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als dunkelroter Feststoff isoliert werden.

Molekulargewicht: 1076.81 g/mol (C₄₃H₃₉F₁₂N₇O₂P₂Ru).

Ausbeute: 285 mg (24 %).



NMR: ¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆, RT): δ [ppm] = 9.90 (s, 1 H, H-7[∘]), 8.91 (d, 1 H, ³*J* = 8.37 Hz, H-3[∘]), 8.85–8.80 (m, 5 H, H-3^{∘∘}, H-3), 8.52–8.50 (m~dd, 1 H, ³*J* = 8.41 Hz, ⁴*J* = 1.77 Hz, H-4[∘]), 8.46 (m, 1 H, H-6[∘]), 8.41–8.39 (m~dd, 1 H, ³*J* = 8.62 Hz, ⁴*J* = 1.77 Hz, H-4), 8.31–8.19 (m, 8 H, H-4^{∘∘}, H-5^{∘∘}), 8.11–8.07 (m, 2 H, H-4^{∘∘}, H-5^{∘∘}), 8.01 (m~d, 1 H, ⁴*J* = 1.75 Hz, H-6), 7.64–7.54 (m, 4 H, H-6^{∘∘}), 7.32–7.29 (d, 2 H, ³*J* = 8.89 Hz, H-10), 7.28–7.24 (d, 2 H, *J*_{AB} = 16.30 Hz, H-8), 6.73–6.69 (m, 3 H, H-7, H-11), 3.71 (m, 2 H, H-16), 3.57–3.49 (m, 4 H, H-13, H-15), 1.14 (t, 3 H, H-14).

¹H-NMR (300 MHz, Acetonitril-*d*₃, RT): δ [ppm] = 9.81 (s, 1 H, H-7[∘]), 8.57–8.47 (m, 6 H, H-3^{∘∘}, H-3[∘]), 8.39–8.36 (m~dd, 1 H, ³*J* = 8.38 Hz, ⁴*J* = 1.78 Hz, H-4[∘]), 8.22–8.18

(m~dd, 1 H, $^3J = 8.68$ Hz, $^4J = 1.85$ Hz, H-4), 8.13–8.04 (m, 5 H, H-4', H-6'), 7.83–7.81 (m, 1 H, H-6'), 7.78–7.73 (m, 3 H, H-6'), 7.68–7.97 (m, 1 H, $^4J = 1.78$ Hz, H-6), 7.47–7.37 (m, 4 H, H-5'), 7.35–7.32 (m~d, 2 H, $^3J_{11,10} = 8.80$ Hz, H-10), 7.16 (d, $J_{AB} = 16.36$ Hz, 1 H, H-8), 6.73–6.65 (m, 3 H, H-7, H-11), 3.64 (t, 2 H, H-15), 3.46–3.42 (m~q, 4 H, H-13, H-16), 1.12 (t, 3 H, H-14).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Acetonitril- d_3 , RT): δ [ppm] = 189.0 (7'-C), 161.0 (2''-C), 157.0 (2'- oder 2-C), 154 (2'- oder 2-C), 153 (6''-C), 151.8 (6', 6-C), 139.5 (4, 4'-C), 138.9 (5, 5'-C), 136 (4''-C), 135.9 (8-C), 132.8 (4, 4'-C), 128.9 (10-C), 127.6 (5''-C), 125.0 (9-C), 124.4 (3''-C), 59.0, 52.3, 44.8 (16, 15 und/oder 13-C), 45.9 (14-C).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten nicht alle Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ gefunden werden. Die Zuordnung der bipy-Protonen-Signale erfolgte unter Berücksichtigung von Literaturwerten.^[122]

HR-MS: ESI (positiver Modus): m/z (%) = 393.610 ($[\text{M}]^{2+}$), 932.185 ($[\text{M}+\text{PF}_6]^+$) berechnet 393.610 ($[\text{M}]^{2+}$), 932.186 ($[\text{M}+\text{PF}_6]^+$).

CHN: [%] für $\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{F}_{12}\text{N}_7\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$ berechnet C 47.96, H 3.651, N 9.105
 gefunden C 47.51, H 3.99, N 8.42

IR: (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3425 (s, $\nu(\text{OH})$); 3079 (w, $\nu(=\text{CH})$ und/oder $\nu_s(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2969 (w), 2967 (m), 2872 (w) ($\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_3)$); 1700 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$); 1605 (s), 1579 (s), 1557 (m), 1521 (m), 1466 (m), 1447 (m), 1425 (m), 1400 (m) ($\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Aromat}}$, Pyridin, $\delta(\text{CH}_3$ und $\text{CH}_2)$); 1365 (m, $\nu(\text{C}-\text{N})$); 1315 (m, $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{Aromat}}$); 1272 (m), 1245 (m), 1217 (s), 1180 (s), 1132 (m), 1070 (m), 1047 (w) ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 1002 (w, $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{Alkohol}}$); 966 (w, $\nu(\text{CH}_2)_{\text{trans-wagging}}$ Olefin); 840 (s, $\nu(\text{PF}_6)$), 763 (m), 731 (m), 660 (m), 647 (m) ($\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{Aromat}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$, $\delta_{\text{rocking}}(\text{CH})_{\text{aliph}}$); 558 (s, $\delta(\text{PF}_6)$).

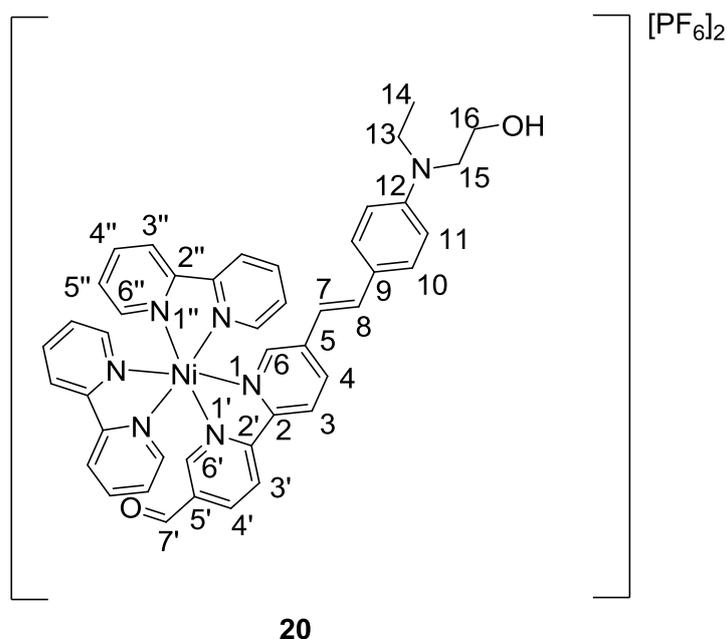
UV/Vis: λ_{max} [nm] (Acetonitril) = 288, 453; λ_{max} [nm] (Aceton) = 459.

Darstellung von Bis-[2,2'-bipyridin- κ^2N,N']-[(*E*)-5'-(2-{4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]-phenyl}-vinyl)-[2,2']bipyridinyl- κ^2N,N' -5-carbaldehyd]-nickel(II)-dihexafluoridophosphat (**20**)

[Ni(bipy)₂(H₂O)Cl]Cl·3 H₂O (286 mg, 0.56 mmol) wurde abgewogen und mit (*E*)-5'-(2-{4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-vinyl)-[2,2']bipyridinyl-5-carbaldehyde (360 mg, 0.56 mmol) in 200 mL Ethanol suspendiert. Die resultierende rote Lösung wurde fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit wenig gesättigter NH₄PF₆-Lösung versetzt und 30 min gerührt. Es bildete sich eine Suspension, die auf die Hälfte eingengt und filtriert wurde. Der Filterkuchen wurde dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen, mit Aceton vom Filter gelöst und im Vakuum getrocknet.

Molekulargewicht: 1034.44 g/mol (C₄₃H₃₉F₁₂N₇NiO₂P₂).

Ausbeute: 266 mg (46 %).



NMR: Paramagnetisch. Es konnte nicht alle Signale genau zugeordnet werden. Die Zuordnung, soweit möglich, erfolgte mithilfe von Literaturdaten.^[3]

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆, RT): δ [ppm] = 64 (ca. Δv_{1/2} = 1500 Hz, H-3,3',3''), 46 (ca. Δv_{1/2} = 1000 Hz, 5''-H), 19 (H-7'), 14.8 (ca. Δv_{1/2} = 200 Hz, 4,4',4''-H). Weitere Signale: 12.3, 7.19, 6.88, 3.71, 3.56, 2.80 (H₂O), 1.30, 1.18.

HR-MS: ESI (positiver Modus): m/z (%) = 371.100 ([M]²⁺) berechnet 371.625 ([M]²⁺).

CHN	[%] für C ₄₃ H ₃₉ F ₁₂ N ₇ NiO ₂ P ₂	berechnet	C 49.93, H 3.80, N 9.48
	(+ 2 eq H ₂ O)	berechnet	C 48.25, H 4.05, N 9.16
		gefunden	C 47.69, H 3.96, N 8.90

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3587 (s, $\nu(\text{OH})$); 3087 (m, $\nu(=\text{CH})$ und/oder $\nu_s(\text{CH})_{\text{Aromat}}$), 2970 (m, $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_3)$); 1703 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$); 1606 (s), 1578 (s), 1522 (m), 1494 (m), 1475 (s), 1445 (w), 1401 (w) ($\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Aromat, Pyridin}}$, $\delta(\text{CH}_3$ und $\text{CH}_2)$); 1366 (m, $\nu(\text{C}-\text{N})$); 1316 (w, $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{Aromat}}$); 1250 (w), 1216 (m), 1180 (m), 1161 (s), 1136 (s), 1064 (s), 1045 (s) ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 1023 (m, $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{Alkohol}}$); 968 (w, $\nu(\text{CH}_2)_{\text{trans-wagging Olefin}}$); 841 (vs, $\nu(\text{PF}_6)$); 764 (m), 737 (m), 653 (w) ($\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{Aromat}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$, $\delta_{\text{rocking}}(\text{CH})_{\text{aliphatic}}$); 558 (s, $\delta(\text{PF}_6)$).

UV-Vis: λ_{max} [nm] (Acetonitril) = 482, 308; λ_{max} [nm] (Aceton) = 475.

Darstellung von Komplex 35

Variante 1:

Die Synthese erfolgte nach dem Vorbild von *Christian Lukaschek*.^[3]

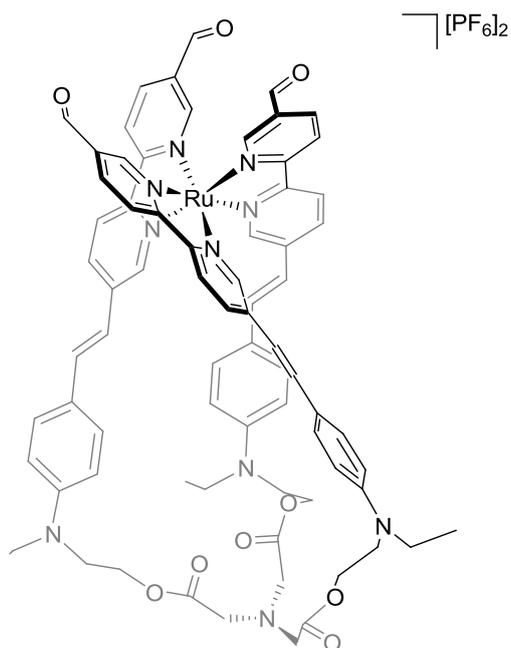
(*E*)-Tris-[2-(*N*-ethyl-*N*-{4-[2-(5'-formyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-amino)ethyl]-2,2',2''-nitrilotriessigsäureester (29 mg, 0.02 mmol) wurde in 120 mL trockenem Dichlormethan suspendiert und Ru(DMSO)₄Cl₂ (11 mg, 0.02 mmol) in 100 mL entgastem Ethanol unter Stickstoffatmosphäre zusammengegeben. Die rot-orangefarbene Lösung wurde anschließend mindestens 48 Stunden bei 50 °C Ölbadtemperatur refluxiert. Schließlich wurde Dichlormethan mittels Rotationsverdampfer entfernt und die alkoholische Lösung mit wenigen Millilitern einer gesättigten Ammoniumhexafluoridophosphat-Lösung versetzt und 30 min gerührt. Die Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mit 100 mL dest. Wasser gewaschen. Der dunkelrote Rückstand wurde dann mit Aceton vom Filter gelöst und auf weniger Milliliter eingengt. Im nächsten Schritt konnte das Produkt mit ca. 300 mL Diethylether gefällt, filtriert und getrocknet werden. Ausbeute: 18 mg (46 %).

Variante 2:

Die Synthese erfolgte nach dem Vorbild von *Marina Büchert*.^[2]

(*E*)-Tris-[2-(*N*-ethyl-*N*-{4-[2-(5'-formyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-amino)ethyl]-2,2',2''-nitrilotriessigsäureester (29 mg, 0.02 mmol) wurde in 120 mL trockenem Dichlormethan suspendiert und Ru(DMSO)₄Cl₂ (11 mg, 0.02 mmol) in 100 mL entgastem Ethanol unter Stickstoffatmosphäre zusammengegeben. Die rot-orangefarbene Lösung wurde anschließend 48 Stunden bei 50 °C Ölbadtemperatur refluxiert. Das Lösungsmittel wurde mittels Kälte-destillation entfernt, dann wurde der dunkelrote Rückstand mit einer Lösung aus Aceton und einer wässrigen 0.1 M Natriumchlorid-Lösung (im Verhältnis 3:5) gelöst und über eine SP-Sephadex® C-25-Säule (Höhe: 10 cm; Volumen: 24 mL) gereinigt. Es wurde eine Fraktion erhalten. Nach dem Entfernen des Acetons wurde die wässrige Lösung mit Ammoniumhexafluoridophosphat versetzt, das Rohprodukt wurde filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 13.1 mg (34 %).

Molekulargewicht: 1648.43 g/mol (C₇₅H₇₂F₁₂N₁₀O₉P₂Ru).



35

NMR: Die Signale im ¹H-NMR können, aufgrund der schlechten Löslichkeit, nicht zugeordnet werden.

HR-MS: ESI: m/z (%) = 679.227 ([M]²⁺), 1671.3780 ([M+Na]⁺) berechnet 679.2283 ([M]²⁺).

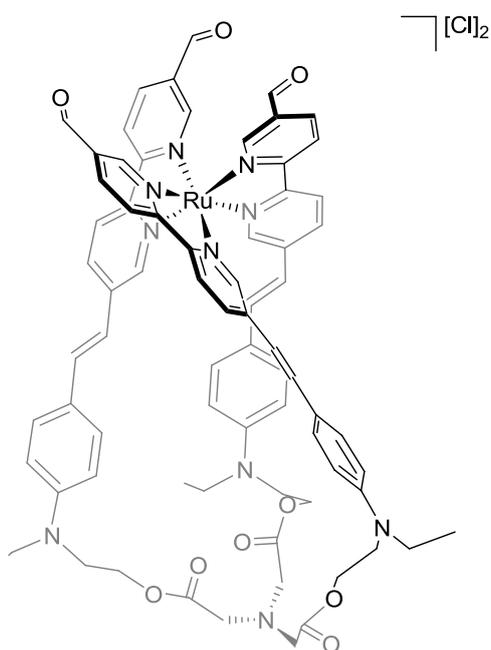
IR: (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3435 (s, $\nu(\text{H}_2\text{O})$), 3036 (w, $\nu(=\text{CH})$ und/oder $\nu_s(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2967 (m), 2925 (m), 2853 (m) ($\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_3)$); 1740 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Ester}}$); 1699 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Aldehyd}}$); 1655 (w), 1605 (s), 1578 (s), 1557 (s), 1521 (s), 1471 (m), 1432 (w), 1401 (m) ($\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Aromat, Pyridin}}$, $\delta(\text{CH}_3$ und $\text{CH}_2)$); 1364 (m, $\nu(\text{C}-\text{N})$); 1319 (w, $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{Aromat}}$); 1252 (m), 1215 (m), 1185 (s), 1138 (s), 1077 (w), 1016 (w) ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 962 (w, $\nu(\text{CH}_2)_{\text{trans-wagging Olefin}}$); 842 (s, $\nu(\text{PF}_6)$); 738 (m, $\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{Aromat}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$, $\delta_{\text{rocking}}(\text{CH})_{\text{aliphatic}}$); 557 (s, $\delta(\text{PF}_6)$).

UV-Vis: λ_{max} [nm] (Acetonitril) = 469, 317; λ_{max} [nm] (Aceton) = 482.

Darstellung von Komplex 36

Es wurden (*E*)-Tris-[2-(*N*-ethyl-*N*-{4-[2-(5'-formyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-amino)ethyl)-2,2',2''-nitrietriessigsäureester (10 mg, 0.01 mmol) und Ru(DMSO)₄Cl₂ (4 mg, 0.01 mmol) in 0.6 mL CD₂Cl₂ und 0.15 mL MeOD im Ultraschallbad gelöst und in einem NMR-Röhrchen 4 Tage bei 40 °C erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung von rot-orange zu dunkelrot und wurde mittels ESI-MS dokumentiert.

Molekulargewicht: 1429.41 g/mol (C₇₅H₇₂Cl₂N₁₀O₉Ru).



36

NMR: Die Signale im ¹H-NMR können, aufgrund der schlechten Löslichkeit, nicht bzw. nur unvollständig zugeordnet werden.

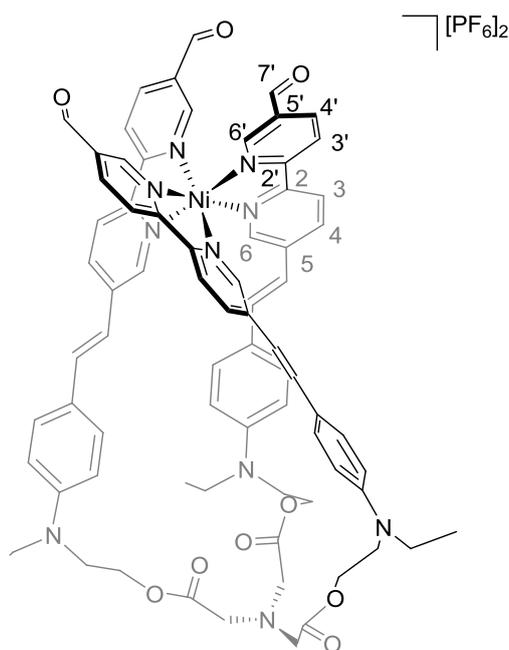
HR-MS ESI: m/z (%) = 679.2283 ([M]²⁺) berechnet 1428.3904 (M), 679.2283 ([M]²⁺).

Darstellung von Komplex 39

Es wurde (*E*)-Tris-[2-(*N*-ethyl-*N*-{4-[2-(5'-formyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-amino)ethyl)-2,2',2''-nitrilotriessigsäureester (83 mg, 66 μ mol) in 200 mL Dichlormethan suspendiert und erhitzt. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (15 mg, 66 μ mol) wurde nebenbei in 15 mL Ethanol im Ultraschallbad gelöst und zur ersten Lösung gegeben. Anschließend wurde bei 50 °C Ölbadtemperatur für 6 Stunden refluxiert. Am Rotationsverdampfer wurde Dichlormethan entfernt und die ethanolische Lösung mit wenigen Millilitern einer gesättigten Ammoniumhexafluoridophosphat-Lösung versetzt und 30 min gerührt. Das restliche Ethanol wurde unter vermindertem Druck entfernt und die zurückbleibende Suspension filtriert und der Filterkuchen mit 100 mL dest. Wasser gewaschen. Dann wurde der Rückstand mit Aceton vom Filter gelöst und mit 100 mL Diethylether gefällt, filtriert und getrocknet.

Molekulargewicht: 1606.060 g/mol ($\text{C}_{75}\text{H}_{72}\text{F}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_9\text{P}_2\text{Ni}$).

Ausbeute: 60 mg (56 %).



39

NMR: Paramagnetisch. Es konnte nicht alle Signale genau zugeordnet werden. Die Zuordnung, soweit möglich, erfolgte mithilfe von Literaturdaten.^[3]

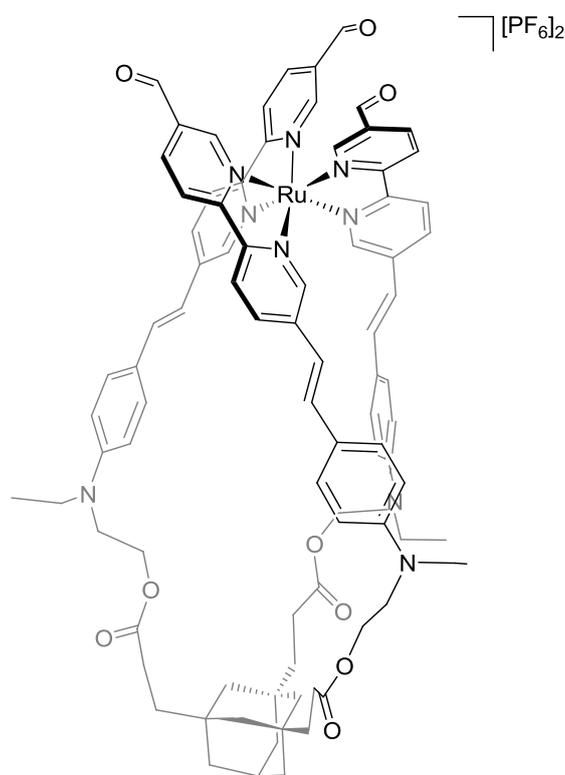
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6 , RT): δ [ppm] = 64.5 (ca. $\Delta\nu_{1/2}$ = 1060 Hz, 3 H, H-3,3'), 58.3 (ca. $\Delta\nu_{1/2}$ = 1050 Hz, 3 H, 3,3'-H), 18.0 (CHO-7'), 14.6 (ca. $\Delta\nu_{1/2}$ = 400 Hz, 6 H, 4,4'-H). Weitere Signale: 7.16, 6.90, 4.40, 4.30, 3.70, 3.66, 3.49, 3.42, 2.86 (H_2O), 1.14, -3.49.

Darstellung von Komplex 37

Für die Reaktion wurde $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ (34 mg, 0.07 mmol) in 100 mL Ethanol im Ultraschallbad gelöst. Nebenbei wurde Verbindung **29** (100 mg, 0.07 mmol) in 270 mL Dichlormethan suspendiert und erhitzt. Beide Lösungen wurden anschließend zusammengegeben und 24 Stunden refluxiert. Dabei färbt sich die orange-rote Lösung dunkelrot. Das Produkt konnte aus Aceton mit Diethylether gefällt werden und wurde als dunkelroter Feststoff isoliert.

Molekulargewicht: 1809.72 g/mol ($\text{C}_{88}\text{H}_{91}\text{F}_{12}\text{N}_9\text{O}_9\text{P}_2\text{Ru}$).

Ausbeute: 12 mg (8 %).



37

NMR: Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ können, aufgrund der schlechten Löslichkeit, nicht zugeordnet werden.

HR-MS MALDI (9-NA): m/z (%) = 1519.59 ($[\text{M}]^+$) berechnet 1519.5983 ($[\text{M}]^+$).

CHN	[%] für $\text{C}_{88}\text{H}_{91}\text{F}_{12}\text{N}_9\text{O}_9\text{P}_2\text{Ru}$	berechnet	C 58.40, H 5.07, N 6.97
		gefunden	C 58.86, H 5.58, N 6.85

IR: (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3037 (w, (=CH) und/oder $\nu_s(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2967 (m), 2904 (s), 2845 (m) ($\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_3)$); 1728 (s, $\nu(\text{C=O})_{\text{Ester}}$); 1702 (s, $\nu(\text{C=O})_{\text{Aldehyd}}$); 1605 (s), 1578 (s), 1556 (s), 1521 (s), 1469 (m), 1432 (m), 1390 (m) ($\nu(\text{C-C})_{\text{Aromat, Pyridin}}$, $\delta(\text{CH}_3)$

und CH₂); 1364 (m, v(C-N)); 1311 (m, v(C-N)_{Aromat}); 1251 (m), 1184 (s), 1135 (s), 1075 (m), 1017 (m) (δ (CH)_{Aromat}); 962 (m, v(CH₂)_{trans-wagging Olefin}); 843 (s, v(PF₆)); 558 (s, δ (PF₆)).

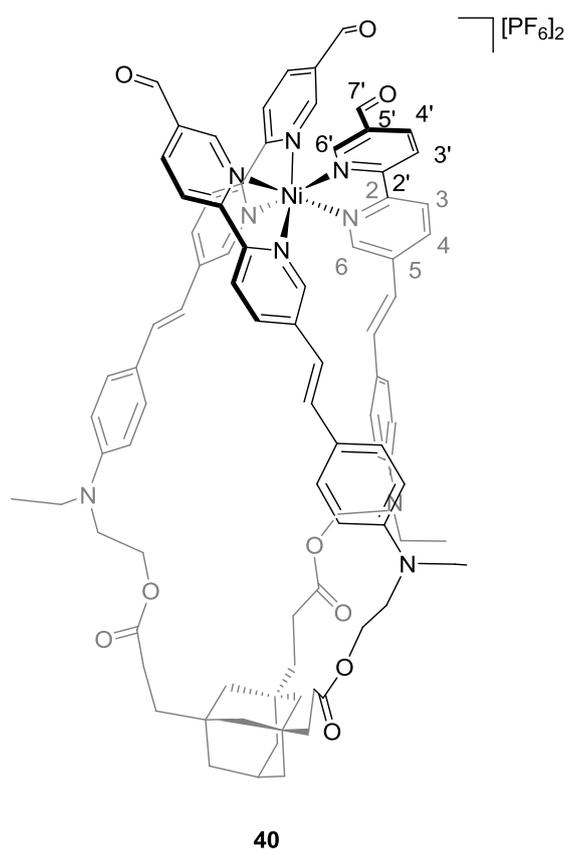
UV/Vis: λ_{max} [nm] (Acetonitril) = 471, 315; λ_{max} [nm] (Aceton) = 471.

Darstellung von Komplex 40

Es wurde Hexaaminnickel(II)dichlorid (17 mg, 0.07 mmol) in 100 mL entgastem Ethanol im Ultraschallbad gelöst. Währenddessen wurde Verbindung **29** (101 mg, 0.07 mmol in 100 mL Dichlormethan suspendiert und erhitzt. Die nickelhaltige, alkoholische Lösung wurde zu der zweiten Lösung gegeben und 3 Stunden refluxiert und anschließend 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden zu der dunkelroten Reaktionslösung 10 mL einer gesättigten Ammoniumhexafluoridophosphat-Lösung gespritzt und noch 30 min gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit wenigen Millilitern Aceton aufgenommen. Ein dunkelroter Feststoff wurde aus dieser Lösung mit ca. 200 mL Diethylether gefällt und filtriert. Der Filterkuchen wurde 5-mal mit je 10 mL Diethylether gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet.

Molekulargewicht: 1767.34 g/mol (C₈₈H₉₁F₁₂N₉O₉P₂Ni).

Ausbeute: 26 mg (21 %).



NMR: Paramagnetisch. Es konnte nicht alle Signale genau zugeordnet werden. Die Zuordnung, soweit möglich, erfolgte mithilfe von Literaturdaten.^[3]

¹H-NMR (300 MHz, Acetonitril-*d*₃, RT): δ [ppm] = 65 (ca. Δ_{v_{1/2}} = 1100 Hz, H-3,3'), 59 (ca. Δ_{v_{1/2}} = 1000 Hz, 3,3'-H), 17.6 (CHO-7'), 14.1 (ca. Δ_{v_{1/2}} = 400 Hz, 4,4'-H).

5. Gefahrenstoffverzeichnis

Tabelle 9: Verwendete Chemikalien und zugehörige Gefahrenpiktogramme, sowie H- und P-Sätze.^[173]

Substanz (CAS-Nummer)	Piktogramm(e)	H-Sätze	P-Sätze
(CH ₃ CN) ₂ PtCl ₂ (13869-38-0)		302+312+332	280
1,2-Dichlorethan (107-06-2)	GHS07 	225, 302, 315, 319, 331, 335, 350	201, 210, 261, 305+351+338, 311
1,3,5-Tris(2-carboxyethyl)Adamantan 1-Bromadamantan (768-90-1)	- -	- -	- -
2,2'-Bipyridin (366-18-7)	 GHS06	301+311	280, 301+310+33, 302+352+312
2,5-Dihydroxy- <i>p</i> -benzoquinon (615-94-1)	 GHS07	302, 312, 315, 319, 332, 335	261, 280, 305+351+338
2-Brom-5-methylpyridin (3510-66-5)	 GHS07	315, 319, 335	261, 305+351+338
2-Brompyridin (109-04-6)	 GHS06	301, 310, 315, 319, 335	280, 302+352+310, 304+340+312, 301+310+330, 305+351+338, 337+313
3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran (110-87-2)	 GHS: 02, 07	225, 315, 319, 335	210, 261, 305+351+338
3-Brompyridin (626-55-1)	 GHS: 02, 07	226, 302, 315, 319, 335	261, 305+351+338
5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (1762-34-1)	 GHS07	302, 315, 319, 335	261, 305+351+338
6-Brom-3-pyridincarboxaldehyd (149806-06-4)	 GHS07	315, 319, 335	261, 305+351+338
Aceton (67-64-1)	 GHS: 02, 07	225, 319, 336	210, 233, 305+351+338
Acetonitril (75-05-8)	 GHS: 02, 07	225, 302+312+332, 319	210, 261, 280, 305+351+338, 370+378, 403+235
Acetylchlorid (75-36-5)	 GHS: 02, 05	225, 314	210, 260, 280, 305+351+338, 370+378, 403+235

Verwendete Chemikalien

Acrylnitril (107-13-1)		225, 301+311+331, 315, 317, 318, 335, 350, 361, 411	201, 210, 280, 301+310+330, 305+351+338+ 310, 308+313, 403+233
Adamantan (281-23-2)		400	273
Aluminiumchlorid (7446-70-0)	 GHS05	314	260, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Ammoniak 25 % (1336-21-6)	 GHS: 05, 09	315, 318, 412	280, 305+351+338+ 310
Ammoniumhexafluorophosphat (16941-11-0)	 GHS05	314	280, 305+351+338, 310
Benzol (71-43-2)	 GHS: 02, 07, 08	225, 301+311+331, 370	210, 260, 280, 301+310, 311
Borsäuretrimethylester (121-43-7)	 GHS: 02, 07	225, 312, 319, 360FD, 370	201, 210, 260, 302+352+312, 308+311, 337+313
Bortribromid (10294-33-4)	 GHS: 05, 06	330, 300, 314	260, 264, 280, 284, 305+352+338
Brom (7726-95-6)	 GHS: 05, 06, 09	314, 330, 400	260, 273, 280, 284, 305+351+338, 310
Chloroform-d (865-49-6)	 GHS: 06, 08	302, 315, 319, 331, 351, 361d, 372	302+352, 304+340, 305+351+338, 308+310
Cobalt(II)-chlorid (7646-79-9)	 GHS: 07, 08, 09	317, 319, 334, 341, 350i, 360F, 412	201, 261, 280, 284, 304+340, 308+313
Dichlormethan (75-09-2)	 GHS08	315, 319, 335, 336, 351, 373	281, 302+352, 305+351+338, 314
Dicyclohexylamin (101-83-7)	 GHS: 05, 07, 09	301+311, 314, 410	273, 280, 301+310+330, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Diethylether (60-29-7)	 GHS: 07, 07	224, 302, 336	210, 240, 304+340, 403+233

Verwendete Chemikalien

Diisopropylamin (108-18-9)	  	225, 302, 314, 331	210, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338, 403+233
	GHS: 02, 05, 07		
Dimethyl-4-aminopyridin (1122-58-3)	 	301, 310, 315, 319, 335	280, 301+310+330, 302+352+310, 304+340+312, 305+351+338, 337+313
	GHS: 05, 06		
Dimethylformamid (68-12-2)	 	226, 312+332, 319, 360D	201, 280, 305+351+338, 308+313
	GHS: 07, 08		
DMSO (67-68-5)	-	-	-
Eisen (7439-89-6)	-	-	-
Ethanol (64-17-5)		225, 319	210, 280, 305+351+338, 337+313, 603+235
	GHS02		
Ethylacetat (141-78-6)	 	225, 319, 336, EUH066	210, 233, 240, 305+351+338, 403+235
	GHS: 02, 07		
Ethylenglykol (107-21-1)		302, 373	260, 301+312+330
	GHS07		
HBTU (94790-37-1)		315, 317, 319, 334, 335	261, 280, 384, 304+340, 305+351+338, 342+311
	GHS07		
Kalium (7440-09-7)	 	260, 314	223, 231+232, 280, 305+351+338, 370+378, 422
	GHS: 02, 05		
Kaliumhydroxid (1310-58-3)	 	290, 302, 314	280, 301+312+330, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
	GHS: 05, 07		
Kaliumpermanganat (7722-64-7)	  	272, 302, 410	220, 273, 501
	GHS: 03, 07, 09		
Kalium- <i>tert</i> -butanolat (865-47-4)	 	228, 260, 314	210, 231+232, 280, 305+351+338, 370+378, 402+404
	GHS: 02, 05		
Mangan (7439-96-5)	-	-	-
Methanol (67-56-1)	  	225, 301+311+331, 370	210, 280, 302+352, 403+235
	GHS: 02, 06, 08		

Verwendete Chemikalien

<i>N,N</i> -Dimethylanilin (121-69-7)	 GHS: 06, 08, 09	301+311+331, 351, 411	261, 273, 280, 301+310+330, 302+352+312, 403+233
Natrium (7440-23-5)	 GHS: 02, 05	260, 314	223, 231+232, 280, 370+378 422
Natriumiodid (7681-82-5)	 GHS09	315, 319, 400	273, 305+351+338
Natriumperiodat (7790-28-5)	 GHS: 03, 05, 08, 09	271, 314, 372, 400	210, 260, 280, 305+351+338, 370+378, 371+380+375
Natriumtetraphenylborat (143-66-8)	 GHS06	301	301+310
Natriumthiosulfat (10102-17-7)	-	-	-
<i>n</i> -BuLi (109-72-8)	 GHS: 02, 05, 07, 08, 09	225, 250, 260, 304, 314, 336, 361f, 411, 373, EUH014	210, 240, 273, 280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310, 370+378, 402+404
<i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -(2-hydroxyethyl)anilin (92-50-2)	 GHS07	302, 315, 319, 335	261, 305+351+338
<i>n</i> -Hexan (110-54-3)	 GHS: 02, 07, 08, 09	225, 304, H315, 336, 361f, 373, 411	210, 240, 273, 301+330+331, 302+352, 314, 403+233
Nickelchlorid (7718-54-9)	 GHS: 06, 08, 09	301+331, 315, 317, 334, 341, 350i, 360D, 372, 410	201, 261, 280, 284, 301+310+330, 304+340+311, 308+313, 403+233
Nitrilotriessigsäure (139-13-9)	 GHS: 07, 08	302, 319, 351	281, 305+351+338, 308+313
<i>n</i> -Pentan (109-66-0)	 GHS: 02, 07, 08, 09	225, 304, 336, 411	210, 261, 273, 301+310, 331

Verwendete Chemikalien

Petrolether 50-70		225, 304, H315, 336, 361f, 373, 411	210, 240, 273, 301+330+331, 302+352, 314, 403+233
	GHS: 02, 07, 08, 09		
Phosphorylchlorid (10025-87-3)		330, 302, 314, 372, EUH014, EUH029	233, 271 280, 301+330+331, 305+351+338
	GHS: 05, 06, 08		
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure (104-15-4)		290, 314, 335	260, 280, 303+361+353, 404+340+310, 305+351+338
	GHS07		
Pyridin (110-86-1)		225, 302, 312, 332	210, 302+352, 304+340, 403+235
	GHS: 02, 07		
Pyridinium <i>p</i> -toluenesulfonat (PPTS) (24057-28-1)		315, 319, 335	361, 305+351+338
	GHS07		
Rutheniumchlorid (14898-67-0)		314	305+351+338, 310, 280
	GHS05		
Salzsäure (7647-01-0)		314, 335, 290	234, 260, 305+351+338, 303+361+363, 304+340, 309+311, 501
	GHS: 05, 07		
Schwefelsäure konz. (7664-93-9)		290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
	GHS05		
Sephadex C25® (32886-59-3)	-	-	-
<i>t</i> -BuLi (594-19-4)		225, 250, 260, 304, 314, 336, 411	210, 22, 223, 231+232, 370+378, 422
	GHS: 02, 05, 07, 08, 09		
<i>t</i> -Butylbromid (507-19-7)		225	210
	GHS: 02		
Tetrahydrofuran (109-99-9)		225, 319, 335, 351, EUH019	210, 240, 305+351+338, 308+313, 403+233, 210, 240
	GHS: 02, 07, 08		
Toluol (108-88-3)		225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 240, 301+330+331, 302+352, 314+352, 314, 403+233
	GHS: 02, 07, 08		

Verwendete Chemikalien

Tribromadamantan (707-34-6)	-	-	-
Tributylzinnhydrid (688-73-3)		226, 301, 312, 315, 319, 372, 410	273, 280, 301+310, 305+351+338, 314, 501
	GHS: 02, 06, 08, 09		
Triethylamin (121-44-8)		225, 302, 311+331, 314, 335	210, 280, 361, 303+361+353, 305+351+338, 370+378
	GHS: 02, 06, 05		
Trifluoressigsäure (76-05-1)		314, 332, 412	273, 280, 305+351+338, 310
	GHS: 07, 05		
Trimesinsäure (554-95-0)		315, 319, 335	261, 305+351+338
	GHS07		
Wasserstoffperoxid 10 % (7722-84-1)		302, 318	280, 305+351+338, 310, 301+312, 330, 501
	GHS: 05, 07		
Zinkchlorid (7646-85-7)		314	280, 305+351+338, 310
	GHS05		

6. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung der zwei Ruthenium-Komplexe 35 und 37 und der zwei Nickel-Komplexe 39 und 40 . Aufgrund der besseren Übersicht, wurde hier jeweils nur eins der beiden Konfigurationsisomere (Λ -Form) dargestellt. In Rot sind die Elektronen-Akzeptor-Funktionen, in Blau die Elektronen-Donator-Funktionen und in Grün die jeweilige Triester-Basis dargestellt.	13
Abbildung 2: Schematische Synthesestrategie zur Herstellung des parallel angeordneten Trichromophors.	20
Abbildung 3: Schematische Darstellung einer elektromagnetischen Welle. B beschreibt die magnetische und E die elektrische Feldkomponente. Der Wellenvektor k beschreibt die Richtung der Lichtwelle (entnommen aus Ref.: ^[27]).	22
Abbildung 4: Lineare und nichtlineare Antwort der elektrischen Polarisation (P) auf die Stärke des einfallenden elektrischen Feldes (E) (entnommen und angepasst aus Ref.: ^[27]).	24
Abbildung 5: Schematische Energielevel-Betrachtung zu den NLO-Effekten: (I) Summenfrequenzerzeugung (SFG), (II) Differenzfrequenzerzeugung (DFG), (III) Spezialfall von (I), wenn $\omega_1 = \omega_2$: Frequenzverdopplung (SHG) und (IV) Frequenzverdreifung (THG) als Beispiel für einen NLO-Effekt dritter Ordnung, der nur bei hohen Feldstärken beobachtbar ist. Die obere, gestrichelte Linie steht hier für ein virtuelles Energieniveau, das sich aus den Energiezuständen des Moleküls, sowie mehrerer Photonen des Strahlungsfeldes, zusammensetzt (entnommen und angepasst aus Ref.: ^[31]).	26
Abbildung 6: Links: Schematische Darstellung des SHG-Effektes, (g) und (a) stellen dabei den Grund- bzw. angeregten Zustand dar; der SHG-Effekt kann als Spezialfall des Frequenzmischens verstanden werden, für $\omega_1 = \omega_2$, beispielsweise für monochromatische Lichtquellen mit hoher Photonendichte. Die gestrichelte Linie stellt einen virtuellen Zustand dar, der sich aus den Energiezuständen des Moleküls, sowie einem oder mehrerer Photonen des Strahlungsfeldes, zusammensetzt. Rechts: Geometrie der Frequenzverdopplung durch ein NLO-Material; bei idealen Bedingungen ist es möglich beinahe die gesamte Feldstärke des einfallenden Lichtes umzuwandeln (entnommen und angepasst aus Ref.: ^[31]).	27
Abbildung 7: <i>p</i> -Nitroanilin als Prototyp für typische 1D-D- π -A-Chromophore im molekularen xyz -Koordinatensystem (entnommen und angepasst aus Ref.: ^[27]).	28
Abbildung 8: Resonanzform im Grundzustand (links) und im angeregten Zustand (rechts).	29
Abbildung 9: Links: Beispiel für ein 1D-Chromophor, <i>p</i> -Nitroanilin; Rechts: Beispiel für ein 2D-Chromophor, 3,5-Dinitroanilin. Darunter sind jeweils die charakteristischen Parameter für die NLO-Chromophore gezeigt. ^[21,31]	31
Abbildung 10: Strukturtemplate für dipolare NLO-Chromophore und nicht-dipolare NLO-Chromophore. ^[21,36]	32

Abbildung 11: Abhängigkeit der Parameter β , $\Delta\mu_{ag}$, μ_{ag} und ΔE von der Donator- bzw. Akzeptorstärke (entnommen und angepasst aus Ref.: ^[39]).....	34
Abbildung 12: Vereinfachte Darstellung der Rayleigh-Streuung (RS) und der Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS) (entnommen und angepasst aus Ref.: ^[27]).....	35
Abbildung 13: Zusammenhang zwischen der eingestrahlten Intensität $I\omega$ und der Intensität des HRS-Signals $I2\omega$ (entnommen aus Ref.: ^[44]).....	36
Abbildung 14: Der quadratische Koeffizient GB^2 wird aus den gemessenen Kurven (siehe Abbildung 13) erhalten: (entnommen und angepasst aus Ref.: ^[44]).....	37
Abbildung 15: Vereinfachter, schematischer Aufbau des HRS-Setups (entnommen und angepasst aus Ref.: ^[46]) L: zylindrische Linsen, BS: Strahlteiler, PN: PIN-Diode, SWP: Wellenlängendurchlaßfilter, PS: Polarisationsverwürfler, SL: Sammellinse, FL: fokussierende Linse, CM: Konfokalen Spiegel...	39
Abbildung 16: Ruthenium(II)-tris(2,2'-bipyridin)-Komplex 1 für LB-Filme, ^[64] der Rhenium(I)komplex 2 ^[65] und ein Fe(salen)(4-Y-pyridin) ₃ -Komplex 3 . ^[67]	42
Abbildung 17: Beispiele für dipolare Pyridyl-Komplexe; links die 4-Alkenyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin-Komplexe ^[71] 4 und 5 , rechts die 4-Stryrylpyridin-Komplexe 6 ^[73] und 7 ^[74] und ein heterobimetallischer Ferrocenyl-Komplex 8 . ^[76]	44
Abbildung 18: Beispiele für homoleptische Tris(bipy)-Komplexe mit symmetrisch-substituierten 2,2'-Bipyridin-Liganden, die entweder Donator-Gruppen (9 ^[72] und 11 ^[77]) oder Akzeptor-Gruppen (10 ^[77]) tragen. Die β -Werte von 10 konnten nicht ermittelt werden, wohingegen für die Ru(II)komplexe (11) per HRS bis zu $1000 \cdot 10^{-30}$ esu gemessen werden konnten.	44
Abbildung 19: Heteroleptische Komplexe 12 , ^[87] 13 ^[88] (ca. $40 \cdot 10^{-30}$ esu) und 14 ^[88] (ca. $230 \cdot 10^{-30}$ esu).	45
Abbildung 20: Links: Der Photochemie der Ruthenium(II)poly(pyridyl)-Komplexe liegt der MLCT-Übergang bei ca. 450 nm zugrunde. Es kommt zu einer Ladungstrennung unter Bildung eines Bipyridyl-Radikalanions und eines Ruthenium(III)-Kations (entnommen und angepasst aus Ref. ^[93] Kapitel 5, Seite 839). Rechts: Ruthenium(II)-Komplex 15 aus der Arbeitsgruppe Meyer als Beispiel für ein Donor-Chromophor-Akzeptor-System. ^[95] a) MLCT-Anregung, b) Elektronentransfer auf den Elektronenakzeptor, c) Rückreaktion von b), d) Elektronentransfer vom Donor, wodurch die Ladungstrennung erzielt wird.....	46
Abbildung 21: Absorptions- und Emissionsspektrum von [Ru(bipy) ₃]Cl ₂ in wässriger Lösung bei Raumtemperatur (entnommen aus Ref.: ^[92])	46
Abbildung 22: Links die schematische Anordnung der D-A-Einheiten in den Calix[4]aren-Derivaten. ^[102] Als Beispiele sind hier die dipolaren Nitrocalix[4]arene 16 ($\beta_{EFISHG} = 30 \cdot 10^{-30}$ esu) ^[100] und mit zusätzlichen Alkinbrücken 17 ($\beta_0 HRS = 94 \cdot 10^{-30}$ esu) ^[102] gezeigt.	47
Abbildung 23: Der Trichromophor 18 von Liao et al. ($\beta = 237 \cdot 10^{-30}$ esu). ^[104]	48

Abbildung 24: D- π -A-substituierter Ziel-Chromophor 10 und beispielhaft mögliche Verknüpfungspunkte (A und B) für verschiedene Synthesestrategien. B deutet dabei die direkte Funktionalisierung des Bipyridinkerns an und A die C–C-Bindungsknüpfung durch eine Kreuzkupplungsreaktion von verschiedenen Pyridinvorstufen.....	50
Abbildung 25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz, RT) der Schlüsselverbindungen 7 und 10 in CDCl_3 und CD_2Cl_2 aus der Syntheseroute des Einzelstrang-Chromophors (vgl. Reaktionsschema 2). * = CDCl_3 oder CD_2Cl_2 ; # = Schliff fett.	53
Abbildung 26: Darstellung von 2,2'-Bipyridin und den dazugehörigen Protonenpositionen, wie sie in der Studie von Pazderski <i>et al.</i> ^[121] veröffentlicht wurde.....	57
Abbildung 27: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT) von Verbindung 16 in Aceton- d_6 . Der aromatische Bereich ist zusätzlich vergrößert dargestellt. * = Aceton- d_6 ; # = Schliff fett.....	57
Abbildung 28: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT) von Verbindung 17 in Acetonitril- d_3 . Der aromatische Bereich ist zusätzlich vergrößert dargestellt. * = Acetonitril- d_3	60
Abbildung 29: I: ESI-Massenspektrum der Verbindung 19 . II: die theoretisch berechnete Isotopenverteilung und III: als vergrößerter Ausschnitt aus dem Spektrum. Berechnete und gefundene Isotopenpeaks mit den theoretischen Intensitäten $[\text{M}]^{2+}$: $m/z = 406.67$ (ber.: 406.67, 100 %), 407.17 (ber.: 407.17, 55 %), 407.67 (ber.: 407.66, 54 %), 408.17 (ber.: 408.16, 26 %), 408.67 (ber.: 408.66, 13 %), 409.17 (ber.: 409.16, 4 %), 409.66 (ber.: 409.66, 2 %) und 410.17 (ber.: 410.16, 1 %).	62
Abbildung 30: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, RT) von Verbindung 19 in Aceton- d_6	63
Abbildung 31: $^1\text{H-VT-NMR}$ -Experiment von Komplex 19 in Aceton- d_6 . Gestaffelte Darstellung der einzelnen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1-13 (193-313 K, erhöht jeweils um 10 K).	65
Abbildung 32: I: ESI-Massenspektrum der Verbindung 20 . II: die theoretisch berechnete Isotopenverteilung und III: als vergrößerter Ausschnitt aus dem Spektrum. Berechnete und gefundene Isotopenpeaks mit den theoretischen Intensitäten $[\text{M}]^{2+}$: $m/z = 371.10$ (ber.: 371.63, 100 %), 371.63 (ber.: 372.13, 50 %), 372.10 (ber.: 372.62, 51 %), 372.63 (ber.: 373.13, 23 %).	67
Abbildung 33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz, RT) in Aceton- d_6 des paramagnetischen Nickel(II)-Komplexes 20 (unten) im Vergleich zu dem diamagnetischen Ruthenium(II)-Referenzkomplex 17 (oben). Das untere Spektrum ist dabei nur ein Ausschnitt bis 16 ppm.	68
Abbildung 34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) von Verbindung 20 in Aceton- d_6 bei Raumtemperatur.	69
Abbildung 35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz, RT) in Aceton- d_6 des Zink-Komplexes 22 (unten) und des analogen Ruthenium-Komplexes 16 (oben) im Vergleich.....	70
Abbildung 36: Überblick der Synthesestrategien, die bisher im Arbeitskreis Heck getestet wurden. a) Retrosynthese für die dreifache Doppelbindungsknüpfung durch die HWE-Reaktion einer Formyl-Gruppe mit einer Phosphonat-Funktion. b) Nucleophile Substitution, Verether- bzw. Veresterung an der Hydroxy-Funktion des Einzelstrangs mit beispielsweise Tris[3-	

(chlordimethylsilyl)propyl]phenylsilan (I), 2,4,6-Tris(brommethyl)mesitylen (II), Nitrilotriessigsäure (III).....	71
Abbildung 37: MALDI-Spektrum; aufgetragen aus Dichlormethan von 29 ; Matrix: Gentisinsäure (DHB, M = 154.12 g/mol).....	75
Abbildung 38: MALDI-Spektrum von Verbindung 29 vergrößerter Ausschnitt. Oben rechts ist das theoretisch berechnete Isotopenverhältnis gezeigt.	75
Abbildung 39: ¹ H-NMR Spektrum (300 MHz, RT) in CD ₂ Cl ₂ der Verbindung 29 (unten) und Verbindung 31 (oben). * = CD ₂ Cl ₂ ; # = Schliff fett.....	76
Abbildung 40: Ausschnitt aus dem MALDI-MS-Spektrum von Verbindung 31 mit [M+H] ⁺ -Molekülfragment.....	77
Abbildung 41: I: ESI-Massenspektrum der Verbindung 35 . II: die theoretisch berechnete Isotopenverteilung und III: als vergrößerter Ausschnitt aus dem Spektrum. Berechnete und gefundene Isotopenpeaks mit den theoretischen Intensitäten [M] ²⁺ : m/z = 677.73 (ber.: 677.73, 29 %), 678.23 (ber.: 678.23, 46 %), 678.73 (ber.: 678.73, 62 %), 679.23 (ber.: 679.23, 100 %), 679.73 (ber.: 679.73, 68 %), 680.23 (ber.: 680.23, 63 %), 480.73 (ber.: 680.73, 39 %), 681.23 (ber.: 681.23, 15 %).	81
Abbildung 42: ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, RT) von Verbindung 35 in Acetonitril- <i>d</i> ₃ mit Vergrößerung des aromatischen Bereichs.....	83
Abbildung 43: ¹ H, ¹ H-COSY-Spektrum (300 MHz, RT) von Verbindung 35 in Acetonitril- <i>d</i> ₃ mit Diagonal- und Kreuzsignalen und den dazugehörigen Kopplungen.	83
Abbildung 44: 2D-DOSY-Spektrum (400 MHz, RT) in Acetonitril- <i>d</i> ₃ von Verbindung 35 . Der Diffusionskoeffizient ist in cm ² s ⁻¹ angegeben. Die Rohdaten (PFG-NMR-Spektrum) wurden mit der <i>Bayesian</i> DOSY Transformation von <i>MestReNova</i> umgewandelt.....	84
Abbildung 45: ¹ H-NMR-Zeitexperiment (300 MHz, RT) in CD ₂ Cl ₂ zur Beobachtung der Umsetzung des Triesters 24 mit dem Ru(DMSO) ₄ Cl ₂ (34).....	84
Abbildung 46: Optimierte Geometrie der mononuklearen, dikationischen Komplexeinheit (Λ-Form) 35 mit B3LYP/Def2TZVP. Wasserstoffatome sind in dieser Abbildung nicht gezeigt.....	85
Abbildung 47: IR-Spektrum des Komplexes 35 in blau dargestellt und des dazugehörigen, unkoordinierten Ligandensystems 24 in schwarz dargestellt; KBr-Pressling.....	86
Abbildung 48: ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, RT) in Acetonitril- <i>d</i> ₃ von Verbindung 37	88
Abbildung 49: MALDI-Spektrum von Verbindung 37 (Matrix: 9-Nitroanthracen).....	89
Abbildung 50: Optimierte Geometrie der mononuklearen Komplexeinheit (Δ-Form) 37 mit B3LYP/Def2TZVP. Wasserstoffatome sind in dieser Abbildung nicht gezeigt.	90
Abbildung 51: I: ESI-Massenspektrum der Verbindung 39 . II: die theoretisch berechnete Isotopenverteilung als Strichspektrum und III: als vergrößerter Ausschnitt aus dem Spektrum. Berechnete und gefundene Isotopenpeaks mit den theoretischen Intensitäten [M] ²⁺ : m/z = 657.243 (ber.: 657.24, 100 %), 657.744 (ber.: 657.72, 86 %), 658.244 (ber.: 658.24, 77 %), 658.744 (ber.:	

658.74, 47 %), 659.252 (ber.: 659.24, 24 %), 659.754 (ber.: 659.74, 10 %), 660.257 (ber.: 660.24, 5 %), 660.755 (ber.: 660.74, 2 %), 661.255 (ber.: 661.24, 0.7 %), 661.762 (ber.: 661.74, 0.2 %).....	92
Abbildung 52: ¹ H-NMR Spektrum (300 MHz, RT) von Verbindung 39 in Aceton- <i>d</i> ₆	93
Abbildung 53: IR-Spektren von Komplex 39 (hier in schwarz dargestellt) und dem entsprechenden Ruthenium-Vergleichskomplex 35 (hier in rot dargestellt).....	93
Abbildung 54: ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, RT) von Komplex 40 in Acetonitril- <i>d</i> ₃	95
Abbildung 55: I: ESI-Massenspektrum der Verbindung 40 . II: die theoretisch berechnete Isotopenverteilung als Strichspektrum und III: als vergrößerter Ausschnitt aus dem Spektrum. Berechnete und gefundene Isotopenpeaks mit den theoretischen Intensitäten [M] ²⁺ : m/z = 737.821 (ber.: 737.814, 100 %), 738.323 (ber.: 738.316, 99 %), 738.824 (ber.: 738.817, 90 %), 739.321 (ber.: 739.313, 58 %), 739.826 (ber.: 739.815, 31 %), 740.333 (ber.: 740.317, 14 %), 740.831 (ber.: 740.814, 6 %), 741.332 (ber.: 741.312, 3 %), 741.837 (ber.: 741.813, 1 %), 742.337 (ber.: 742.315, 0.3 %)....	97
Abbildung 56: Schematische Darstellung eines MO-Diagramms für einen oktaedrischen Komplex. Eingezeichnet sind die <i>d</i> → <i>d</i> -Übergänge, die π→π*-Übergänge und die MLCT-Übergänge (π→ <i>d</i> ; <i>d</i> →π*). Gestrichelte Verbindungslinien wurden nur zu denjenigen Niveaus gezeichnet, zu denen die d-Orbitale des Metalls beitragen. ^[146,147]	99
Abbildung 57: UV/Vis-Spektren der drei hexadentalen, überkappten Ligandensysteme 24 , 28 und 31 in Dichlormethan.....	100
Abbildung 58: UV/Vis-Spektren (RT) in Aceton der homoleptischen tris-bipyridyl-Komplexe (die Komplexe, die das Nitrilotriessigsäuretriester-basierte Ligandensystem 24 beinhalten sind schwarz dargestellt (hier L ¹) und die Komplexe, die die Adamantangerüst-basierte Basisstruktur 28 tragen (hier L ²) sind rot dargestellt).....	101
Abbildung 59: UV/Vis-Spektren aller Einzelstrangkomplexe der Form [M(bipy) ₂ (L)][PF ₆] ₂ in Aceton (L ¹ entspricht 7 und ist in schwarz dargestellt; L ² entspricht 10 und ist in rot dargestellt).....	103
Abbildung 60: Vereinfachte Darstellung eines <i>Perrin-Jablonski</i> -Fluoreszenz-Diagramms für einen bei 460 nm leuchtenden Fluoreszenz-Farbstoff. Es sind 1-Photonen- (360 nm), 2-Photonen- (720 nm) und 3-Photonen- (1080 nm) Anregung gezeigt. ^[1]	105
Abbildung 61: Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren der Ruthenium-Komplexe 16 und 17 . Gemessen in Aceton bei RT; Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren: 380 nm (16) und 390 nm (17).....	106
Abbildung 62: Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren der Nickel-Komplexe 19 und 20 . Gemessen in Aceton bei RT; Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren: 380 nm....	106
Abbildung 63: Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren der Ruthenium-Komplexe 35 und 37 . Gemessen in Aceton bei RT; Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren: 360 nm; Emissionswellenlänge für die Extinktion: 410 nm (35) und 400 nm (37).	107

Abbildung 64: Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren der Nickel-Komplexe 39 und 40 . Gemessen in Aceton bei RT; Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren: 375 nm, 410 nm (40) und 388 nm, 410 nm (39).	107
Abbildung 65: Die drei Modellfragmente 41 , 35 und 37 ohne Rutheniumzentren und die statische erste Hyperpolarisierbarkeit in [10^{-30} esu].	110
Abbildung 66: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 29 in CD_2Cl_2 (* = Lösungsmittelsignal).	178
Abbildung 67: ^{13}C -NMR (75 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 29 in CD_2Cl_2	178
Abbildung 68: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 31 in CD_2Cl_2 (* = Lösungsmittelsignal).	179
Abbildung 69: ^1H , ^1H -COSY-NMR (300 MHz, RT) Spektrum von 31 in CD_2Cl_2	179
Abbildung 70: ^1H -NMR (400 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 33 in CD_2Cl_2 (* = Lösungsmittelsignal).	180
Abbildung 71: ^{13}C -NMR (100 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 33 in CD_2Cl_2	180
Abbildung 72: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 16 in Aceton- d_6 (* = Lösungsmittelsignal, # = Wasser).	181
Abbildung 73: ^{13}C -NMR (75 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 16 in Aceton- d_6	181
Abbildung 74: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 17 in Acetonitril- d_3 (* = Lösungsmittelsignal).	182
Abbildung 75: ^{13}C -NMR (75 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 17 in Acetonitril- d_3	182
Abbildung 76: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 22 in Aceton- d_6 (* = Lösungsmittelsignal, # = Diethylether).	183
Abbildung 77: ^1H , ^1H -COSY-NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 22 in Aceton- d_6	183
Abbildung 78: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 19 in Aceton- d_6	184
Abbildung 79: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 20 in Aceton- d_6	184
Abbildung 80: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 35 in Acetonitril- d_3	185
Abbildung 81: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 35 in Aceton- d_6	185
Abbildung 82: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 39 in Aceton- d_6	186
Abbildung 83: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung 40 in Acetonitril- d_3	186
Abbildung 84: IR-Spektrum von Verbindung 29 (KBr-Pressling).	187
Abbildung 85: IR-Spektrum von Verbindung 31 (KBr-Pressling).	187
Abbildung 86: IR-Spektrum von Verbindung 16 (KBr-Pressling).	188
Abbildung 87: IR-Spektrum von Verbindung 17 (KBr-Pressling).	188
Abbildung 88: IR-Spektrum von Verbindung 19 (KBr-Pressling).	189
Abbildung 89: IR-Spektrum von Verbindung 20 (KBr-Pressling).	189
Abbildung 90: IR-Spektrum von Verbindung 35 (KBr-Pressling).	190
Abbildung 91: IR-Spektrum von Verbindung 37 (KBr-Pressling).	190

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 92: IR-Spektrum von Verbindung 39 (KBr-Pressling)	191
Abbildung 93: IR-Spektrum von Verbindung 40 (KBr-Pressling)	191
Abbildung 94: IR-Spektrum von Verbindung 22 (KBr-Pressling)	192

7. Schemataverzeichnis

Reaktionsschema 1: Formylierung von <i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -(2-hydroxyethyl)anilin (1) und Einführung einer THP-Schutzgruppe im letzten Schritt dieser Synthesesequenz.	51
Reaktionsschema 2: Synthese des dipolaren Einzelstrang-Chromophors 10 . ^[6]	52
Reaktionsschema 3: <i>Negishi</i> -Kreuzkupplung zur Herstellung des unsymmetrisch-substituierten Bipyridins 14	54
Reaktionsschema 4: Synthese des Einzelstrang-Ruthenium-Komplexes 16	56
Reaktionsschema 5: Synthese des Einzelstrang-Ruthenium-Komplexes 17	59
Reaktionsschema 6: Synthese des Einzelstrang-Nickel-Komplexes 19	61
Reaktionsschema 7: Synthese des Einzelstrang-Nickel-Komplexes 20	66
Reaktionsschema 8: Synthese des Einzelstrang-Zink-Komplexes 22	70
Reaktionsschema 9: <i>Steglich</i> -Veresterung des Aldehyds 10 und Nitrilotriessigsäure 23	72
Reaktionsschema 10: Synthese von 1,3,5-Tris-(2-carboxyethyl)-adamantan. ^[135]	73
Reaktionsschema 11: <i>Steglich</i> -Veresterung des Aldehyds 10 mit 1,3,5-Tris-(2-carboxyethyl)-adamantan (28).	73
Reaktionsschema 12: Produkt 31 der Veresterung von Trimesinsäure (30) mit dem Einzelstrang 10 . 76	
Reaktionsschema 13: Variation der Elektronen-Akzeptorfunktion zu Produkt 32 durch die Umsetzung mit Malonsäuredinitril von <i>Büchert et al.</i> ^[2]	78
Reaktionsschema 14: Variation der Elektronen-Akzeptorfunktion zu Produkt 33 durch die Umsetzung mit Malonsäuredinitril.	79
Reaktionsschema 15: Komplexierung des Triesters 24 an Ruthenium(II) und dem gewünschten Zielkomplex 35 (hier ist nur die Λ -Form gezeigt).	80
Reaktionsschema 16: Reaktionsgleichung zur Herstellung des Tris(bipyridyl)-Komplexes 37 (hier ist nur die Λ -Form gezeigt).	87
Reaktionsschema 17: Komplexierung des Triesters 24 an Ruthenium(II) und dem gewünschten Zielkomplex 39 (hier ist nur die Λ -Form gezeigt).	91
Reaktionsschema 18: Herstellung des Nickel(II)-Komplexes 40 (hier ist nur die Λ -Form gezeigt). ...	94

8. Literaturverzeichnis

- [1] A. Diaspro, P. Bianchini, G. Vicidomini, M. Faretta, P. Ramoino, C. Usai, *BioMedical Engineering OnLine* **2006**, 5:38.
- [2] Marina Büchert, *Dissertation*, Hamburg, **2012**.
- [3] Christian Lukaschek, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, Hamburg, **2012**.
- [4] S. Di Bella, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5842–5849.
- [5] R. F. Beeston, W. S. Aldridge, J. A. Treadway, M. C. Fitzgerald, B. A. DeGraff, S. E. Stitzel, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4368–4379.
- [6] M. Büchert, T. Steenbock, C. Lukaschek, M. C. Wolff, C. Herrmann, J. Heck, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 14351–14361.
- [7] J. Holtmann, E. Walczuk, M. Dede, C. Wittenburg, J. Heck, G. Archetti, R. Wortmann, H.-G. Kuball, Y.-H. Wang, K. Liu et al., *J. Phy. Chem. B* **2008**, 112, 14751–14761.
- [8] F. Terenziani, G. D'Avino, A. Painelli, *ChemPhysChem* **2007**, 8, 2433–2444.
- [9] A. Datta, S. K. Pati, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1305–1323.
- [10] "Internet Live Stats. n.d. Anzahl der Internetnutzer weltweit in den Jahren 1997 bis 2014 sowie eine Schätzung für die Jahre 2015 und 2016 (in Millionen). Statista. Zugriff am 8. August 2017. Verfügbar unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/186370/umfrage/anzahl-der-internetnutzer-weltweit-zeitreihe/>".
- [11] "eMarketer. n.d. Anzahl der Internetnutzer weltweit in den Jahren 2013 bis 2016 sowie eine Prognose bis 2021 (in Milliarden). Statista. Zugriff am 8. August 2017. Verfügbar unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/369356/umfrage/prognose-zur-anzahl-der-internetnutzer-weltweit/>".
- [12] "ard-zdf-onlinestudie.de Zugriff am 8. August 2017. Verfügbar unter <http://www.ard-zdf-onlinestudie.de/>".
- [13] "Destatis Pressemitteilung Nr. 430: 81 % der Internetnutzer gehen per Handy oder Smartphone ins Internet Zugriff am 8. August 2017. Verfügbar unter https://www.destatis.de/DE/PresseService/Presse/Pressemitteilungen/2016/12/PD16_430_63931.html;jsessionid=BF8309CC9FD1BA6453E55A08F5091EC3.cae1".
- [14] "DSLweb: Q4 2016: Gemeinsam für mehr Glasfaser - Kommt bald Bewegung in den Netzausbau? Zugriff am 8. August 2017. Verfügbar unter <https://www.dslweb.de/breitband-report-deutschland-q4-2016.php>".
- [15] D. Dini, M. J. F. Calvete, M. Hanack, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 13043–13233.
- [16] K. Kato, *IEEE J. Quantum Electron.* **1986**, 22, 1013–1014.

- [17] Robert W. Munn, *Principles and applications of nonlinear optical materials*, Blackie, London, **1993**.
- [18] S. Suresh, D. Arivuoli, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2012**, 243–253.
- [19] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, Wiley, New York, **1991**.
- [20] G. H. Wagnière, *Linear and nonlinear optical properties of molecules*, Verl. Helvetica Chimica Acta, Basel, **1993**.
- [21] D. Bethell, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, 32, 1–414.
- [22] N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37–56.
- [23] a) E. A. Ziemann, S. Baljak, S. Steffens, T. Stein, N. van Steerteghem, I. Asselberghs, K. Clays, J. Heck, *Organometallics* **2015**, 34, 1692–1700; b) S. Steffens, M. H. Prosenc, J. Heck, I. Asselberghs, K. Clays, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 1999–2006; c) T. J. L. Silva, P. J. Mendes, M. H. Garcia, M. P. Robalo, J. P. Prates Ramalho, A. J. Palace Carvalho, M. Büchert, C. Wittenburg, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 3506–3517; d) S. Dabek, M. H. Prosenc, J. Heck, *Organometallics* **2012**, 31, 6911–6925; e) A. Abboto, L. Beverina, N. Manfredi, G. A. Pagani, G. Archetti, H.-G. Kuball, C. Wittenburg, J. Heck, J. Holtmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6175–6185.
- [24] J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 192, 1217–1254.
- [25] Jan Holtmann, *Dissertation*, Hamburg, **2009**.
- [26] L. Bergmann, C. Schaefer, *Optik. Lehrbuch der Experimentalphysik*, Walter de Gruyter; De Gruyter, Berlin, **1993 // 1989 // 1993**.
- [27] T. Verbiest, K. Clays, V. Rodriguez, *Second-Order Nonlinear Optical Characterization Techniques. An Introduction*, CRC Press, Boca Raton, **2009**.
- [28] D. Meschede, *Optik, Licht und Laser*, Vieweg+Teubner; Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2008**.
- [29] S. A. Rice, *Advances in Chemical Physics. Modern Nonlinear Optics, Part 2*, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, **2009**.
- [30] a) T. H. Maiman, *Nature* **1960**, 187, 493–494; b) J. Hecht, *Beam. The Race To Make The Laser*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2005**.
- [31] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Acad. Press, San Diego, **1995**.
- [32] a) B. J. Orr, J. F. Ward, *Molecular Physics* **1971**, 20, 513–526; b) W. Q. Tian, *J. Comput. Chem.* **2012**, 33, 466–470; c) K. L. Kott, C. M. Whitaker, R. J. McMahon, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 426–439; d) J. P. Coe, M. J. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2014**, 141, 124118.
- [33] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664.
- [34] J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1494–1498.
- [35] J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. prakt. Chem.* **1998**, 340, 99–111.

- [36] I. Ledoux, J. Zyss, J.S. Siegel, J. Brienne, J.-M. Lehn, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 440–444.
- [37] a) 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; b) N. Matzuzawa, D. A. Dixon, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *44*, 497–515.
- [38] a) C. B. Gorman, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 215–220; b) T. L. Kinnibrugh, S. Salman, Y. A. Getmanenko, V. Coropceanu, W. W. Porter, T. V. Timofeeva, A. J. Matzger, J.-L. Brédas, S. R. Marder, S. Barlow, *Organometallics* **2009**, *28*, 1350–1357.
- [39] S. R. Marder, D. N. Beratan, L.-T. Cheng, *Science* **1991**, *252*, 103–106.
- [40] S. M. Risser, D. N. Beratan, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7719–7728.
- [41] P. Zuliani, M. Del Zoppo, C. Castiglioni, G. Zerbis, S. R. Marder, J. W. Perry, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9935–9940.
- [42] S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 3798.
- [43] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2666.
- [44] K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2980–2983.
- [45] D. B. Hollis, *American Mineralogist* **1988**, *73*, 701–706.
- [46] J. Campo, F. Desmet, W. Wenseleers, E. Goovaerts, *Opt. Express* **2009**, *17*, 4587.
- [47] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2666–2682.
- [48] M. Stähelin, C. R. Moylan, D. M. Burland, A. Willetts, J. E. Rice, D. P. Shelton, E. A. Donley, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5595–5603.
- [49] A. Willetts, J. E. Rice, D. M. Burland, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7590–7599.
- [50] F. Sim, S. Chin, M. Dupuis, J. E. Rice, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1158–1163.
- [51] I. D. Morrison, R. G. Denning, W. M. Laidlaw, M. A. Stammers, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 1445–1453.
- [52] P. Kaatz, E. A. Donley, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 849–856.
- [53] H. Reis, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 14506.
- [54] C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, U. Meier, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 10688–10701.
- [55] L. Jensen, P. T. van Duijnen, *J. Appl. Phys.* **2005**, *123*, 74307.
- [56] a) Y. Tu, Y. Luo, H. Agren, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8971–8977; b) H. Reis, M. G. Papadopoulos, A. Grzybowski, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18537–18552; c) A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos, H. Reis, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2546–2553; d) H. Reis, A. Grzybowski, M. G. Papadopoulos, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10106–10120.
- [57] David R. Kanis, Mark A. Ratner, and Tobin J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195–242.
- [58] M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature* **1987**, *330*, 360–362.
- [59] W. Tam, J. C. Calabrese, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *144*, 79–82.

- [60] W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Nature* **1993**, 58–60.
- [61] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553–3590.
- [62] F. Blau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 1077–1078.
- [63] F. M. Jaeger, J. A. van Dijk, *Z. anorg. allg. Chem.* **1936**, 273–327.
- [64] J. Zyss, C. Dhenaut, T. Chauvan, I. Ledoux, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *206*, 409–414.
- [65] H. Sakaguchi, H. Nakamura, T. Nagamura, T. Ogawa, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 1715–1718.
- [66] J. C. Calabrese, W. Tam, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 244–245.
- [67] W. Chiang, D. M. Ho, D. Van Engen, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2886–2893.
- [68] W. Chiang, D. Van Engen, M. E. Thompson, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2369–2376.
- [69] a) L.-T. Cheng, W. Tam, D. F. Eaton, *Organometallics* **1990**, *9*, 2856–2857; b) M. S. Wrighton, H. B. Abrahamson, D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 4105–4109.
- [70] S. D. Cummings, L.-T. Cheng, R. Eisenberg, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 440–450.
- [71] a) B. J. Coe, M. C. Chamberlain, J. P. Essex-Lopresti, S. Gaines, J. C. Jeffery, S. Houbrechts, A. Persoons, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3284–3292; b) B. J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, A. Persoons, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 366–369.
- [72] M. Bourgault, C. Mountassir, H. LeBozec, I. Ledoux, G. Pucetti, J. Zyss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1623–1624.
- [73] M. Bourgault, T. Renouard, B. Lognoné, C. Mountassir, H. LeBozec, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 318–325.
- [74] D. R. Kanis, P. G. Lacroix, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10089–10102.
- [75] D. W. Bruce, A. Thornton, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *231*, 253–256.
- [76] a) M. J. G. Lesley, A. Woodward, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1355–1365; b) I. R. Whittall, M. G. Humphrey, *Organometallics* **1996**, *15*, 1935–1941.
- [77] J. Mata, S. Uriel, E. Peris, R. Llusar, S. Houbrechts, A. Persoons, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 197–202.
- [78] H. LeBozec, T. Renouard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 229–239.
- [79] O. Maury, H. LeBozec, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 691–704.
- [80] H.-J. Nie, J.-Y. Shao, J. Wu, J. Yao, Y.-W. Zhong, *Organometallics* **2012**, *31*, 6952–6959.
- [81] H. Le Bozec, T. Le Boudier, O. Maury, A. Bondon, I. Ledoux, S. Deveau, J. Zyss, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1677–1681.
- [82] G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (15), 4947–4954.
- [83] C. Feuvrie, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, J. P. Morrall, G. T. Dalton, M. Samoc, M. G. Humphrey, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8980–8985.

- [84] a) N. Ousaka, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1464–1468; b) B. J. Coe, S. P. Foxon, R. A. Pilkington, S. Sánchez, D. Whittaker, K. Clays, G. Depotter, B. S. Brunshwig, *Organometallics* **2015**, *34*, 1701–1715; c) T. Le Bouder, O. Maury, A. Bondon, K. Costuas, E. Amouyal, I. Ledoux, J. Zyss, H. Le Bozec, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12284–12299; d) V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26–34; e) U. Hahn, H. Luelf, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, F. Vögtle, L. de Cola, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15424–15432; f) S.-H. Hwang, K. S. Yoo, C. N. Moorfield, S.-W. Lee, G. R. Newkome, *J. Polym. Sci., B* **2004**, *42*, 1487–1495; g) J. Issberner, F. Vögtle, L. de Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 706–712.
- [85] N. Lemaître, A.-J. Attias, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1420–1427.
- [86] T. Le Bouder, L. Viau, J.-P. Guegan, O. Maury, H. Le Bozec, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3024–3033.
- [87] F. W. Vance, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4047–4053.
- [88] F. Khammar, A. P. Kerasidou, K. Iliopoulos, P. Savel, H. Akdas-Kilig, Y. Hamaizi, J.-L. Fillaut, B. Sahraoui, *J. Opt. Soc. Am. B* **2014**, *31*, 1555.
- [89] L. Labat, J.-F. Lamère, I. Sasaki, P. G. Lacroix, L. Vendier, I. Asselberghs, J. Pérez-Moreno, K. Clays, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 3105–3113.
- [90] R. Medishetty, J. K. Zareba, D. Mayer, M. Samoc, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *Advance Article*.
- [91] a) L. Ordroneau, V. Aubert, V. Guerchais, A. Boucekkine, H. LeBozec, A. Singh, I. Ledoux, D. Jacquemin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5845–5849; b) J. Akl, C. Billot, P. G. Lacroix, I. Sasaki, S. Mallet-Ladeira, I. Malfant, R. Arcos-Ramos, M. Romero, N. Farfán, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3518.
- [92] I. Asselbergh, K. Clays, A. Persoons, M. D. Ward, J. McCleverty, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2831–2839.
- [93] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159–244.
- [94] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2012**.
- [95] J. P. Paris, W. W. Brandt, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5001–5002.
- [96] J. A. Treadway, P. Chen, T. J. Rutherford, F. R. Keene, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6824–3826.
- [97] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277.
- [98] a) K. A. Maxwell, M. Sykora, J. M. DeSimone, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 71–75; b) J. Hankache, O. S. Wenger, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10145–10147; c) A. G. Bonn, O. Yuschenko, E. Vauthey, O. S. Wenger, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2864–2899; d) M. Kuss-Petermann, M. Orazetti, M. Neuburger, P. Hamm, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**,

- 139, 5225–5232; e) M. Skaisgirski, X. Guo, O. S. Wenger, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2432–2439.
- [99] a) T. Goodson III, C.H. Wang, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1837–1840; b) T. Goodson III, S. S. Gong, C. H. Wang, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4278–4283.
- [100] F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2054–2057.
- [101] E. Kelderman, L. Derhaeg, G. J. T. Heesink, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, N. F. van Hulst, A. Persoons, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1107–1110.
- [102] W. Wasikiewicz, G. Rokicki, J. Kielkiewicz. V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 230–232.
- [103] G. Hennrich, M. T. Murillo, P. Prados, H. Al-Saraierh, A. El-Dali, D. W., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7753–7761.
- [104] E. Kelderman, W. A. J. Starmans, J. P. M. van Duynhoven, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, L. Derhaeg, T. Verbiest, K. Clays, A. Persoons, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 412–417.
- [105] Y. Liao, K. A. Firestone, S. Bhattacharje, J. Luo, M. Haller, S. Hau, C. A. Anderson, D. Lao, B. E. Eichinger, B. H. Robinson, P. J. Reid, A. K.-Y. Jen, L. R. Dalton, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5434–5438.
- [106] R. D. Hancock, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1500–1524.
- [107] M. Hapke, L. Brandt, A. Lützen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2782–2797.
- [108] G. R. Newkome, J. Gross, A. K. Patri, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3013–3014.
- [109] G. Rama, A. Ardá, J.-D. Maréchal, I. Gamba, H. Ishida, J. Jiménez-Barbero, M. E. Vázquez, M. Vázquez López, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7030–7035.
- [110] a) J.-F. Kong, J.-R. Wang, L.-H. Yuan, X.-X. Lu, W.-P. Li, *Asian J. Chem.* **2013**, *25*, 3301–3306; b) D. Wenkert, R. B. Woodward, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 283–289.
- [111] M. Iyoda, H. Otsuka, K. Sato, N. Nisato, M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 80–87.
- [112] a) E.-i. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6738–6764; b) A. Lützen, M. Hapke, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2292–2297; c) M. Hapke, H. Staats, I. Wallmann, A. Lützen, *Synthesis* **2007**, *17*, 2711–2719.
- [113] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH; Wiley VCH, Weinheim, **2004 // 2009**.
- [114] U. Kiehne, J. Bunzen, H. Staats, A. Lützen, *Synthesis* **2007**, *7*, 1061–1069.
- [115] S. Triller, T. Dittmann, M. Bendig, J. Schnelle, T. Friedmann, J. Heck, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 3468–3470.
- [116] G. R. Dick, D. M. Knapp, E. P. Gillis, M. D. Burke, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2314–2317.
- [117] M. Kyakuno, S. Oishi, H. Ishida, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3756–3765.
- [118] E. A. P. Armstrong, R. T. Brown, M. S. Sekwale, N. C. Fletcher, X.-Q. Gong, P. Hu, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1714–1722.
- [119] J. D. Birchall, T. D. O'Donoghue, J. R. Wood, *Inorganica Chimica Acta* **1979**, *37*, 1461–1463.

- [120] A. R. Krause, *Inorganica Chimica Acta* **1978**, *31*, 241–242.
- [121] a) O. Maury, L. Viau, K. Sénéchal, B. Corre, J.-P. Guégan, T. Renouard, I. Ledoux, J. Zyss, H. Le Bozec, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4454–4466; b) N. D. McClenaghan, R. Passalacqua, F. Loiseau, S. Campagna, B. Verheyde, A. Hameurlaine, W. Dehaen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5356–5365; c) C. B. Spillane, N. C. Fletcher, S. M. Rountree, H. van den Berg, S. Chanduloy, J. L. Morgan, F. R. Keene, *J. Bio. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 797–807.
- [122] L. Pazderski, T. Pawlak, J. Sitkowski, L. Kozerski, E. Szłyk, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 450–457.
- [123] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, J. Behm, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1963–1970.
- [124] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Solution NMR of Paramagnetic Molecules*, Elsevier Science, Amsterdam, **2001**.
- [125] C. M. Harris, E. D. McKenzie, *J. inorg. nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1047–1068.
- [126] M. Wicholas, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *4*, 6946–6950.
- [127] a) H. Oluwatola Omoregie, P. Ojattah, O. E. Adeleke, J. A. O. Woods, F. Capitelli, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2015**, *45*, 469–475; b) V. I. Kornev, N. S. Buldakova, M. V. Didik, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *59*, 626–631.
- [128] K. E. Schwarzhans, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 975–982.
- [129] R. H. Holm, G. W. Everett Jr., and W. D. Horrocks Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1071.
- [130] James A. Happe, Raymond L. Ward, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1211.
- [131] a) R. von Ammon, R. D. Fischer, B. Kanellakopulos, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 45–62; b) R. von Ammon, R. D. Fischer, B. Kanellakopulos, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1072–1087; c) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, USA, **1993**.
- [132] H. Günzler, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [133] N. Gosh, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1969**, *5*, 841–843.
- [134] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602–615.
- [135] A. S. Abd-El-Aziz, E. A. Strohm, M. Ding, R. M. Okasha, T. H. Afifi, S. Sezgin, P. R. Shipley, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2010**, *20*, 592–603.
- [136] N. Pannier, W. Maison, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 1278–1284.
- [137] H. Stetter, M. Schwarz, A. Hirschhorn, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1629–1635.
- [138] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [139] P. Belser, A. von Zelewsky, *Helvetica Chimica Acta* **1980**, *63*, 1675–1702.
- [140] M. L. Myrick, M. K. de Armond, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7099–7107.

- [141] a) T. B. Rauchfuss (Ed.) *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2010**; b) B. R. James, E. Ochiai, G. L. Rempel, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1971**, 7, 781–784; c) P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 204–209.
- [142] C. S. Johnson Jr., *Prog. NMR Spectrosc.* **1999**, 203–256.
- [143] A. Dirksen, C. J. Kleverlaan, J. N. H. Reek, L. De Cola, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 5248–5256.
- [144] a) T. E. Engesser, M. R. Lichenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 789; b) Ingo Krossing, Ines Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116–2142.
- [145] C. Reichardt, *Organic Process Research & Development* **2007**, 11, 105–113.
- [146] Christian Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1988**.
- [147] P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**.
- [148] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Streudel, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2012**.
- [149] Peter W. Atkins, Julio de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Freiburg, **2006**.
- [150] G. Olbrechts, K. Wostyn, K. Clays, *Opt. Lett.* **1999**, 24, 403–405.
- [151] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, NY, **2010**.
- [152] a) S. J. Payne, G. L. Fiore, C. L. Fraser, J. N. Demas, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 917–921; b) J. N. Demas, B. A. DeGraff, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 829–837; c) K. J. Morris, M. S. Roach, W. Xu, J. N. Demas, B. A. DeGraff, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 9310–9314; d) J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2841–2847.
- [153] a) A. Klamt, V. Jonas, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9972–9981; b) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 2, 799; c) A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2224.
- [154] J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, I. Tunon, *J. Comput. Chem.* **1994**, 15, 1127–1138.
- [155] a) S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117; b) S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1982**, 65, 239.
- [156] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich,

- A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2013**.
- [157] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [158] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [159] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [160] H. Sekino, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 976–989.
- [161] J. E. Rice, N. C. Handy, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *43*, 91–118.
- [162] J. Olsen, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3235–3264.
- [163] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [164] G. Tang, J. Zhao, Z. Jiang, S. Kou, C. W. X. Ju, *Optics and Spectroscopy* **2012**, *113*, 240–258.
- [165] J. E. Rice, N. C. Handy, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *43*, 91–118.
- [166] O. F. J. Noordman, N. F. van Hulst, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 145–150.
- [167] M. Stähelin, D. M. Burland, J. E. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 245–250.
- [168] G. Olbrechts, R. Strobbe, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 2233–2241.
- [169] C. Dhenaut, I. Ledoux, I. D. W. Samuel, J. Zyss, M. Bourgault, H. Le Bozec, *Nature* **1995**, *374*, 339–342.
- [170] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1981**.
- [171] W. Schroth, U. Jahn, D. Ströhl, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2013–2022.
- [172] a) H. Bredereck, G. Simchen, H. Hoffmann, P. Horn, R. Wahl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 356–357; b) W. Kantlehner, *J. prakt. Chem.* **1995**, *337*, 418–421; c) H. H. Wasserman, J. L. Ives, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3573–3580.
- [173] IFA, "'GESTIS-Stoffdatenbank'", can be found under <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, **2017**.

9. Anhang

9.1 NMR-Spektren

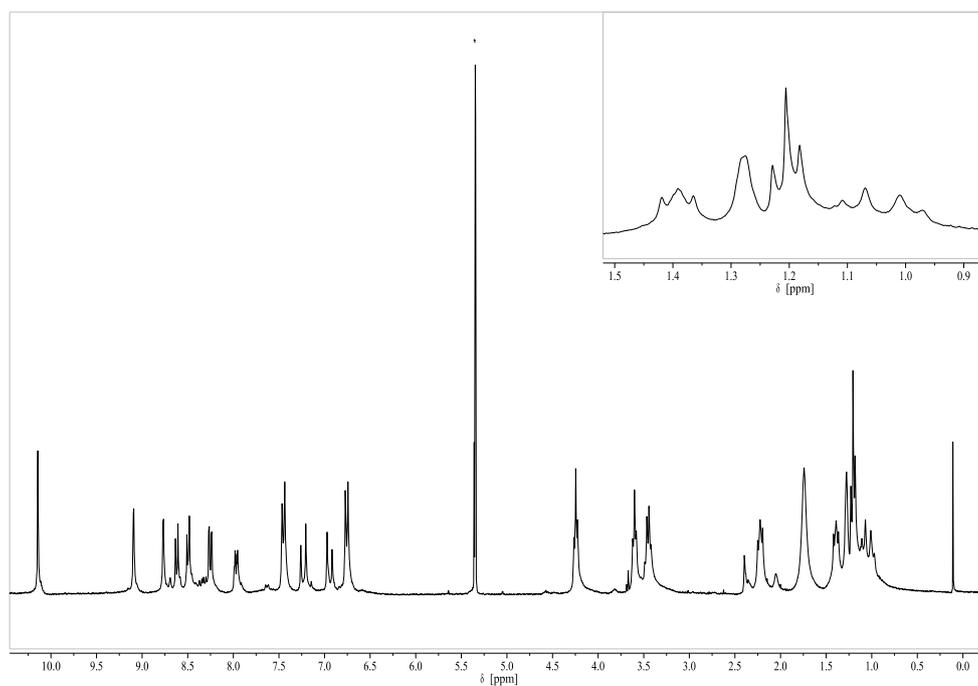


Abbildung 66: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **29** in CD_2Cl_2 (* = Lösungsmittelsignal).

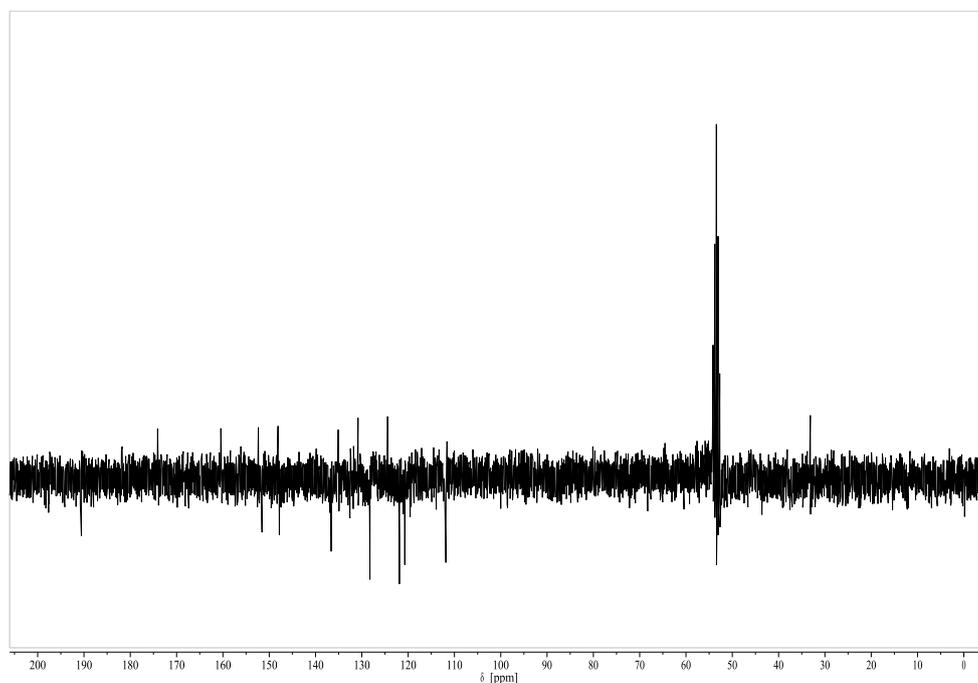


Abbildung 67: ^{13}C -NMR (75 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **29** in CD_2Cl_2 .

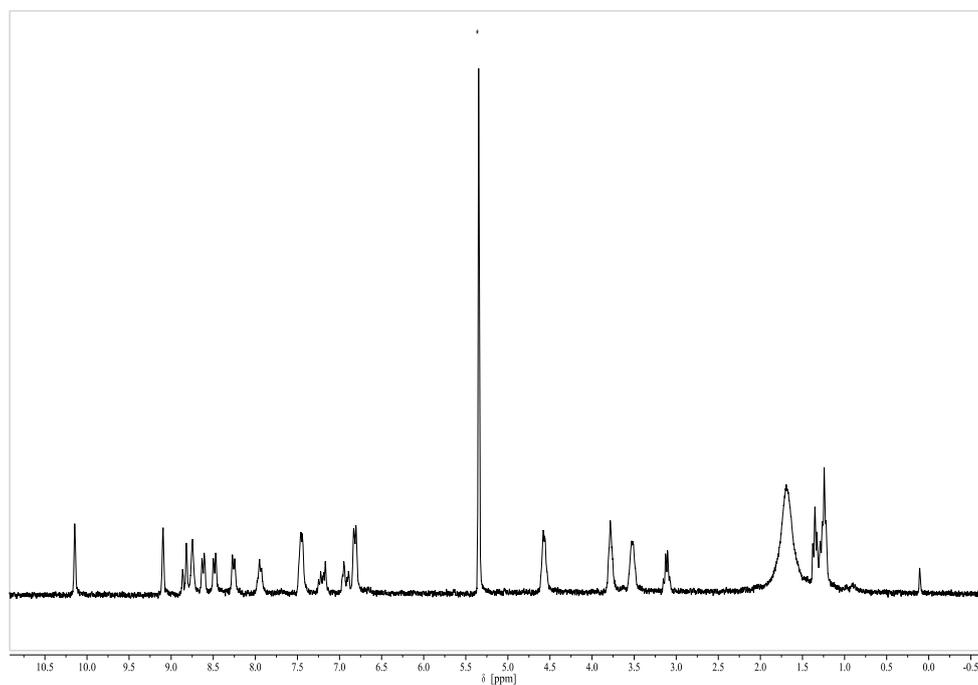


Abbildung 68: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **31** in CD_2Cl_2 (* = Lösungsmittelsignal).

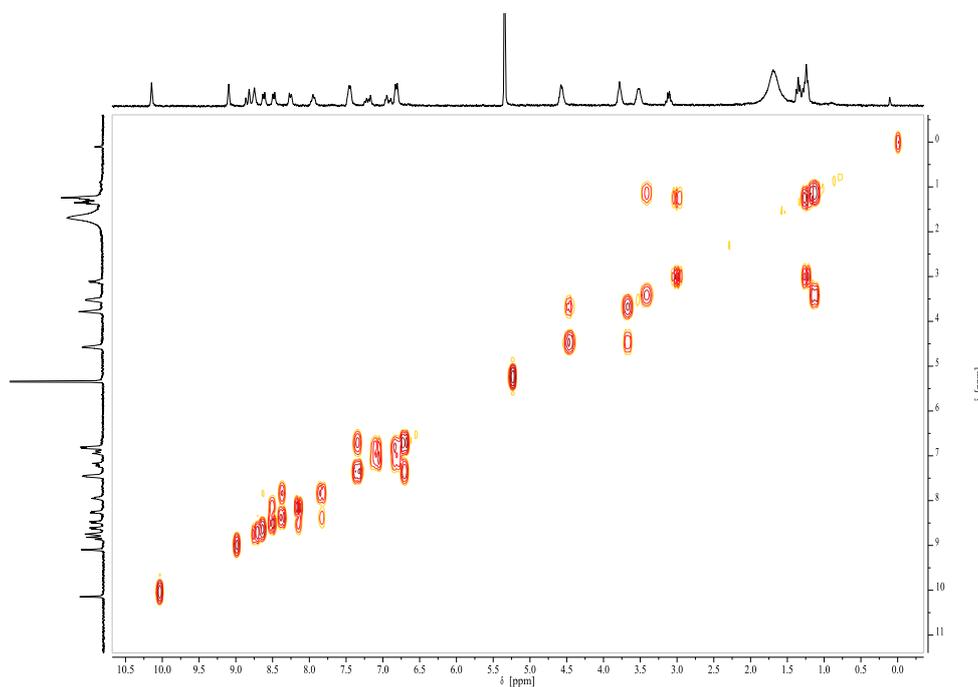


Abbildung 69: ^1H , ^1H -COSY-NMR (300 MHz, RT) Spektrum von **31** in CD_2Cl_2 .

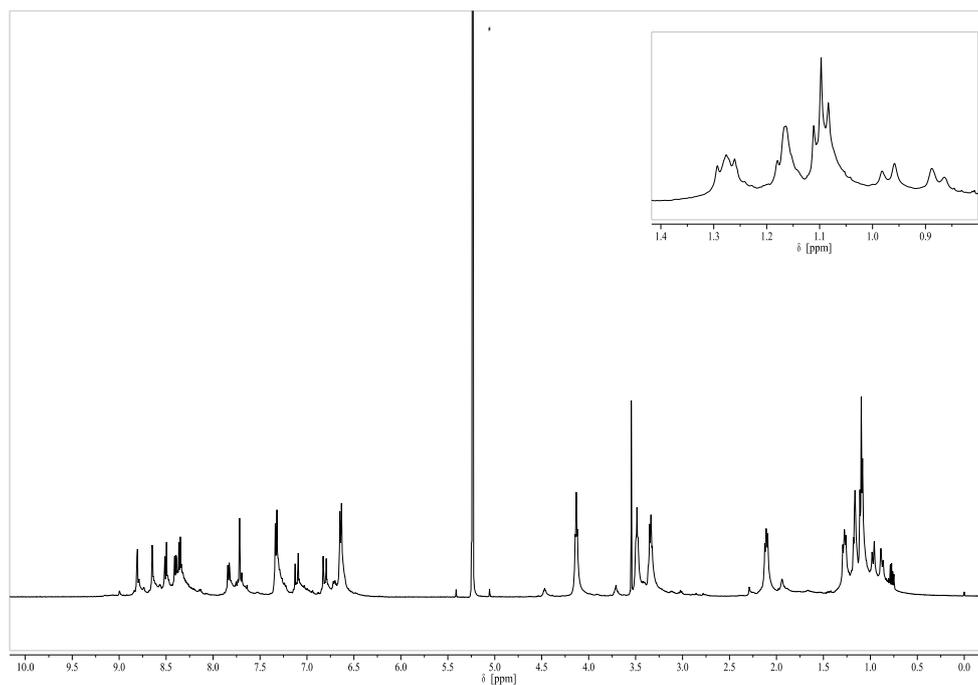


Abbildung 70: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **33** in CD_2Cl_2 (* = Lösungsmittelsignal).

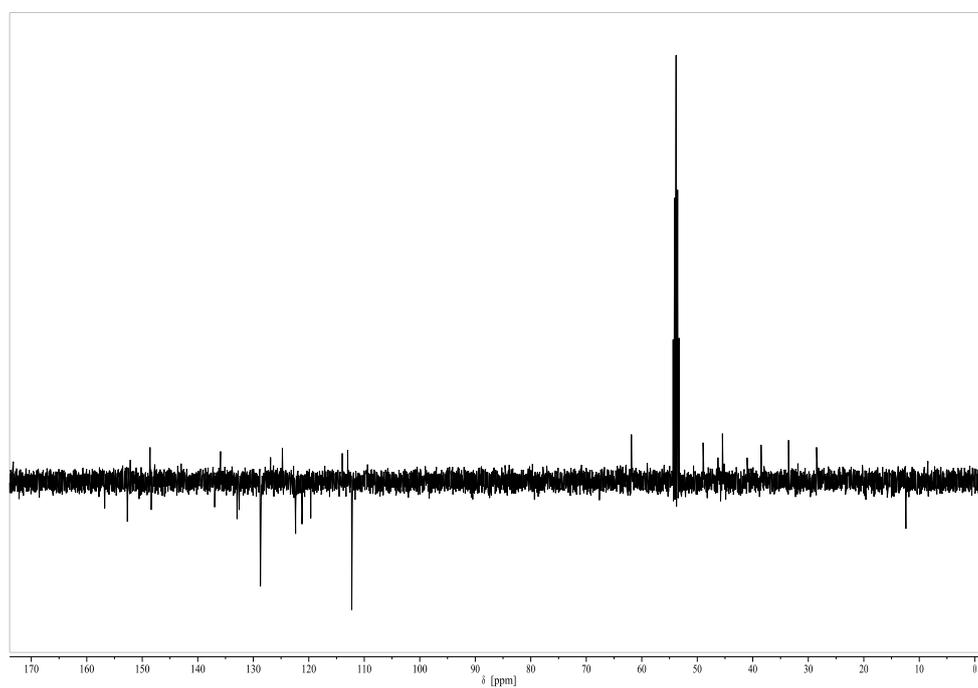


Abbildung 71: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **33** in CD_2Cl_2 .

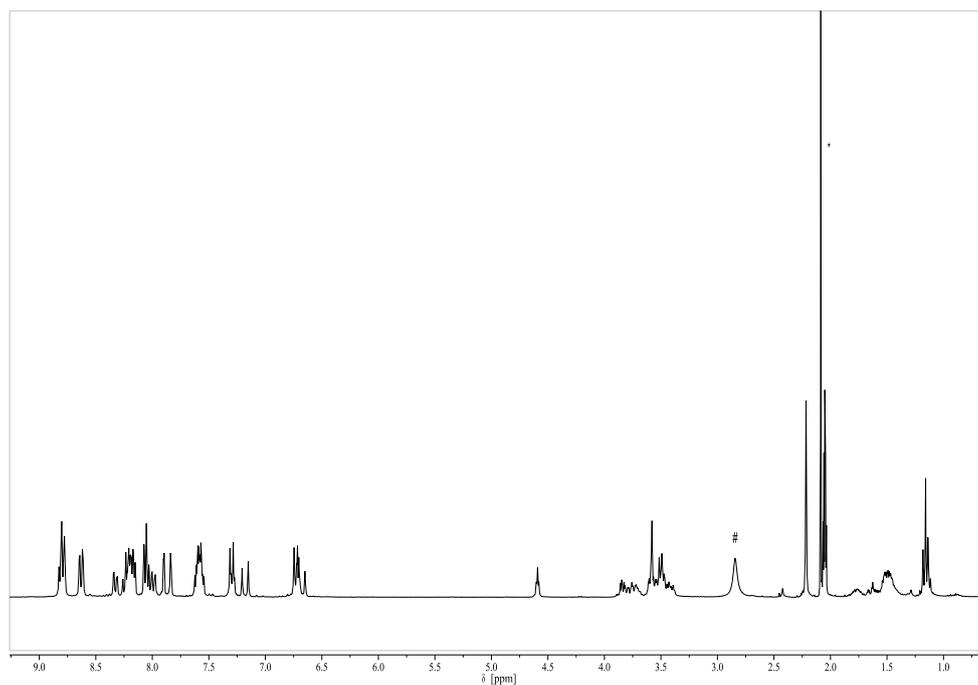


Abbildung 72: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **16** in Aceton- d_6 (* = Lösungsmittelsignal, # = Wasser).

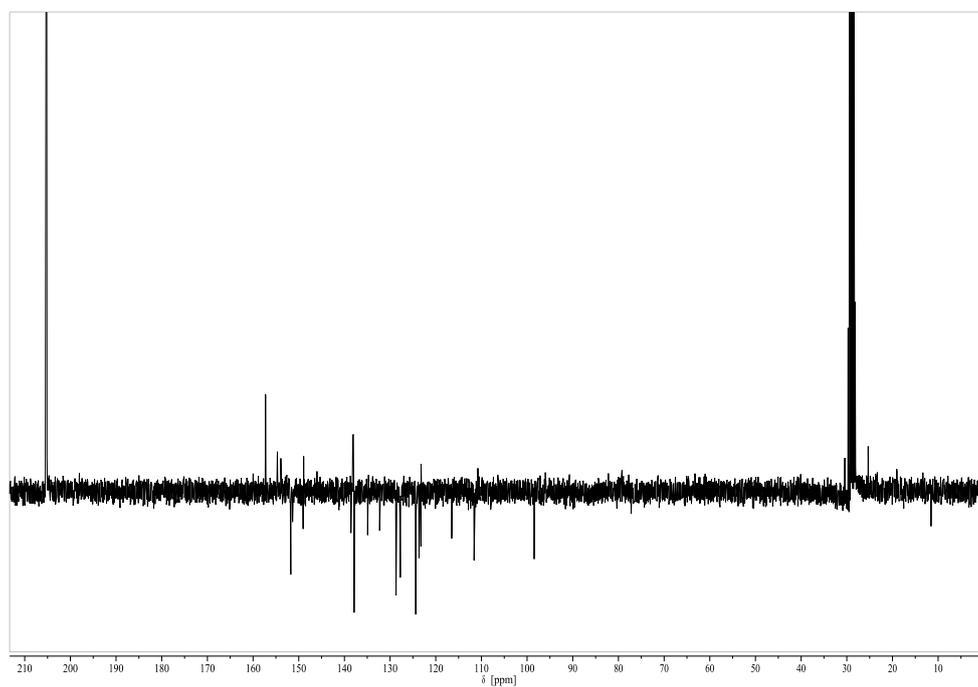


Abbildung 73: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **16** in Aceton- d_6 .

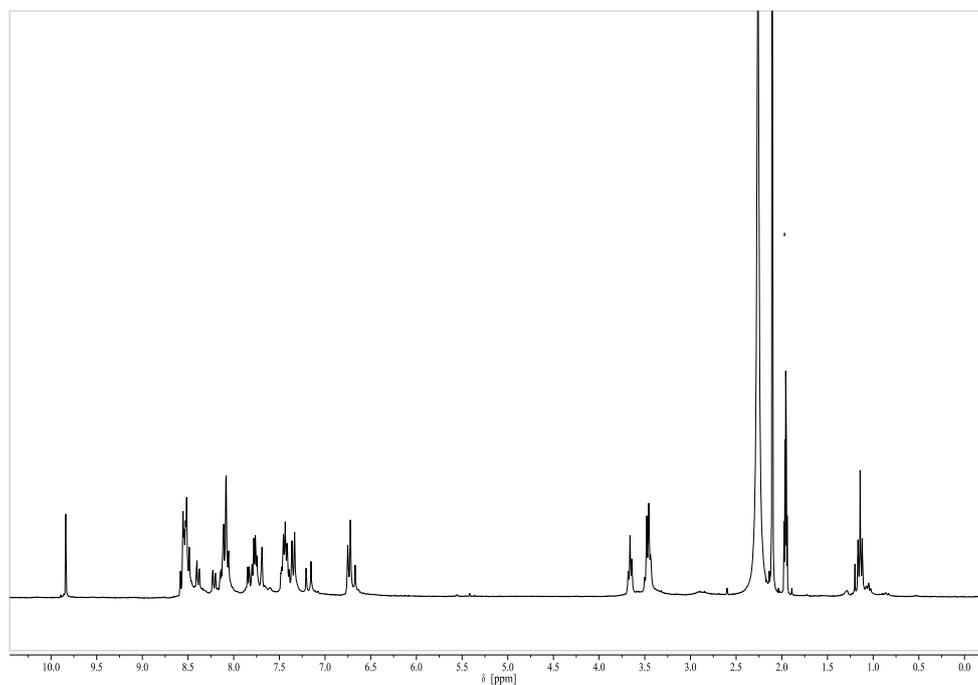


Abbildung 74: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **17** in Acetonitril- d_3 (* = Lösungsmittelsignal).

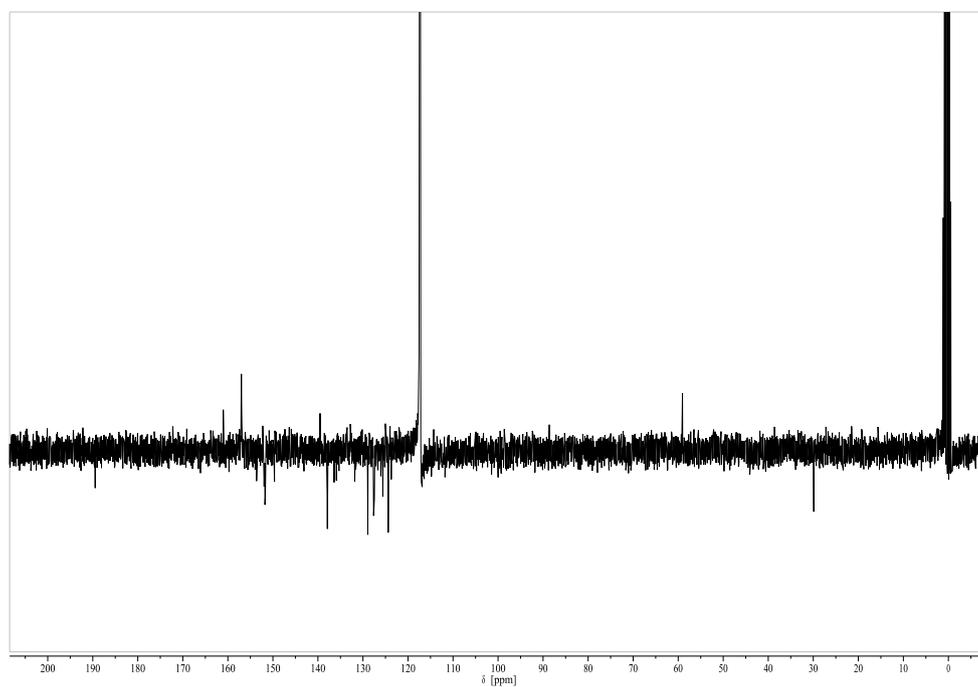


Abbildung 75: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **17** in Acetonitril- d_3 .

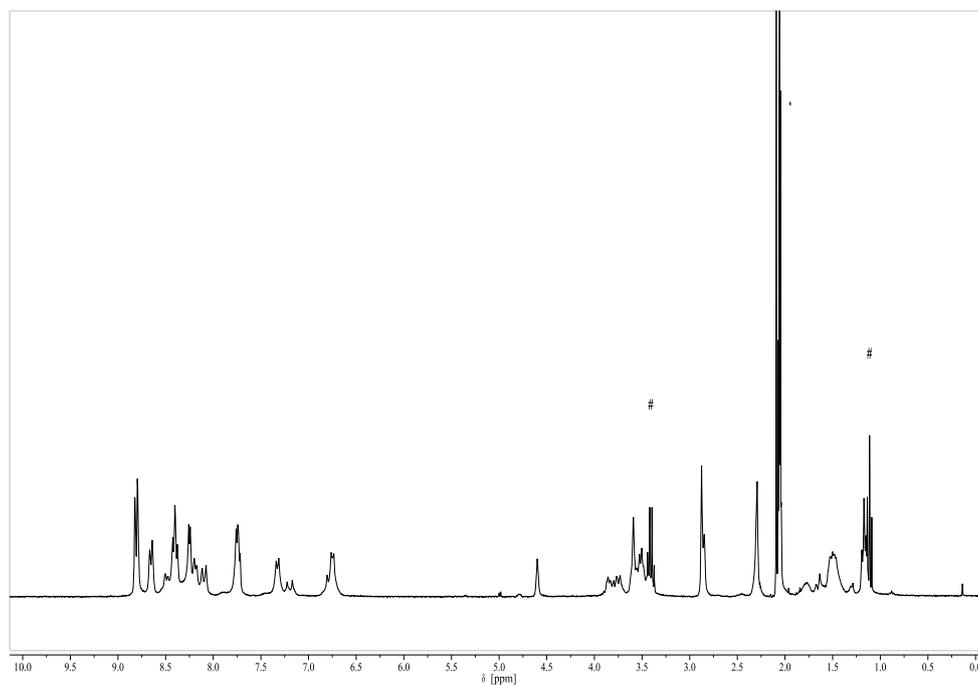


Abbildung 76: ^1H -NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **22** in Aceton- d_6 (* = Lösungsmittelsignal, # = Diethylether).

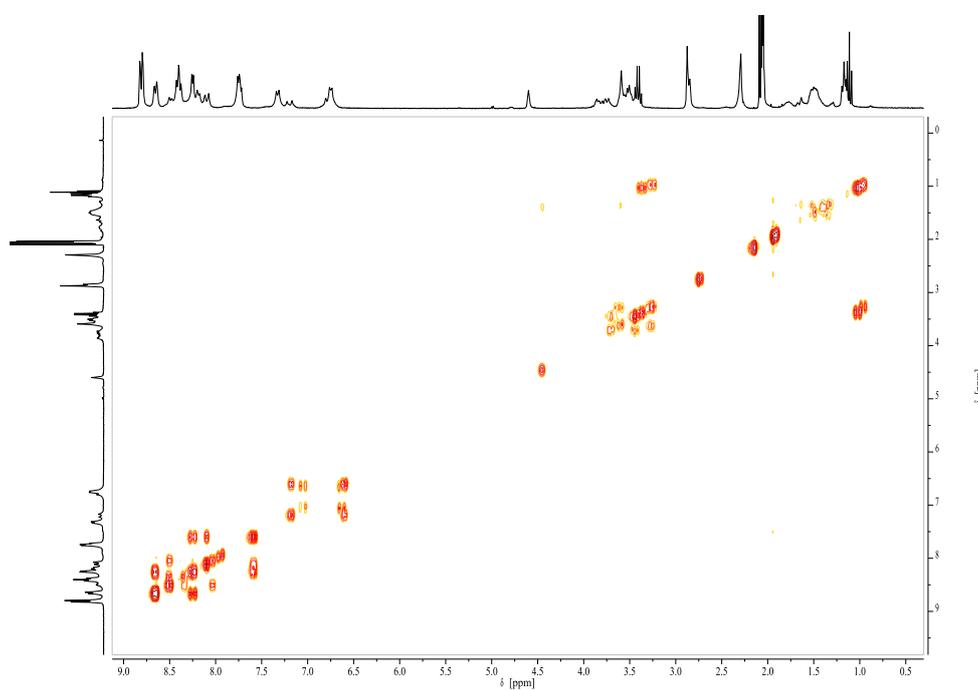


Abbildung 77: ^1H , ^1H -COSY-NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **22** in Aceton- d_6 .

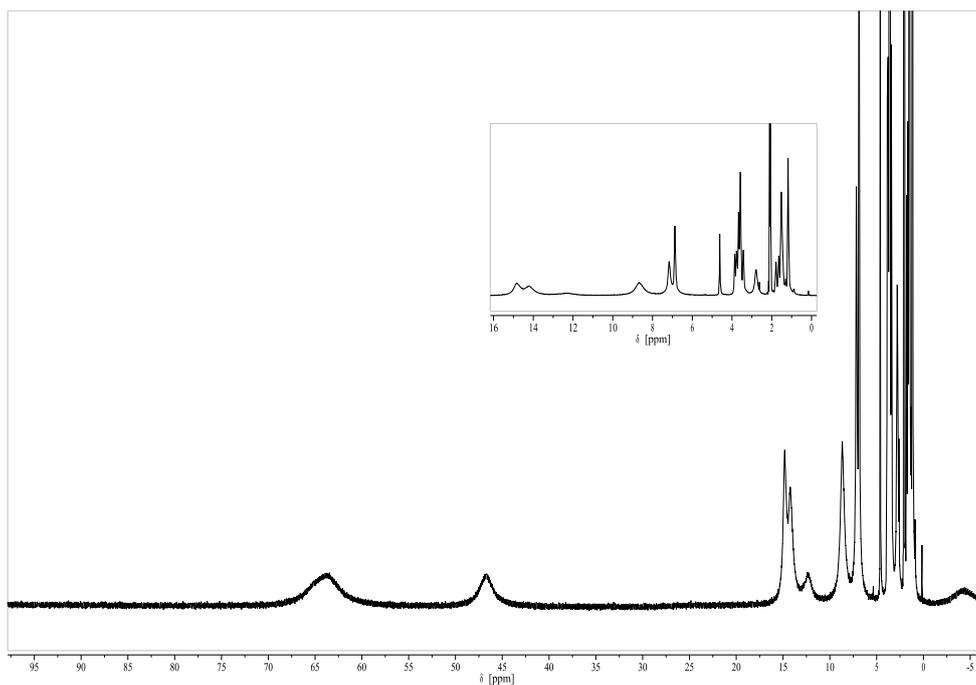


Abbildung 78: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **19** in $\text{Aceton-}d_6$.

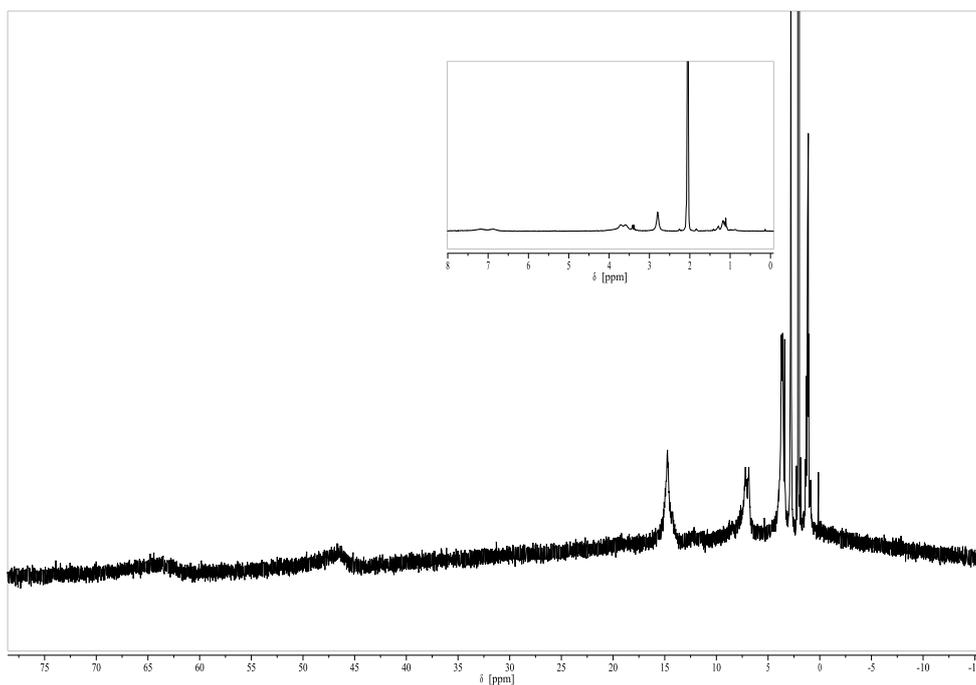


Abbildung 79: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **20** in $\text{Aceton-}d_6$.

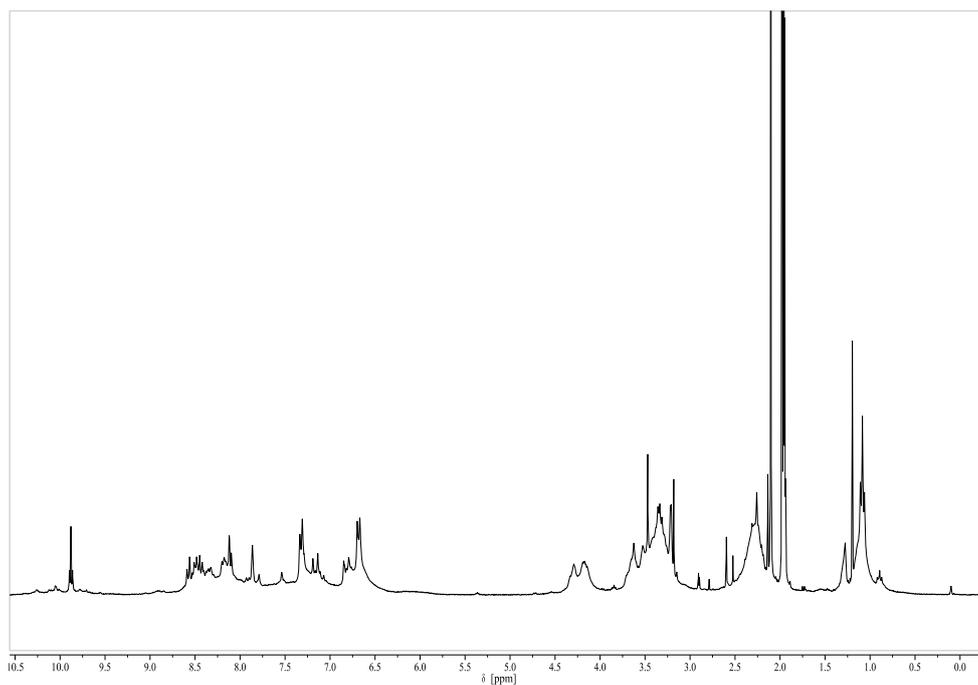


Abbildung 80: ¹H-NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **35** in Acetonitril-*d*₃.

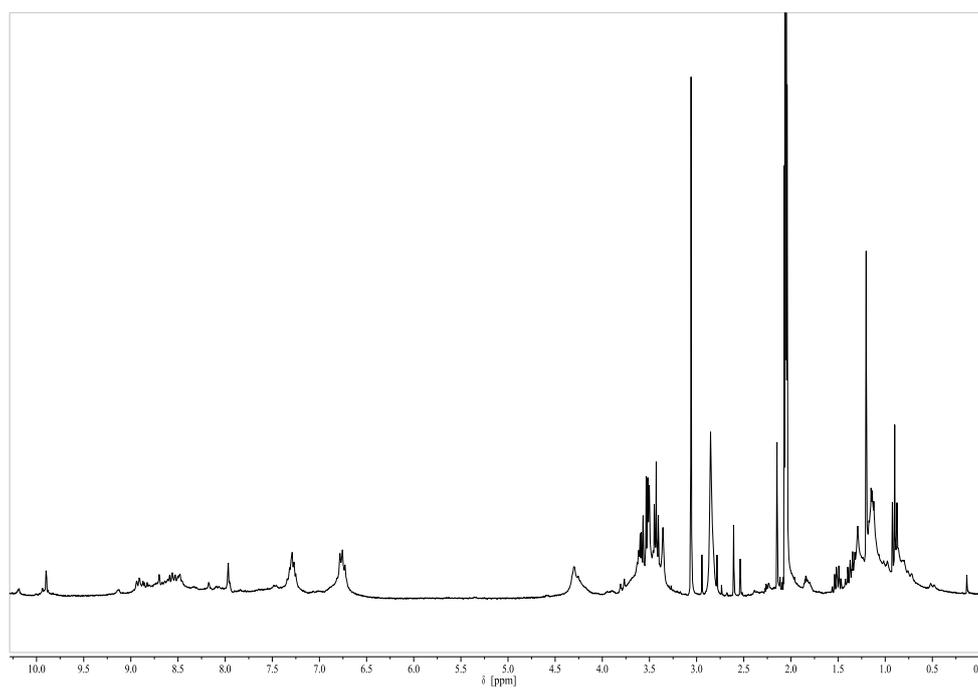


Abbildung 81: ¹H-NMR (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **35** in Aceton-*d*₆.

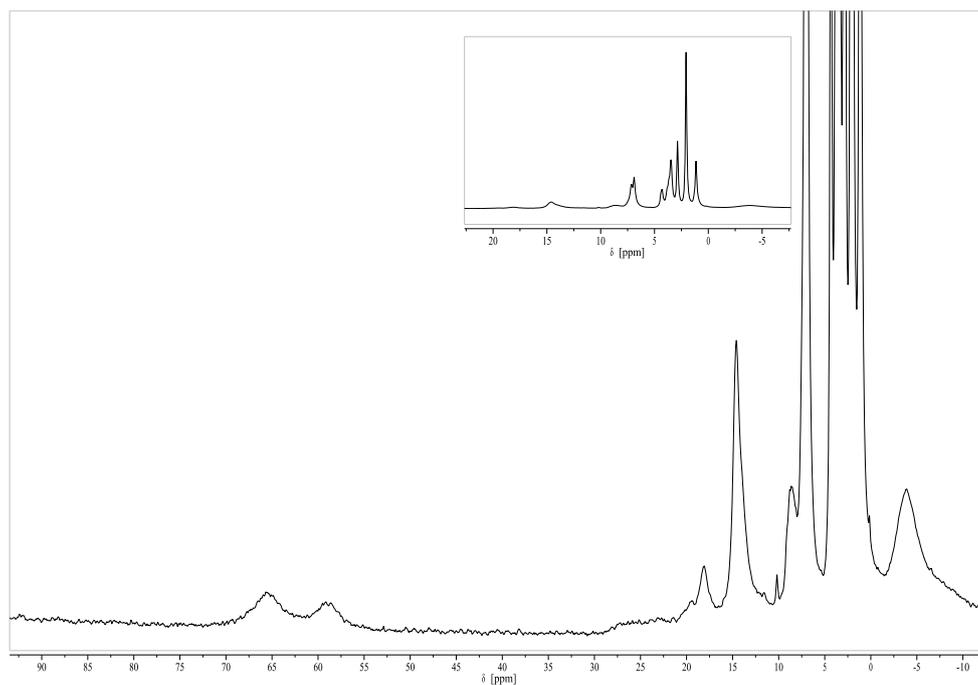


Abbildung 82: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **39** in $\text{Aceton-}d_6$.

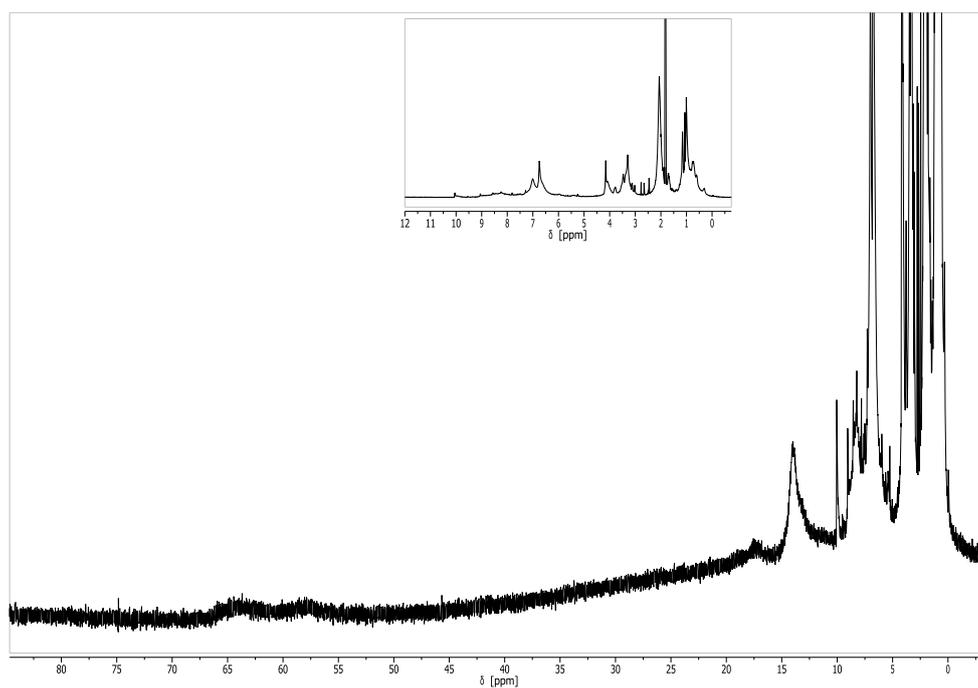
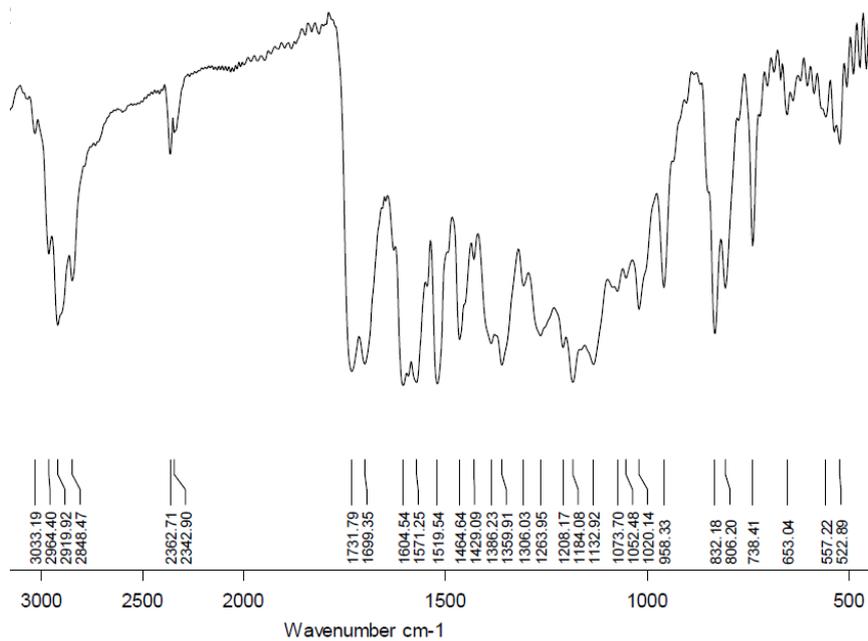
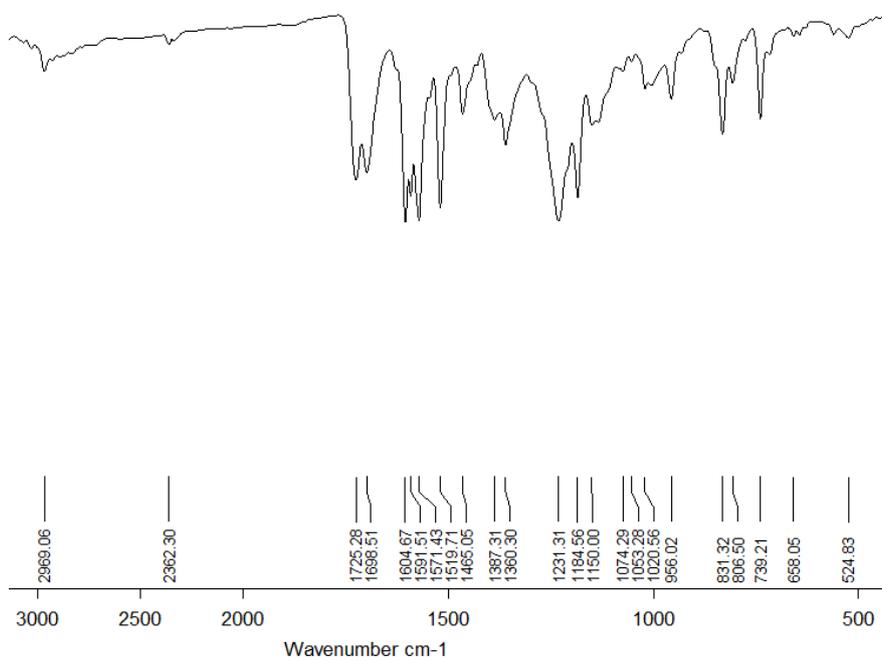


Abbildung 83: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT) Spektrum von Verbindung **40** in $\text{Acetonitril-}d_3$.

9.2 IR-Spektren

Abbildung 84: IR-Spektrum von Verbindung **29** (KBr-Pressling).Abbildung 85: IR-Spektrum von Verbindung **31** (KBr-Pressling).

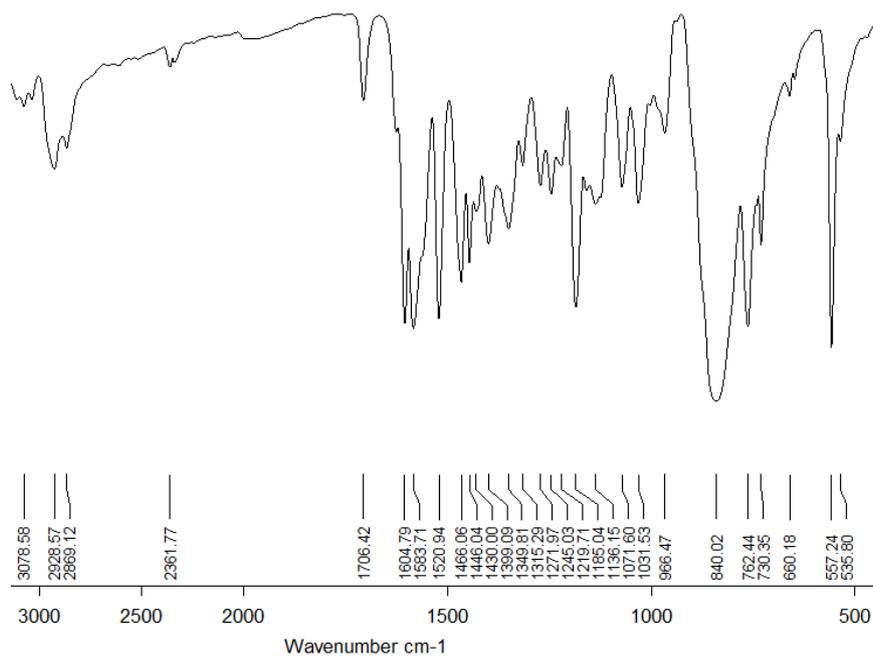


Abbildung 86: IR-Spektrum von Verbindung **16** (KBr-Pressling).

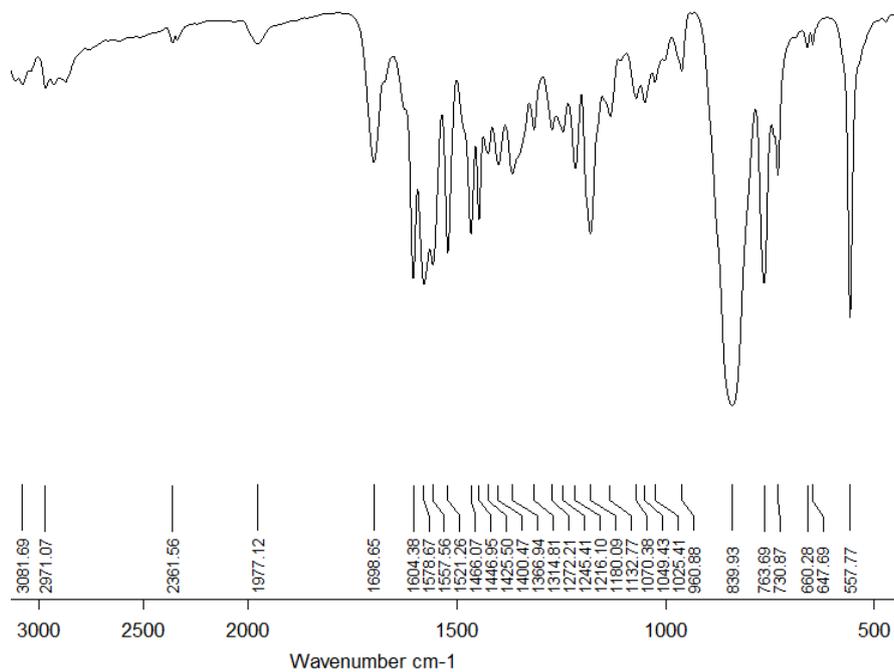


Abbildung 87: IR-Spektrum von Verbindung **17** (KBr-Pressling).

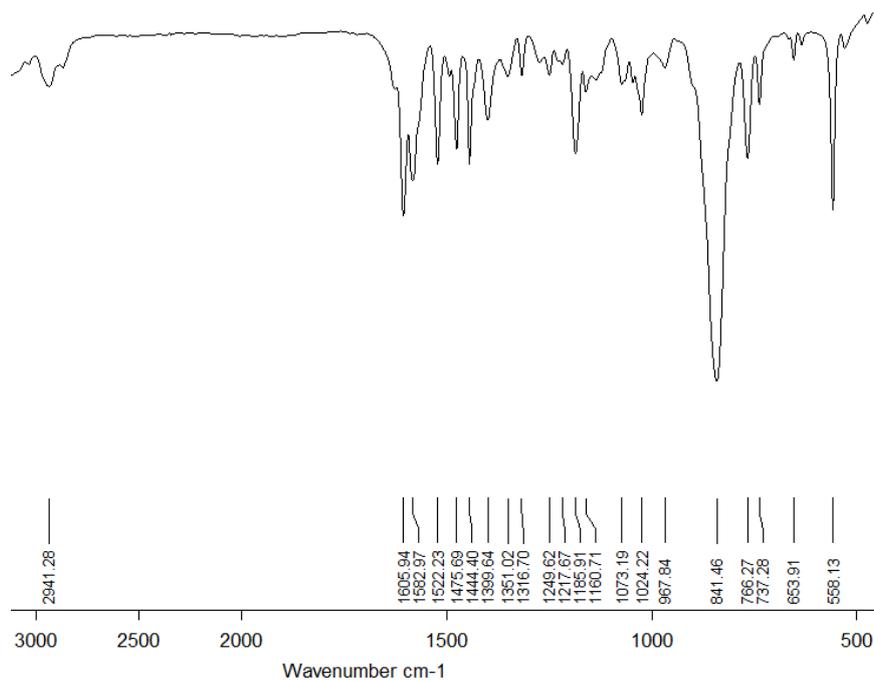


Abbildung 88: IR-Spektrum von Verbindung **19** (KBr-Pressling).

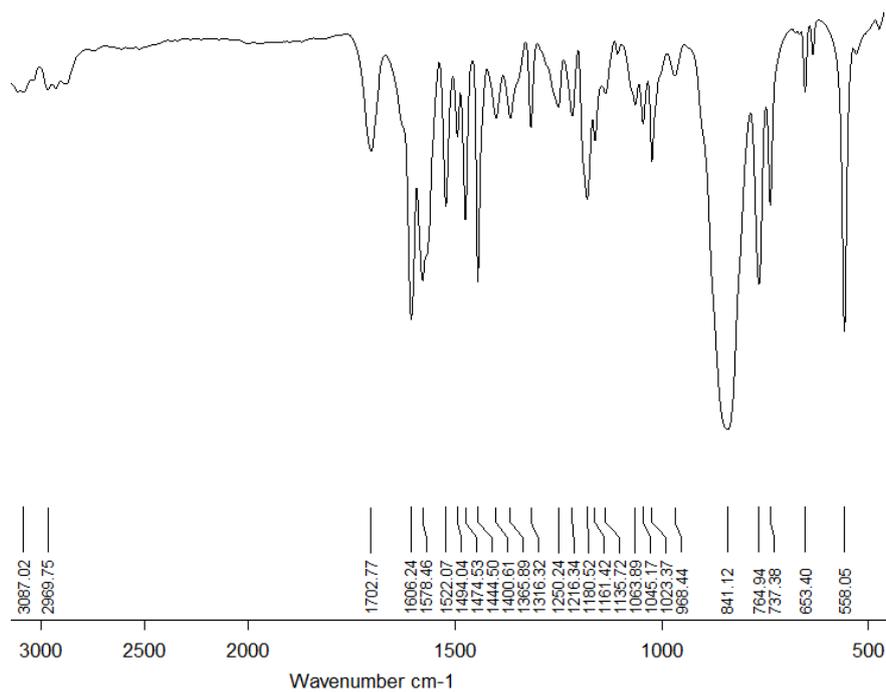


Abbildung 89: IR-Spektrum von Verbindung **20** (KBr-Pressling).

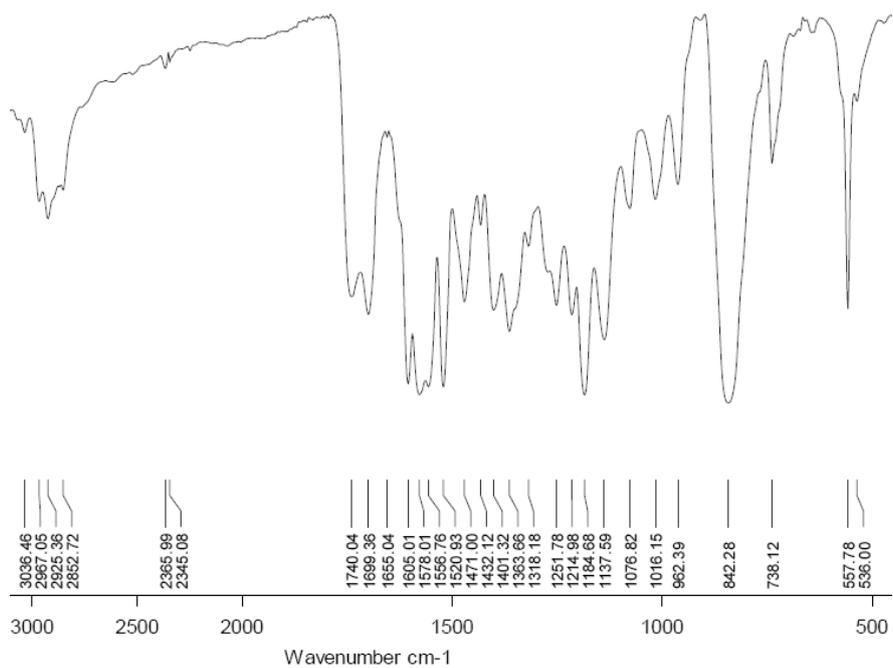


Abbildung 90: IR-Spektrum von Verbindung **35** (KBr-Pressling).

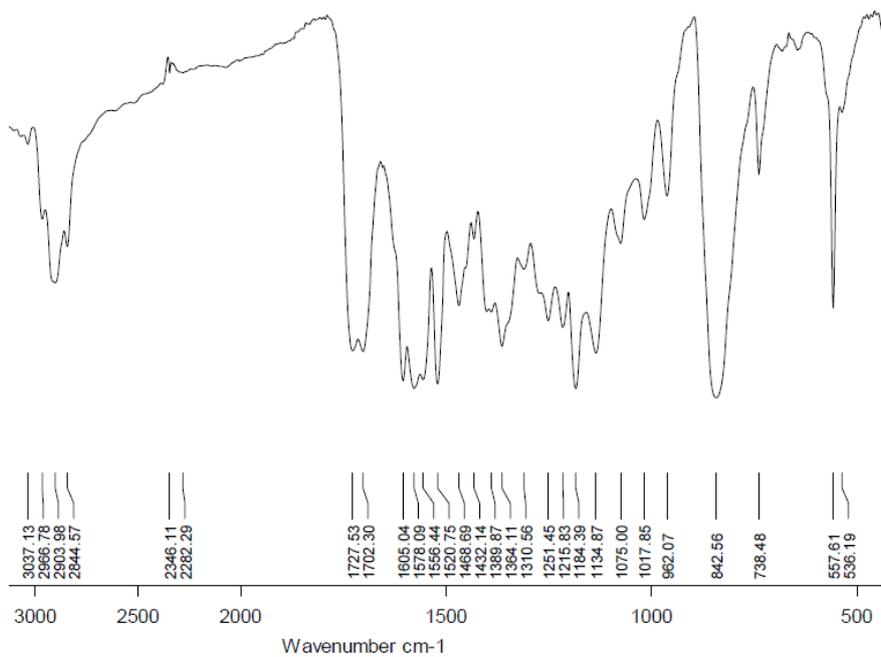


Abbildung 91: IR-Spektrum von Verbindung **37** (KBr-Pressling).

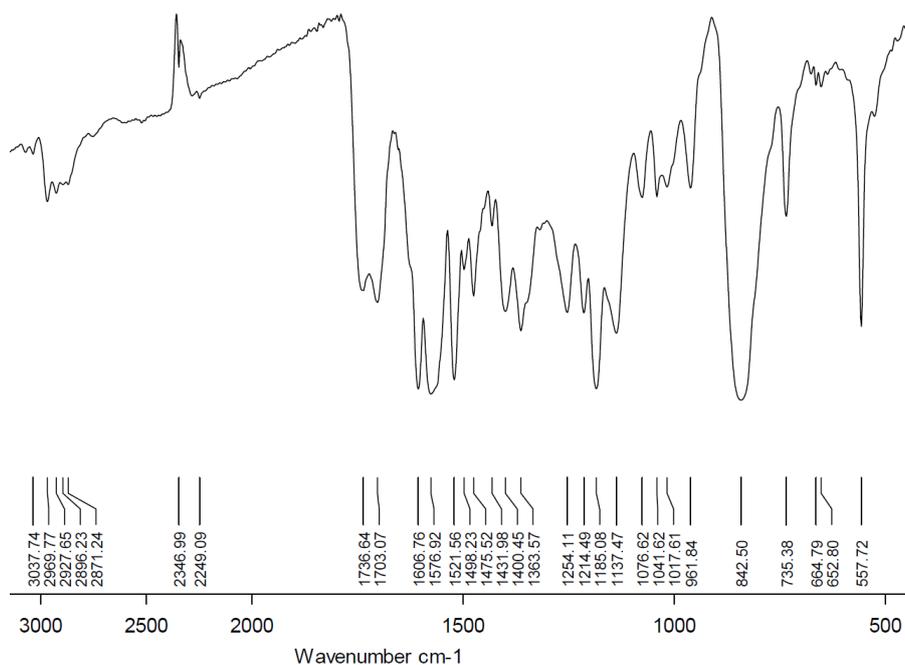


Abbildung 92: IR-Spektrum von Verbindung **39** (KBr-Pressling).

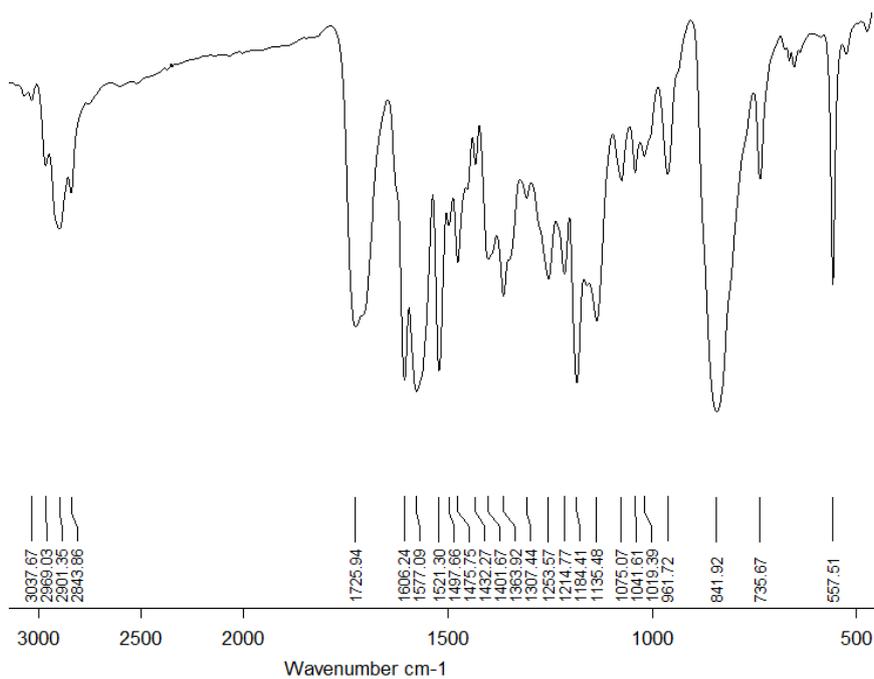
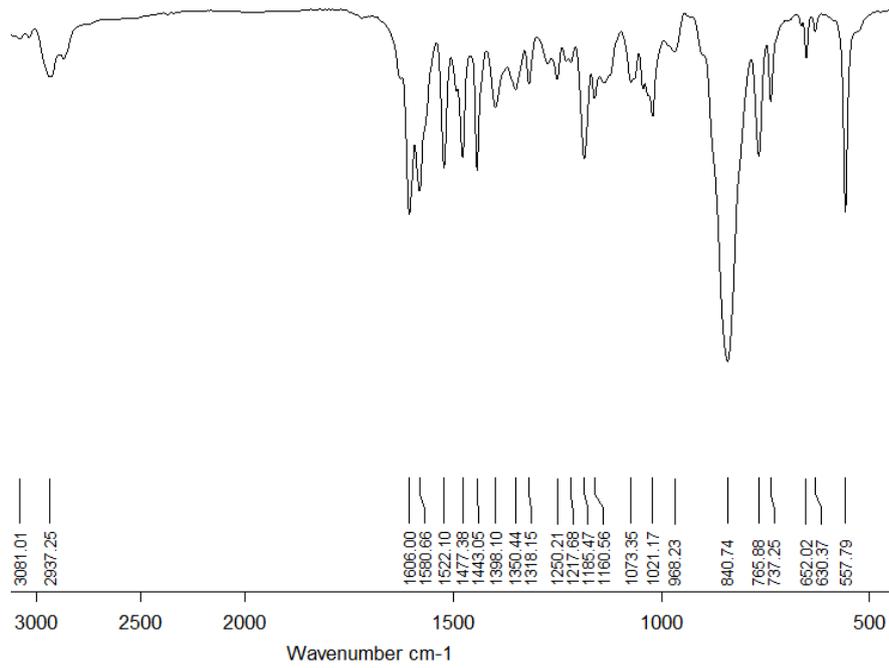


Abbildung 93: IR-Spektrum von Verbindung **40** (KBr-Pressling).

Abbildung 94: IR-Spektrum von Verbindung **22** (KBr-Pressling).

9.3 DFT-Berechnungen

Die DFT-Berechnungen wurden in *Gaussian 09*^[156] durchgeführt. Es wurden *Input-files* dieser Form verwendet:

```
%NProcShared=8
%mem=4GB
%Chk=DNiRu_opt.chk
#n B3LYP/Def2TZVP Opt
```

```
DNiRu_opt
```

```
2 1
Ru      4.98677      -0.00198      -0.02942
H       4.71662       3.14673       3.98902
C       4.22519       2.29475       3.51951
C       3.03173       0.15526       2.31983
...
```

Anhang zu den DFT-Berechnungen des Einzelstrangmoleküls **41** als ModellfragmentTabelle 10: Kartesische Koordinaten der Verbindung **41** (Abstände in Ångström). Berechnet in *Gaussian 09*^[156] (Methoden-Keyword: *opt*, CPU-Jobdauer: 3 Tage und 10 Stunden, B3LYP/Def2TZVP).

Energy: -852251.0479173			C	3.32061	-1.94065	0.35712	
C	-8.67428	-0.77209	-0.20598	H	1.28462	-2.42352	0.66553
C	-9.31947	0.45136	-0.02016	C	4.28260	-1.00046	-0.07714
N	-7.35809	-0.92944	-0.19083	H	4.46668	1.00700	-0.87577
H	-9.26216	-1.67030	-0.37954	H	3.62942	-2.91092	0.71543
C	-6.59415	0.15124	0.01431	N	5.63554	-1.27842	-0.03901
C	-7.15182	1.42608	0.21642	C	6.15128	-2.52549	0.51493
C	-8.52222	1.57675	0.19949	C	6.19830	-3.68460	-0.48231
H	-6.51197	2.27583	0.41027	H	6.60462	-4.57875	-0.00436
H	-8.99238	2.53847	0.36083	H	6.83462	-3.44212	-1.33569
C	-5.12334	-0.04861	0.02619	H	5.20456	-3.92253	-0.86278
C	-4.24739	0.95438	-0.40785	H	5.56168	-2.80025	1.39051
C	-3.35978	-1.42988	0.48529	H	7.15822	-2.32624	0.88816
C	-2.88519	0.72787	-0.38858	C	6.61161	-0.38764	-0.63980
H	-4.63100	1.89321	-0.78409	C	7.12507	0.66234	0.34069
C	-2.38916	-0.49836	0.07294	H	6.19254	0.10244	-1.51943
H	-2.21245	1.49996	-0.73865	H	7.45545	-0.98227	-0.99542
N	-4.66616	-1.22794	0.46218	O	8.07981	1.46663	-0.37621
H	-3.03533	-2.39874	0.85680	H	7.61050	0.20054	1.20193
C	-10.78946	0.53022	-0.05332	H	6.31934	1.29539	0.71340
C	-0.98295	-0.86030	0.14618	O	-11.42922	1.54560	0.09898
C	0.06409	-0.09246	-0.20884	H	-11.30072	-0.43739	-0.23405
H	-0.79764	-1.85901	0.52866	C	8.69716	2.44195	0.33017
C	1.47542	-0.43354	-0.14747	C	9.65676	3.21170	-0.53602
H	-0.13378	0.90477	-0.59157	H	9.11961	3.67624	-1.36427
C	2.43215	0.49577	-0.57669	H	10.39782	2.53654	-0.96603
C	1.97067	-1.65986	0.32223	H	10.14979	3.97476	0.05946
C	3.78930	0.23391	-0.54528	O	8.48616	2.64509	1.49689
H	2.10017	1.46111	-0.94201				

Anhang zu den DFT-Berechnungen der Komplexeinheit **35**Tabelle 11: Kartesische Koordinaten der dikationischen Komplexeinheit **35** (Abstände in Ångström). Berechnet in *Gaussian 09*^[156] (Methoden-Keyword: *opt*, CPU-Jobdauer: 34 Tage und 4 Stunden, B3LYP/Def2TZVP).

Energy: -2649373.6947334			H	-5.86193	8.41295	0.51108	
Ru	4.90909	-0.01154	-0.03311	H	-5.83077	9.43196	-0.92997
H	4.60012	3.23308	3.88202	H	-4.35773	8.61881	-0.38963
C	4.12282	2.37032	3.44144	C	-6.30391	5.25161	-0.08063
C	2.95553	0.19651	2.31201	H	-7.01743	5.93913	0.37420
C	4.64653	1.79451	2.28064	H	-5.82523	4.71619	0.73807
C	2.97685	1.86600	4.01158	C	-7.03346	4.28143	-1.00238
C	2.32130	0.76074	3.43638	H	-6.34233	3.57194	-1.45820
N	4.05346	0.68908	1.74537	H	-7.54775	4.81347	-1.80343
H	2.56067	2.33637	4.89318	C	1.03777	0.32425	3.92008
H	2.53119	-0.66630	1.82255	H	0.59486	0.95973	4.67847
C	5.77295	2.33340	1.53463	C	0.32897	-0.72876	3.43695
C	7.83988	3.25839	-0.03444	H	0.81603	-1.38383	2.72061
C	6.51987	3.44496	1.94738	C	-1.04150	-1.06993	3.68104
N	6.06656	1.69145	0.36899	C	-3.84600	-1.61023	3.72563
C	7.07339	2.15853	-0.38231	C	-1.59829	-2.17166	3.00431
C	7.55355	3.91189	1.16748	C	-1.92392	-0.31220	4.47772
H	6.28696	3.93434	2.88095	C	-3.27196	-0.57112	4.50564
H	7.27788	1.62258	-1.29911	C	-2.94231	-2.45387	3.03360
H	8.14757	4.76697	1.46263	H	-0.94764	-2.81034	2.41775
H	4.34164	-4.99975	0.79005	H	-1.54792	0.51098	5.07156
C	3.83841	-4.14046	0.37211	H	-3.89981	0.04205	5.13368
C	2.60752	-1.96126	-0.66327	H	-3.29915	-3.31156	2.48706
C	4.45137	-2.88339	0.41081	N	-5.19646	-1.77392	3.62918
C	2.58510	-4.29314	-0.16892	C	-5.77321	-2.92851	2.92801
C	1.89913	-3.17884	-0.69463	H	-5.20166	-3.11644	2.01912
N	3.82341	-1.80594	-0.13740	H	-6.76746	-2.64892	2.58882
H	2.12200	-5.26956	-0.15801	C	-5.84677	-4.18611	3.79152
H	2.15522	-1.07189	-1.08067	H	-6.28167	-5.00702	3.21862
C	5.73048	-2.62158	1.05458	H	-6.47391	-4.02210	4.66932
C	8.10109	-1.92547	2.27774	H	-4.85957	-4.49632	4.13664
C	6.50580	-3.60277	1.67822	C	-6.13730	-0.81693	4.19332
N	6.14457	-1.31937	1.02990	H	-5.98749	-0.69463	5.27182
C	7.29035	-0.99836	1.63456	H	-7.12729	-1.25107	4.07571
C	7.69620	-3.25844	2.28918	C	-6.11798	0.59834	3.57304
H	6.17799	-4.63108	1.68274	H	-5.35221	1.21258	4.04085
H	7.59596	0.03683	1.60914	H	-7.07981	1.07484	3.76297
H	8.30511	-4.01399	2.77080	C	0.55151	-3.20549	-1.20246
C	5.25519	0.33862	-2.93674	H	0.11771	-2.23786	-1.42964
C	7.34140	-1.40878	-3.39893	C	-0.19087	-4.32736	-1.39702
N	5.76868	-0.39208	-1.89969	H	0.29286	-5.28717	-1.23980
C	5.79387	0.22021	-4.22222	C	-1.56614	-4.43034	-1.79706
C	6.83931	-0.65139	-4.45669	C	-4.31018	-4.77522	-2.54607
C	6.77152	-1.23836	-2.14295	C	-2.10613	-5.69754	-2.09127
H	5.38707	0.80303	-5.03468	C	-2.45338	-3.33878	-1.87964
H	7.25938	-0.75002	-5.45051	C	-3.77405	-3.49822	-2.22445
H	7.15622	-1.80814	-1.31015	C	-3.41995	-5.87424	-2.45748
C	4.12393	1.18788	-2.60275	H	-1.46470	-6.56912	-2.02931
C	1.80116	2.54528	-1.84480	H	-2.10773	-2.34066	-1.64239
C	3.44806	2.00019	-3.52082	H	-4.40143	-2.62074	-2.24464

Anhang

N	3.68790	1.11604	-1.31247	H	-3.76450	-6.87551	-2.66161
C	2.57456	1.75816	-0.96819	N	-5.61639	-4.93580	-2.92067
C	2.30912	2.67647	-3.15369	C	-6.14306	-6.24523	-3.32266
H	3.80574	2.08017	-4.53696	H	-5.37939	-6.76594	-3.90087
H	2.26468	1.65308	0.06228	H	-6.96572	-6.05821	-4.01325
H	1.78036	3.26649	-3.88928	C	-6.63069	-7.12359	-2.17078
C	8.45101	-2.37979	-3.57176	H	-5.83718	-7.32079	-1.44895
H	8.86129	-2.45167	-4.59654	H	-6.97967	-8.08173	-2.55978
C	9.36093	-1.47078	2.92130	H	-7.46272	-6.65876	-1.64030
H	9.96327	-2.26703	3.39712	C	-6.54374	-3.81102	-2.92674
C	8.93431	3.71782	-0.92611	H	-6.05724	-2.91758	-3.31898
H	9.08931	3.10668	-1.83753	H	-7.35627	-4.04342	-3.61357
O	9.61374	4.68339	-0.69596	C	-7.11409	-3.50009	-1.54173
O	9.71606	-0.31887	2.93437	H	-6.32307	-3.43765	-0.79409
O	8.88682	-3.05292	-2.67090	H	-7.83112	-4.25406	-1.21553
C	0.56230	3.10616	-1.38155	O	-7.99743	3.55362	-0.21749
H	0.18166	2.69547	-0.45261	O	-5.77563	0.62238	2.18111
C	-0.14369	4.09023	-2.00125	C	-6.65969	0.74186	1.16105
H	0.31549	4.58959	-2.85060	C	-8.76584	2.69336	-0.92400
C	-1.44652	4.57653	-1.65166	O	-6.22408	0.92314	0.05498
C	-4.06794	5.57216	-1.08109	O	-8.71324	2.59099	-2.12155
C	-1.90652	5.80114	-2.17391	C	-9.65535	1.82707	-0.03418
C	-2.34723	3.86488	-0.83305	H	-10.56439	1.62655	-0.60361
C	-3.61244	4.32670	-0.56854	H	-9.92605	2.36792	0.87185
C	-3.15374	6.30104	-1.88432	C	-8.14645	0.57096	1.46895
H	-1.25080	6.38075	-2.81342	H	-8.25569	-0.35866	2.03021
H	-2.06581	2.89766	-0.43669	H	-8.46331	1.37952	2.13016
H	-4.26838	3.70028	0.01596	N	-9.04717	0.55354	0.33672
H	-3.43040	7.25866	-2.29591	O	-7.76752	-2.22438	-1.64863
N	-5.32757	6.03508	-0.83019	C	-8.20733	-1.66065	-0.50752
C	-5.80529	7.31633	-1.36339	C	-8.77115	-0.29367	-0.81597
H	-6.88959	7.24354	-1.45206	H	-8.09349	0.16695	-1.53976
H	-5.43290	7.44888	-2.37929	H	-9.71506	-0.45858	-1.34790
C	-5.43849	8.51378	-0.48960	O	-8.13008	-2.19805	0.56931

Anhang zu den DFT-Berechnungen der Komplexeinheit 37

Tabelle 12: Kartesische Koordinaten der dikationischen Komplexeinheit **37** (Abstände in Ångström). Berechnet in *Gaussian 09*^[156] (Methoden-Keyword: *opt*, CPU-Jobdauer: 40 Tage und 10 Stunden, B3LYP/Def2TZVP).

Energy: -2933183.8961225							
C	-10.07249	-1.15633	-0.88418	H	-1.55431	-5.90894	-0.42653
C	-9.76693	0.02755	-1.82523	H	0.42660	-4.62935	-0.83470
H	-10.31911	-0.10138	-2.76224	H	-1.50008	-2.65842	-4.12780
H	-8.70359	0.02509	-2.08512	C	0.79939	-2.71571	-2.80033
C	-10.14171	1.38276	-1.18712	C	1.92576	-2.57120	-2.05344
C	-9.28541	-0.95400	0.42925	H	0.72560	-2.14011	-3.71879
H	-9.49340	-1.78436	1.11405	H	1.99328	-3.07233	-1.09415
H	-8.21065	-0.97644	0.21748	C	3.04728	-1.73834	-2.40007
C	-9.65619	0.38275	1.11318	C	5.25620	-0.08148	-2.83852
C	-9.35339	1.53649	0.13129	C	3.28020	-1.18107	-3.67405
H	-9.60057	2.49464	0.59983	C	4.00184	-1.42305	-1.41427
H	-8.28006	1.55703	-0.08589	N	5.04604	-0.61739	-1.60292
C	-11.64817	1.35578	-0.85375	C	4.37067	-0.37095	-3.88302
H	-12.22690	1.25416	-1.77715	H	2.61859	-1.40281	-4.49957
H	-11.94036	2.30828	-0.40080	H	3.89197	-1.83065	-0.41937
C	-11.17316	0.37478	1.39671	H	4.54181	0.04145	-4.86639
H	-11.41041	-0.43212	2.09743	C	6.42291	0.77768	-2.96981
H	-11.45671	1.31075	1.88775	C	8.67357	2.36724	-3.04199
C	-11.96709	0.19900	0.09926	C	6.81422	1.38130	-4.17312
H	-13.03683	0.19646	0.32386	N	7.14661	0.96628	-1.83010
C	-11.58027	-1.13004	-0.55651	C	8.23727	1.74378	-1.88446
H	-11.82474	-1.96317	0.11011	C	7.93716	2.17650	-4.21506
H	-12.15626	-1.28163	-1.47445	H	6.23575	1.22141	-5.07044
C	-9.89424	2.55034	-2.16418	H	8.78377	1.87028	-0.95934
H	-10.26520	3.47583	-1.71742	H	8.26239	2.65450	-5.12993
H	-10.50731	2.37067	-3.05106	C	9.89156	3.21662	-3.02253
C	-8.93391	0.56214	2.46324	H	10.40273	3.29039	-2.04225
H	-9.19229	-0.28225	3.10735	O	10.30894	3.79278	-3.99254
H	-9.34538	1.44458	2.96079	C	-2.61527	5.73890	-0.85947
C	-8.45224	2.79113	-2.63372	C	0.10948	5.04882	-0.31760
H	-7.91427	1.86733	-2.84066	C	-1.74910	6.62372	-0.16667
H	-8.48174	3.34154	-3.58049	C	-2.04735	4.51165	-1.30668
C	-7.41292	0.69744	2.42837	C	-0.74151	4.18740	-1.04216
H	-7.09239	1.61630	1.93203	C	-0.44634	6.27860	0.09303
H	-6.94518	-0.11700	1.86684	H	-2.10372	7.58655	0.16531
C	-7.62697	3.65585	-1.71462	H	-2.65070	3.80230	-1.85189
O	-8.02385	4.60885	-1.09744	H	-0.37163	3.23233	-1.39313
C	-6.79140	0.68553	3.80735	H	0.17726	6.97979	0.63538
O	-7.36990	0.50937	4.84698	C	1.45641	4.74014	0.04657
C	-4.81055	5.15881	-1.82238	C	2.18150	3.61928	-0.22657
C	-5.03114	-5.67091	-2.66945	H	1.93416	5.51636	0.63632
C	-4.43825	-0.56837	5.46424	H	1.74172	2.83480	-0.83217
N	-3.92321	6.04208	-1.07543	C	3.50512	3.36206	0.26200
N	-3.83513	-1.42633	4.44848	C	6.03234	2.62066	1.20762
C	-2.50927	-1.31794	4.10797	C	4.23159	4.21910	1.11667
C	0.25923	-1.19012	3.41673	C	4.15990	2.16139	-0.08950
C	-2.04671	-1.69659	2.82638	N	5.36096	1.79564	0.35390
C	-1.53475	-0.83620	5.01802	C	5.46815	3.84739	1.57758
C	-0.19702	-0.80652	4.68987	H	3.81810	5.16697	1.42872
				H	3.66944	1.46804	-0.75922

Anhang

C	-0.71536	-1.59865	2.49164	H	6.00460	4.51030	2.24001
H	-2.74233	-2.04487	2.07910	C	7.31062	2.14113	1.69891
H	-1.82735	-0.51496	6.00640	C	9.70662	1.06489	2.54731
H	0.51110	-0.45624	5.43094	C	8.11619	2.84985	2.59793
H	-0.40951	-1.87818	1.48959	N	7.70459	0.91825	1.23025
C	-4.75333	-2.22100	3.62818	C	8.86587	0.41338	1.65308
H	-4.70258	-1.91160	2.58015	C	9.31494	2.31518	3.02484
H	-5.76182	-1.98486	3.95953	H	7.80003	3.81508	2.96277
C	-4.52823	-3.72583	3.76361	H	9.16229	-0.55121	1.26987
H	-3.52250	-4.01598	3.45855	H	9.94149	2.85854	3.72204
H	-5.24277	-4.26734	3.14066	C	10.97444	0.41338	2.96156
H	-4.67166	-4.04364	4.79704	H	11.59751	0.99481	3.66661
C	1.64728	-1.24120	3.02416	O	11.31653	-0.67461	2.56890
C	2.73651	-1.45675	3.79806	C	-4.53890	7.27291	-0.56067
H	1.80792	-1.20717	1.94835	H	-4.11604	7.50279	0.41682
H	2.62288	-1.66684	4.85576	H	-5.59329	7.05305	-0.39015
C	4.05580	-1.63481	3.22301	C	-4.40423	8.46362	-1.50712
C	6.35708	-2.21221	1.77453	H	-3.35910	8.71955	-1.68468
C	4.94077	-2.62689	3.67487	H	-4.90152	9.33584	-1.08000
C	4.49556	-0.86712	2.13216	H	-4.86913	8.25283	-2.47141
N	5.60526	-1.12847	1.43930	Ru	6.38347	0.01833	-0.12494
C	6.06529	-2.93092	2.93632	C	-9.76847	-2.50420	-1.56638
H	4.70249	-3.20186	4.56052	H	-10.15324	-3.31005	-0.93350
H	3.93115	-0.00024	1.82079	H	-10.34162	-2.55115	-2.49316
H	6.70354	-3.74526	3.24672	C	-8.30495	-2.82208	-1.90455
C	7.39619	-2.57175	0.81407	H	-7.75794	-3.15475	-1.02268
C	9.19201	-3.17887	-1.18198	H	-7.78169	-1.93066	-2.26906
C	8.19141	-3.71795	0.92006	C	-8.19899	-3.84143	-3.02881
N	7.51648	-1.73434	-0.25460	O	-9.03556	-3.99866	-3.86853
C	8.38749	-2.05147	-1.22250	C	-5.41583	4.06727	-0.93488
C	9.09499	-4.02464	-0.07436	H	-4.28914	4.71213	-2.66890
H	8.09150	-4.36697	1.77710	H	-5.61697	5.76406	-2.23503
H	8.44626	-1.36714	-2.05870	O	-6.32118	3.25900	-1.69832
H	9.72382	-4.90372	-0.02039	H	-5.93972	4.51296	-0.09058
C	10.13199	-3.46959	-2.29686	H	-4.64828	3.38812	-0.56710
H	10.13809	-2.72614	-3.11822	C	-4.71055	0.85467	4.97075
O	10.84093	-4.44023	-2.32305	H	-3.80772	-0.50501	6.35176
N	-3.83933	-5.82282	-1.84180	H	-5.37022	-1.02742	5.78604
C	-3.85517	-6.89250	-0.83672	O	-5.44846	0.87670	3.73323
H	-4.57460	-7.63723	-1.17589	H	-3.77901	1.36830	4.73749
H	-2.88518	-7.39138	-0.83799	H	-5.25322	1.40927	5.73678
C	-4.21756	-6.43990	0.57691	O	-7.06047	-4.59566	-3.13091
H	-5.22595	-6.02584	0.61358	C	-5.99607	-4.58381	-2.18480
H	-3.52596	-5.68237	0.94746	H	-5.56525	-6.61978	-2.67807
H	-4.18357	-7.29212	1.25807	H	-4.75736	-5.46830	-3.70438
C	-2.72762	-5.05479	-2.04590	H	-6.35914	-4.82213	-1.18250
C	-0.35814	-3.51495	-2.51517	H	-5.50506	-3.60685	-2.15466
C	-2.66153	-4.08866	-3.08129				
C	-1.56536	-5.19964	-1.23898				
C	-0.43289	-4.45782	-1.47026				
C	-1.51225	-3.36849	-3.30890				
H	-3.50989	-3.91521	-3.72450				

Danksagung

Zu Beginn möchte ich gerne meinen Eltern und Geschwistern danken, die mich durch mein gesamtes Chemiestudium unter dem Motto „*Wir verstehen zwar nicht, was du da machst, aber wir finden es trotzdem gut*“ begleitet und unterstützt haben.

Für die Anfertigung dieser Dissertation gilt mein spezieller Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. *Jürgen Heck* für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die Zuteilung der interessanten Aufgabenstellung. Der Zweitgutachterin Prof. Dr. *Carmen Herrmann* danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Den Service-Abteilungen des Fachbereichs danke ich für die Durchführung meiner Messaufträge und Realisierung meiner Ideen, insbesondere Frau Dr. *Riedner* für die MALDI-Spektren, Herrn Dr. *Haupt* und Herrn Dr. *Hackl* für die Diskussionen und Messungen rund um meine Komplexverbindungen.

Ein besonderer Dank gilt *Nick van Steerteghem* und *Koen Clays* von der KU Leuven für die freundliche Durchführung und Auswertung aller HRS-Messungen. Weiterhin möchte ich mich für die nette Aufnahme und Betreuung im AK *Clays* während unseres Messaufenthaltes in Leuven nochmals herzlich bedanken. Auch *Elisabeth Ziemann* sei hier dankend für die Organisation, das gemeinsame Vorbereiten der Proben und das Aussuchen der Wichtelgeschenke für die Weihnachtsfeier erwähnt.

Ich möchte mich herzlich bei *Torben Steenbock* bedanken, weil er mir bei dem Projekt *DFT* geholfen hat, ohne ihn hätte ich das nicht realisieren können. Meinen Forschungspraktikanten *Emre Akgün*, *Alexandra Baljak* und *Daniel Runge* danke ich für die tatkräftige Mithilfe an der Synthesefront.

Bei meinen Korrekturlesern *Sabrina Tröndle*, *Peter Clawin*, *Elisabeth Ziemann* und *Florian Benner* bedanke ich mich herzlich für die tonnenweise anfallende, konstruktive Kritik und das superschnelle Lesen und Korrigieren dieser Arbeit.

Danken möchte ich außerdem allen Mitstudenten und Mitdoktoranden, die mir durch fachliche und fachfremde Diskussionen, sowie Chemikalien-, Literaturstellen- und Geräte austausch, geholfen haben. Ohne euch hätte ich das Projekt *Doktorarbeit* sicher nicht abschließen können. Dabei gilt ein besonderer Dank den Mitgliedern meines Arbeitskreises, insbesondere *Anne Wolter-Steingrube*, *Florian „Flo“ Benner*, *Thomas „Rudi“ Rutkowski*, *Philip „Phil“ Saul* und *Sebastian Triller* als meinen Lieblings-Bürokollegen aus dem 4. Stock. Außerdem noch *Christoph „Stroh“ & Nadine Lindström*, *Sarah „Sahara“ Puhl*, *Anne-Kathrin „AKB“ Baum*, *Anne „die Rothaarige“ Ladisch*, *Elisabeth „Elli“ Ziemann*, *Alejandra „Ale“ Escribano*, *Matthias „der Böge“ Böge* und *Katrin Brüggmann* für das gemeinsame Durchstehen der fröhlichen und frustrierenden Aspekte des Laboralltags. Und natürlich für alle fachfremden Albernheiten und Diskussionen rund um den Martin-Luther-King-Platz, wie den Spritwoch, den politischen Dienstag, Office-War, unsere Betriebsausflüge, die Weihnachtsfeiern, Molekülmemory beim Sommerfest, den *bierigen* Montag bzw. Dienstag, Poster- und Vortragslotto, Hutbasstel-Abende, Beach-Office und alles, was uns sonst noch eingefallen ist. Ich hatte super viel Spaß mit

euch! Außerdem möchte ich anmerken, dass die letzten *Hexsen* und *Heckseriche*, meiner Meinung nach, einen phantastischen Job bei der Auflösung unseres Arbeitskreises im Sommer 2017 geleistet haben. Wir sind eben doch alle ein bisschen WALL E – „Der Letzte räumt die Erde (*den Arbeitskreis*) auf“.

Zum Schluss möchte ich noch allen meinen wunderbaren Freunden und *Adrian Peukert* für die schöne Zeit in Hamburg danken. Ihr seid großartig!

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Ort, Datum

Unterschrift (Marie Christin Wolff)

Lebenslauf

E-Mail: marie.wolff@mail.de

Studium

2014–2018 Promotionsstudium Chemie, Universität Hamburg
2012–2014 Masterstudiengang Chemie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
2007–2012 Bachelorstudiengang Chemie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Publikationen

2014 *2,2'-Bipyridine-Based Dendritic Structured Compounds for Second Harmonic Generation* (M. Büchert, T. Steenbock, C. Lukaschek, M. C. Wolff, C. Herrmann, J. Heck, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 14351-14361).

Tagungsbeiträge

2016 Norddeutsches Doktorandenkolloquium in Hamburg (Poster: *Donor- und Akzeptor-funktionalisierte 2,2'-Bipyridin- und 2-Phenyl-pyridin-komplexe als Chromophore für die nichtlineare Optik*).

2015 Norddeutsches Doktorandenkolloquium in Goslar (Göttingen) (Poster: *Dendritic Structured NLO-Chromophores*).

2014 Norddeutsches Doktorandenkolloquium in Rostock (Poster: *Dendritic Structured NLO-Chromophores*).