# Mono- und bimetallische Sesquifulvalen-Komplexe als NLO-Chromophore

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

# Hans Wong

aus Hamburg

Hamburg 1998

Gutachter:Prof. Dr. J. HeckMitgutachter:Prof. Dr. D. RehderMündliche Prüfung:Dezember 1998

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 1995 bis Dezember 1998 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck gilt mein besonderer Dank für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die Überlassung des Themas sowie die zahlreichen Diskussionen und Anregungen.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dipl. Chem. Timo Meyer-Friedrichsen für die HRS-Messungen, Herrn Thomas Schuld für die zahlreichen cyclovoltammetrischen Messungen sowie Herrn Dr. Falk Olbrich, Herrn Dr. Jan Hanss, Herrn Dr. Jan Körnich und Herrn Dipl. Chem. Lars Jessen für die Bearbeitung der Röntgenstrukturanalysen.

Bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises, insbesondere Herrn Dipl. Chem. Sven Dabek und Herrn Dipl. Chem. Maik Malessa bedanke ich mich für ihre Unterstützung und gute Zusammenarbeit.

Der NMR-Abteilung des Hauses möchte ich ebenso für die Aufnahme der Spektren danken, wie der Abteilung Massenspektrometrie am Institut für Organische Chemie und der Abteilung Elementaranalyse in der Analytik. Für meine lieben Eltern

## **Inhaltsverzeichnis**

1. Einleitung	1
1.1 Nichtlinear optische Eigenschaften	1
1.2 Makroskopische nichtlineare Optik	4
1.3 Mikroskopische nichtlineare Optik	6
1.4 Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit	7
1.4.1 Zwei-Niveau-Modell	7
1.4.2 Bindungslängenalternanz	10
1.4.3 Optimierung der Donator-Akzeptor-Kombination	12
1.4.4 Optimierung der $\pi$ -Brücke	13
1.5 Optimierung der makroskopischen Nichtlinearität zweiter Ordnung	16
1.5.1 Elektro-optische Polymere	17
1.6 Meßmethoden für die erste Hyperpolarisierbarkeit	20
1.6.1 Kurtz-Pulver-Methode	20
1.6.2 EFISHG-Methode	21
1.6.3 Hyper-Rayleigh-Streuung-Methode	22
1.7 Organometallische NLO-Chromophore	25
2. Zielsetzung	30
2.1 Sesquifulvalenkomplexe als NLO-Chromophore	30
2.2 Abkürzungen/ Bezeichnungen für die Sesquifulvalenkomplexe	33
3. Ergebnisse und Diskussion	35
3.1 Synthese	35
3.1.1 Retrosynthetische Betrachtung zur Darstellung von Sesquifulvalen-	
komplexen	35
3.1.2 Synthese der Cycloheptatrien-Derivate	36
3.1.2.1 Olefinverbrückte Cycloheptatrien-Derivate	36
3.1.2.1.1 Synthese von Wittig- und Wittig-Horner-Emmons-Reagenzien	37
3.1.2.1.1.1 Synthese von (1,3,6-Cycloheptatrien-1-ylmethyl)triphenyl-	
phosphoniumtetrafluoroborat	37
3.1.2.1.1.2 Synthese von (1,3,5-Cycloheptatrien-1-ylmethyl)triphenyl-	
phosphoniumsäurediethylester (23)	38
3.1.2.1.2 Synthese von Metallocenylcarbaldehyden	39
3.1.2.1.3 Wittig- und Wittig-Horner-Emmons-Reaktionen	42
3.1.2.2 Thiophenverbrückte Cycloheptatrien-Komplexe	43

3.1.2.2.1 Synthese von 5-(Cycloheptatrienyl)-2-(ferrocenyl)thiophen	44
3.1.2.2.2 Synthese von 5-(2", 4", 6"-Cycloheptatrienyl)-2,2'-bithiophen	45
3.1.2.3 Synthese von E-1-Ferrocenyl-2-[5-cycloheptatrienyl)thien-2-yl]ethen	46
3.1.2.4 Synthese von 1-Nonamethylferrocenyl-2-(2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)ethin.	48
3.1.3 Synthese monokationischer Sesquifulvalenkomplexe	49
3.1.3.1 Synthese bimetallischer Cycloheptatrienyl-Komplexe	49
3.1.3.2 Thermische Isomerisierung von Cycloheptatrien-Verbindungen	50
3.1.3.3 Hydridabstraktion	51
3.1.4 Synthese dikationischer Sesquifulvalenkomplexe	56
3.2 Kristallstrukturanalysen	57
3.2.1 Kristallstrukturanalyse von <i>EnCr</i>	57
3.2.2 Kristallstrukturanalyse von <i>En</i>	59
3.2.3 Kristallstrukturanalyse von <i>Thio</i>	60
3.3 Bindungslängenalternanz	62
3.4 Diskussion der NMR-Spektren von Sesquifulvalenkomplexen	63
3.5 Thermogravimetrie	66
3.6 Cyclovoltammetrie	67
3.7 UV-vis-Spektroskopie	70
3.7.1 Zuordnung der Charge Transfer Übergänge	70
3.7.2 Untersuchung zur Solvatochromie	76
3.8 Hyper-Rayleigh-Streuungs-Untersuchung	81
4. Zusammenfassung	89
4.1 Zusammenfassung	89
4.2 Summary	93
5. Experimenteller Teil	97
5.1 Allgemeines	97
5.2 Synthese von (1,3,5-Cycloheptatrienylmethyl)diethylphosphonat (23)	97
5.3 Synthese von (Formyl)nonamethylferrocen ( <b>26</b> )	98
5.4 Synthese von 3-Ferrocenylpropenal ( <b>28</b> )	98
5.5 Synthese von 5-Ferrocenyl-2,4-pentadienal ( <b>29</b> )	99
5.6 Synthese von 3-Ferrocenylpropensäureethylester (33)	99
5.7 Synthese von 5-Ferrocenyl-2,4-pentadiensäureethylester (34)	100
5.8 Synthese von 3-Ferrocenyl-2-propen-1-ol ( 35)	100
5.9 Synthese von 2-Brom-5-(2',4',6'-cycloheptatrienyl)thiophen ( <b>41</b> )	101
5.10 Synthese von 5-(2",4",6"-cycloheptatrienvl)-2,2'-bithiophen ( <b>45</b> )	101

5.11 Synthese von 2'-Thienyl-2,4,6-cycloheptatrien (49a)	10
5.12 Isomerisierung von 2'-Thienyl-2,4,6-cycloheptatrien (49a)	10
5.13 Synthese von 2-Formyl-5-cycloheptatrienylthiophen (50)	10
5.14 Synthese von ( <i>E</i> / <i>Z</i> )-2-Chloro-1-(nonamethylferrocenyl)ethen ( <b>35</b> )	10
5.15 Synthese von Ethinylnonamethylferrocen (54)	10
5.16 Synthese von Ruthenocen	10
5.17 Synthese von <i>ThioH</i>	10
5.18 Isomerisierung von <i>ThioH</i>	10
5.19 Synthese von <i>BithioH</i>	10
5.20 Isomerisierung von <i>BithioH</i>	10
5.21 Synthese von <i>VinylthioH</i>	10
5.22 Synthese von <i>NonaEthinH</i> (43)	10
5.23 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Wittig-Reaktion	10
5.23.1 Synthese von <i>E/ Z-EnH</i>	11
5.23.2 Synthese von <i>E/ Z -PentaEnH</i>	11
5.24 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Wittig-Horner-Emmons-Reaktion	11
5.24.1 Variante A	11
5.24.1.1 Synthese von <i>DienH</i>	11
5.24.1.2 Synthese von <i>TrienH</i>	11
5.24.1.3 Synthese von <i>RuEnH</i>	1
5.24.2 Variante B	1′
5.24.2.1 Synthese von <i>DienH</i>	11
5.24.2.2 Synthese von <i>TrienH</i>	11
5.24.2.3 Synthese von <i>NonaEnH</i>	1′
5.25 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung mit Tricarbonyl-	
tris(propionitril)chrom	11
5.25.1 Synthese von <i>EnCrH</i>	1′
5.25.2 Synthese von <i>Z-EnCrH</i>	1
5.25.3 Synthese von <i>PentaEnCrH</i>	1
5.25.4 Synthese von <i>NonaEthinCrH</i>	1
5.25.5 Synthese von <i>ThioCrH</i>	1
5.26 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydridabstraktion	1
5.26.1 Variante A	1
5.26.1.1 Synthese von <i>EnCr</i> aus Z/E- <i>EnCrH</i>	1

#### 5.26.1.2 Synthese von *EnCr* aus *Z-EnCrH*..... 117 5.26.1.3 Synthese von *ThioCr*..... 118 5.26.1.4 Synthese von *Trien*..... 118 5.26.1.5 Synthese von *PentaEnCr*..... 118 5.26.1.6 Synthese von *VinyIthio*..... 119 5.26.1.7 Synthese von *NonaEthinCrH*-Kation..... 119 5.26.1.8 Synthese von *RuEn*..... 120 5.26.2 Variante B..... 120 5.26.2.1 Synthese von *En*..... 120 5.26.2.2 Synthese von *Dien*..... 121 5.26.2.3 Synthese von *Thio*..... 122 5.26.2.4 Synthese von *Bithio*..... 122 5.27 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Addition von RuCp(MeCN)<sub>3</sub>PF<sub>6</sub> an Tropylium-Derivate..... 122 5.27.1 Synthese von *EnRu*..... 123 5.27.2 Synthese von *ThioRu*..... 123

5.28 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien

6. Anhang.....

124

126

## Verwendete Abkürzungen

β	erste Hyperpolarisierbarkeit		
A	Akzeptor		
Alox	Aluminiumoxid		
Ср	Cyclopentadienyl		
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl		
СТ	Charge-Transfer		
CV	Cyclovoltammetrie		
D	Donator		
DACT	Donator-Akzeptor-Charge-Transfer		
dd	Dublett von Dubletts		
DMF	Dimethylformamid		
DTA	DifferentielleThermoanalyse		
El	Elektronenstoßionisation		
esu	Electrostatic Units		
FAB	Fast-Atom-Bombardment		
НОМО	Highest Occupied Orbital		
HRS	Hyper-Rayleigh-Streuung		
Hz	Hertz		
IR	Infrarot		
J	Kopplungskonstante		
KO <sup>t</sup> Bu	Kalium tertButylat		
L	Ligand		
LLCT	Interligand-Charge-Transfer		
LM	Lösungsmittel		
LMCT	Ligand-Metall-Charge-Transfer		
LUMO	Lowest Occupied Orbital		
Μ	Metall		
m	Multiplett		
Ме	Methyl		
MS	Massenspektrometrie		

<i>n</i> -BuLi	n-Butyllithium
NLO	Nichtlinear optisch
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
S	Singulett
t	Triplett
t-BuLi	tertButhyllithium
TBAP	Tetrabutylammouniumhexafluorophosphat
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultra-violet
vis	Visible
YAG	Yttrium Aluminium Granat

### 1. Einleitung

#### 1.1 Nichtlinear optische Eigenschaften

Das Studium der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ist Gegenstand der nichtlinearen Optik.<sup>1-8</sup> Im allgemeinen werden die optischen Eigenschaften eines nichtlinear optischen (NLO) Materials durch Licht hoher Feldstärke verändert, wobei diese Änderung wiederum die Eigenschaft des Lichtstrahls beeinflusst. Es werden deshalb Materialien mit NLO-Eigenschaften eingesetzt, um die Phase, den Polarisationszustand und die Frequenz von Lichtstrahlen zu steuern. Die große Bedeutung nichtlinear optischer Materialien ist in Anwendungen der Laser-Technologie und der optischen Datenverarbeitung sowie in der Telekommunikation zu finden.<sup>9,10</sup> Mit der Entdeckung des Lasers Anfang der 60er Jahre hatte man das außergewöhnliche Phänomen der Frequenzverdopplung durch nichtlinear optische Materialien beobachtet. Dieser Effekt wurde im optischen Bereich erstmals von Franken, Hill, Peters und Weinreich im Jahre 1961 nachgewiesen, indem sie das intensive Licht eines Rubin-Lasers ( $\lambda$  = 694.3 nm) auf Quarz fokussierten und die erste Oberwelle des Laserlichts mit  $\lambda$  = 347.2 nm wahrnahmen (**Abbildung 1.1**). Die Frequenzverdopplung wird in Lasersystemen benutzt, um insbesondere grünes, blaues und ultraviolettes Licht aus IR-Emissionen üblicher Laser zu erzeugen (z.B. 1.06 µm bei Nd:YAG). Damit ließe sich z.B. die Datenspeicherungsdichte von optischen Disketten um den Faktor Vier erhöhen, ohne das man dabei die Natur des Speichermediums ändern müßte.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> D. J. Williams *Angew. Chem. 96* (1984) 637

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> S. R. Marder, J. W. Perry Adv. Mater. 5 (1993) 804

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Chem. Rev. 94 (1994)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> R. Dagani *C&EN* June 11 (1990) 21

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Bergman, Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3, 9 Auflage Optik, Walter deGruyter Berlin, New York 1993. Seite 917

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> N. J. Long *Angew. Chem. 107* (1995) 37

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> T. J. Marks, M. A. Ratner Angew. Chem. 107 (1995) 167

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> W. Nie *Adv. Mater. 5* (1993) 520

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> D. F. Eaton, G. R. Meredith, J. S. Miller Adv. Mater. 4 (1992) 45

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> R. Dorn, D. Baums, P. Kersten, R. Regener Adv. Mater. 4 (1992) 465



Abbildung 1.1: Frequenzverdopplung

Für photonische Anwendungen sind besonders Materialien geeignet, die NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung besitzen, da der Brechungsindex dieser Materialien durch ein von außen angelegtes Feld geändert werden kann (**Abbildung 1.2**). Dieser sogenannte elektro-optische Effekt kann für die Übertragung von Informationen in For optischer Trägersignale genutzt werden. Dabei werden die Phase und die Amplitude des Lichtes anhand eines angelegten Feldes, dessen Amplitude mit der Zeit variiert wird, moduliert. Solche Materialien werden deshalb für die Herstellung von ultraschnellen integrierten elektro-optischen Modulatoren (Mach-Zehnder-Interferometer)<sup>11</sup> benutzt. Bis jetzt erfolgt die Informationsübertragung im großen und ganzen durch Schaltung und Verarbeitung der Signale auf konventionellem, elektronischem Wege. In nichtlinear optischen Schaltkreisen würden Impulse nun nicht mehr in Form von Elektronentransport weitergegeben, sondern mit Licht, das durch nichtlinear optische Effekte manipuliert werden kann.



Abbildung 1.2: Elektro-optischer Effekt

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> R. Dorn, D. Baums, P. Kersten, R. Regener Adv. Mater 4 (1992) 464

Bei Materialien, die neben NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung auch photoleitende Eigenschaften besitzen, können diese Effekte zur optischen Speicherung von Informationen benutzt werden. In solchen photo-refraktiven Materialien kann eine räumliche Modulation des Brechungsindexes erzeugt werden.

Der steigende Bedarf an optischen Geräten mit verbesserten nichtlinear optischen Eigenschaften hat in den letzten zehn Jahren weltweit zur intensiven Forschung i Bereich der nichtlinearen Optik geführt. Heute werden hauptsächlich noch Kristalle anorganischer Verbindungen, wie z.B. Lithiumniobat, für die kommerzielle Anwendung hergestellt und eingesetzt, obwohl man bei organischen NLO-Chromophoren festgestellt hat, daß sie teilweise erheblich bessere NLO-Eigenschaften besitzen.<sup>12</sup>



Abbildung 1.3: 4'-Dimethylamino-N-methylstilbazoliumtosylat (DAST)

DAST (**Abbildung 1.3**) zum Beispiel besitzt einen nichtlinear optischen Koeffizienten, der zwanzig mal höher als der von Lithiumniobat ist. Es ist jedoch bei organischen NLO-Verbindungen sehr schwierig, entsprechende Kristalle für die praktische Anwendung zu züchten. Für die Fabrikation von anorganischen Kristallen wurden komplizierte und teure Herstellungsverfahren entwickelt, um ihre Integration als Modulatoren in Gerätesystemen zu ermöglichen. Die Techniken lassen sich leider nicht einfach auf die Herstellung organischer NLO-Kristalle übertragen. Die Kopplung von organischen Kristallen zu optischen Fasern von Übertragungslinien oder der Übergang zwischen organischen Kristallen und den Elektroden in elektro-optischen Modulatoren ist deshalb mit großen Schwierigkeiten verbunden.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> T. Kaino, S. Tomaru *Adv. Mater. 5* (1993) 173

Angesichts der Schwierigkeiten bei der Herstellung von kristallinen organischen Materialien für die Anwendung wurden Strategien entwickelt, um NLO-Chromophore in eine Anordnung zu bringen, die einerseits makroskopische nichtlinear optische Aktivität zeigen, und andererseits für die Anwendung leicht verarbeitbar sind. Dazu wurden organische NLO-Verbindungen in Polymeren eingebaut. Die ersten neuentwickelten polymeren NLO-Materialien werden zur Zeit bereits als NLO-Geräte in kommerziell erhältlichen Geräten getestet.<sup>13</sup>

#### **1.2 Makroskopische nichtlineare Optik**

Der Lichtstrahl besteht aus einem oszillierenden elektromagnetischen Feld. Bei Durchgang eines Lichtstrahles durch ein Material werden die Ladungsträger (Elektronen, Ionen, Kerne) durch das oszillierende Feld in Schwingung gesetzt, so daß eine Polarisierung induziert wird. Es entsteht ein neues oszillierendes elektrisches Feld, das neben der Frequenz des eingestrahlten Lichtes zusätzlich eine Reihe von Oberschwingungen (harmonics) enthält. Hierbei entspricht die erste Oberschwingung der doppelten Frequenz des eingestrahlten Lichtes. Die Polarisierung P des Materials wird mathematisch als Potenzreihe der elektrischen Feldstärke E ausgedrückt:

**Gleichung 1.1**:  $P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E \cdot E + \chi^{(3)} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots$ 

Die dem ersten Term folgenden Terme beschreiben die nichtlinearen Reaktionen auf das Strahlungsfeld. Hierin liegt der Ursprung des Begriffs "nichtlineare Optik".

In der **Gleichung 1.1** bezieht sich der elektrische Feldvektor E auf das von außen angelegte elektrische Feld bzw. auf den elektrischen Feldvektor des Lichtes selbst. Die Koeffizienten  $\chi^{(2)}$  und  $\chi^{(3)}$  werden Suszeptibilität zweiter und dritter Ordnung genannt. Sie sind intensive Größen, die die Güte der NLO-Eigenschaften zweiter bzw. dritter Ordnung wiedergeben.

Bei rein "optischen" Effekten zweiter Ordnung handelt es sich allgemein um die gleichzeitige Wechselwirkung des Materials mit zwei optischen Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  der elektrischen Feldkomponente E<sub>1</sub> und E<sub>2</sub>.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> R. Dagani *C&EN* (1996) 22

Wenn  $\omega_1$  und  $\omega_2$  unterschiedlich sind, erhält man unter geeigneten Einstrahlbedingungen nur den Frequenzanteil  $\omega_1 + \omega_2$  (sum frequency generation) und  $\omega_1 - \omega_2$  (difference frequency generation). Im speziellen Fall  $\omega_1 = \omega_2$  beobachtet man eine Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation, SHG).

Man beschreibt diesen Vorgang als "Drei-Wellen-Mischen", da zwei Photonen der Frequenz  $\omega$  zu einem Photon der Frequenz 2 $\omega$  führen.

Eine Vorausetzung für die Beobachtung von NLO-Effekten zweiter Ordnung besteht darin, daß das Medium azentrisch ist. In einem zentrosymmetrischen Medium ist die durch ein oszillierendes elektrisches Feld induzierte Polarisierung P(+E) in die +E-Richtung im Betrag identisch zur negativen Polarisierung in die -E-Richtung, d.h. P(+E) = -P(-E) (**Abbildung 1.4a**).



**Abbildung 1.4** : Schematische Darstellung der induzierten Polarisierung in einem a) zentrosymmetrischen Medium b) azentrischen Medium

Bei Betrachtung der **Gleichung 1.1** erkennt man, daß diese Bedingung nur dann erfüllt wird, wenn alle geraden Terme, z.B. ( $\chi^{(2)} \in E = )$ , ( $\chi^{(4)} \in E = E = )$  usw., gleich Null gesetzt werden. Es folgt, daß nur ein nichtzentrosymmetrisches Medium eine Suszeptibilität zweiter Ordnung ungleich Null besitzt und deshalb NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung zeigt.

#### **1.3 Mikroskopische nichtlineare Optik**

In organischen Materialien sind die NLO-Eigenschaften des Mediums auf die NLO-Eigenschaften der einzelnen Moleküle zurückzuführen, d.h., die makroskopische Suszeptibilität ist das Resultat molekularer Suszeptibilitäten und lokaler Feldfaktoren. In Gegenwart eines elektrischen Feldes wird die Elektronendichte im Molekül polarisiert, was sich in einer Änderung des Dipolmomentes äußert. Das Dipolmoment  $\mu$  kann durch die **Gleichung 1.2** beschrieben werden, wobei  $\mu_g$  das permanente Dipolmoment des Grundzustandes (in Abwesenheit eines angelegten Feldes) und E das einwirkende elektromagenetische Feld ist.

**Gleichung 1.2**: 
$$\mu = \mu_g + \alpha \cdot E + \beta \cdot E \cdot E + \gamma \cdot E \cdot E + \dots$$

Die Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sind die Polarisierbarkeit erster, zweiter und dritter Ordnung.  $\beta$  und  $\gamma$  werden auch häufig als erste und zweite Hyperpolarisierbarkeit bezeichnet und sind Ausdruck der NLO-Eigenschaften. Aus ähnlichen Überlegungen wie bei makroskopischen Systemen ist abzuleiten, daß Moleküle nur eine erste Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  besitzen, wenn sie nicht zentrosymmetrisch sind.

Da in dieser Arbeit nichtlinear optische Effekte zweiter Ordnung im Mittelpunkt stehen, soll sich in folgenden Betrachtungen darauf beschränkt werden.

#### 1.4 Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit

Ein Hauptziel der NLO-Forschung ist es, Zusammenhänge zwischen der ersten Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  einer Verbindung und ihrer Struktur aufzuklären und daraus Kriterien für die Darstellung von Chromophoren mit hoher NLO-Aktivität aufzustellen. Ein großer Teil derartiger Untersuchungen werden an organischen Chromophoren, in denen Elektronendonatoren über  $\pi$ -Liganden mit Elektronenakzeptoren verbunden sind, durchgeführt (**Abbildung 1.5a**). Für rein organische Vertreter dieser Donator- $\pi$ -Akzeptor  $(D-\pi-A)$ -Verbindungen sind Zusammenhänge zwischen Struktur und NLO-Eigenschaft weitgehend aufgeklärt. Neben der großen Klasse von D-  $\pi$ -A-Verbindungen, die in der Lage sind, die Frequenz einfallenden Lichtes zu verdoppeln, weisen z.B. auch Verbindungen mit C <sub>3v</sub>- und C <sub>2v</sub>-Symmetrie, da auch diese kein Symmetriezentru besitzen, nichtlinear optische Eigenschaften zweiter Ordnung auf. In folgenden werden aber nur die Ergebnisse von D- $\pi$ -A-Molekülen vorgestellt.



**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung a) dipolarer D- $\pi$ -A-Chromophor b) oktopolarer Chromophor c) dipolarer Chromophore mit  $C_{2v}$  Symmetrie.

#### 1.4.1 Zwei-Niveau-Modell

Für organische D- $\pi$ -A-Verbindungen setzt sich die Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  aus zwei Beiträgen zusammen:<sup>14,15</sup>

#### $\beta = \beta_{add} + \beta_{CT}$ Gleichung 1.3

 $\beta_{add}$  ist ein additiver Term, der die durch die Substitutenten induzierte Ladungsasymmetrie wiedergibt, und  $\beta_{CT}$  ist der Charge-Transfer-Term, der auf die Wechselwirkung zwischen

 <sup>&</sup>lt;sup>14</sup> B. F. Levine *Chem. Phys. Lett. 37* (1976) 2664
<sup>15</sup> J. L. Oudar, D. S.Chemal *J. Chem. Phys. 66* (1977) 2664

Donator- und Akzeptorgruppen im Molekül zurückzuführen ist. Experimente haben gezeigt, daß der Beitrag von  $\beta_{CT}$  wesentlich höher als der von  $\beta_{add}$  ist, was die Bedeutung des intramolekularen Charge-Transfer vom Donator zum Akzeptor in D-  $\pi$ -A-Chromophoren für die NLO-Eigenschaften eines Moleküls unterstreicht.

Die molekulare Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_{CT}$  von organischen D-  $\pi$ -A-Molekülen läßt sich quantenmechanisch nach dem von *Oudar* und *Chemla* entwickelten Zwei-Niveau-Modell berechnen (**Gleichung 1.4**).<sup>15</sup> Dabei werden nur der Grund- und erste angeregte Zustand berücksichtigt. Dies ist berechtigt, wenn die Energiedifferenz zwischen dem Grund- und erstem angeregten Zustand erheblich niedriger als die zwischen dem Grundzustand und höheren angeregten Zuständen ist. Daraus folgt, daß alle Terme, die mit höheren angeregten Zuständen verknüpft sind, nur einen geringen Beitrag zu  $\beta$  leisten und vernachlässigt werden können. Diese stark vereinfachte Betrachtungsweise führt zu folgendem Zusammenhang:

**Gleichung 1.4:** 
$$\beta_{\text{CT}}(-2\omega,\omega,\omega) = \left\{ \frac{3\Delta\mu_{\text{eg}}M_{\text{eg}}^2}{(\hbar\omega_{\text{eg}})^2} \right\} \cdot \left\{ \frac{\omega_{\text{eg}}^2}{\left(1 - \frac{4\omega^2}{\omega_{\text{eg}}^2}\right)(\omega_{\text{eg}}^2 - \omega^2)} \right\}$$

 $=\beta_0 \times \text{Dispersionsfaktor}(\omega)$ 

 $ω_{eg}$  ist die Frequenz des Übergangs vom Grundzustand in den angeregten Zustand, M  $_{eg}$  ist das Übergangsdipolmoment zwischen Grund- und angeregtem Zustand,  $Δμ_{eg}$  ist die Änderung des Dipolmomentes zwischen Grund- und angeregtem Zustand, und ω ist die anregende Laserfrequenz. Der erste Teil der **Gleichung 1.4** wird als statischer Faktor  $β_o$ , und der zweite Teil, da er eine Funktion von ω ist, als Dispersionsfaktor bezeichnet. Dieser wird groß, wenn die Laserfrequenz ω oder die Oberwellenfrequenz 2ω in der Nähe der Frequenz des optischen Übergangs zwischen Grund- und angeregtemZustand liegt. Aus der **Gleichung 1.4** erhält man den folgenden Ausdruck für die statische Hyperpolarisierbarkeit  $β_0$ :

Gleichung 1.5 
$$\beta_0 = \frac{3\Delta\mu_{eg} M_{eg}^2}{\Delta E_{eg}^2}$$

wobei  $\Delta E_{eg}$  die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand ist. **Gleichung 1.5** zeigt, daß  $\beta_0$  mit a) zunehmender Dipolmomentänderung  $\Delta \mu_{eg}$  und b) zunehmendem Übergangsdipolmoment M <sub>eg</sub> sowie c) abnehmender Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand  $\Delta E_{eg}$  größer wird.



#### Abbildung 1.6: Zwei-Niveau-Modell

Diese Faktoren sind molekülspezifisch und lassen sich prinzipiell aus UV-vis-Spektren der Verbindungen ermitteln: Die Lage der Absorptionsbande gibt über die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand Auskunft; die Fläche unter der Bande gibt die Oszillatorstärke des Übergangs wieder, die wiederum eine Funktion des Übergangsdipolmomentes M <sub>eg</sub> ist (**Gleichung 1.6**); aus der solvatochromen Verschiebung<sup>16,17</sup> erhält man schließlich Hinweise auf die Dipolmomentänderung bei der elektronischen Anregung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand.

**Gleichung 1.6** Oszillatorstärke 
$$f = \frac{8\pi^2}{3} \left( \frac{m_e \cdot v}{h \cdot e^2} \right) \cdot \left| M_{eg}^2 \right|$$

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> C. Reichardt *Chem. Rev. 94* (1994) 2319

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> C. Reichardt: Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Second, revised and enlarged editon, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (1988)

#### 1.4.2 Bindungslängenalternanz

Ein struktureller Parameter, der eng mit der ersten Hyperpolarisierbarkeit verknüpft ist, ist die <u>B</u>indungslängen<u>a</u>lternanz (BLA) der  $\pi$ -Brücke, da sich hierin – wie *Marder* et al. zeigen konnten – die Donator-Akzeptor-Wechselwirkung dokumentiert.<sup>18-22</sup> Die BLA wird als die Differenz zwischen den gemittelten Kohlenstoff-Kohlenstoff Einfach- und Doppelbindungslängen des Polymethin-Rückgrates definiert.



#### Abbildung 1.7: Polyene mit unterschiedlicher BLA

In der **Abbildung 1.7** werden drei Polyene mit unterschiedlicher BLA dargestellt. Das unsubstituierte Polyen (a) besitzt eine große BLA, die per Definition ein negatives Vorzeichen bekommt, weil der Grundzustand von der ungeladenen Grenzstruktur **A** dominiert wird. Die relative Beteiligung der Grenzstrukturen zum Grundzustand wird durch die unterschiedlich großen Kreise über dem Pfeil in der **Abbildung 1.7** dargestellt. Beim Merocyanin (b) wird das Polyen durch die Einführung des Akzeptor-Donator-Paares polarisiert. Der Grundzustand besteht aus einer Kombination beider Grenzstrukturen **A** 

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> S. R. Marder, L.-T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, J. Sjindhoij *Science 263* (1994) 511

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> C. B. Gorman, S. R. Marder *Proc. Natl. Acad. Sci. 90* (1993) 11297

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> S. R. Marder, D. N. Beratan, L.-T. Cheng *Science 252* (1991) 103

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann *Chem. Eur. J. 3* (1997) 1091

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J. L. Bredas *J. Am. Chem. Soc. 116* (1994) 10703

und **B**, wobei der Anteil der Grenzstruktur **A** überwiegt. Die BLA in diesem Fall ist deshalb noch negativ, aber vom Betrag her kleiner als der des unsubstituierten Polyens. Sollen beide Grenzstrukturen am Grundzustand gleichermaßen beteiligt sein, wie es beim Cyanin (c) der Fall ist, so ist die BLA gleich Null. Die BLA ist deshalb ein Maß für die Polarisation im Molekül.

Anhand theoretischer Berechnungen lassen sich Korrelationen zwischen der BLA, also dem Maß der Polarisation des Moleküls im Grundzustand, und den drei Parametern in **Gleichung 1.5** herstellen.<sup>23,24</sup> Das Ergebnis wird in **Abbildung 1.8** zusammengefaßt.



Abbildung 1.8: Beziehung zwischen BLA und ersten Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$ 

Für  $\Delta \mu_{eg}$  als Funktion der BLA bzw. des Polarisationsgrades beobachtet man den folgenden Verlauf: Ausgehend von der Grenzstruktur mit maximaler BLA nimmt  $\Delta \mu_{eg}$  mit zunehmender BLA ab. Die Kurve verläuft dann durch einen Punkt, an dem die BLA Null beträgt, weil beide Grenzstrukturen hier gleichermaßen zum Grundzustand beitragen. Die Kurve für  $\Delta \mu_{eg}$  wird negativ, wenn die BLA in den positiven Bereich übergeht. Für M  $_{eg}^{2}$  und  $1/(E_{eg})^{2}$  wird ein Maximum bei BLA = 0 berrechnet. Für BLA  $\neq$  0 nimmt sowohl  $1/\Delta E_{eg}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> F. Meyers, C.-T. Chen, S. R. Marder, J.-L. Bredas *Chem. Eur. J. 3* (1997) 530

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> G. Bournhill, J.-L. Bredas, L.-T. Cheng, S. R. Marder, F. Meyers, J. W. Perry, B. G. Tiemann J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 2619

als auch das Übergangsdipolmoment  $M_{eg}^2$  ab. Da sich die Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  aus dem Produkt dieser drei Parameter zusammensetzt, ergibt sich für die Abhängigkeit zwischen  $\beta$  und BLA eine Kurve, deren Verlauf sowohl einen positiven als auch einen negativen Bereich aufweist.

Damit erhält man eine wichtige Erkenntnis aus der Arbeit von *Marder* und Mitarbeiter: Für eine Verbindung mit vorgegebener  $\pi$ -Brücke ist die maximale NLO-Eigenschaft zweiter Ordnung durch eine optimale BLA zu erreichen, die durch die Wahl geeigneter Donator-Akzteptor-Kombination zu erzielen ist. Semiemperische Berechnungen an push-pull-Polyenen haben gezeigt, daß ein maximaler  $\beta$ -Wert bei einer BLA von  $\pm 0.05$  Å zu finden ist.<sup>18</sup>

#### 1.4.3 Optimierung der Donator-Akzeptor-Kombination



Abbildung 1.9: Beispiele effektiver organischer Elektronendonatoren

Durch den Einbau von unterschiedlichen Donator-Akzeptor-Paaren kann man die BLA in Molekülen so variieren, daß die optimale BLA für maximale NLO-Aktivität erreicht wird. Für das Chromophor-Design bei rein organischen NLO-Verbindungen (im Gegensatz zu organometallischen Verbindungen) stehen als Donatoren überwiegend die Dialkylamino-Derivate zur Verfügung (**Abbildung 1.9**). Als organische Elektronenakzeptoren fungieren dagegen eine Vielzahl von funktionellen Gruppen, wie zum Beispiel Nitro-, Cyano-, Sulfonyl- und Polycyanovinylgruppen. Zwei besonders starke Akzeptoren sind 3-Phenyl-5-isoxazolon und 1,7-Diethyl-2-thiobarbitursäure.<sup>18</sup> Ihr starker elektronziehender Effekt beruht auf der Ausbildung des aromaten Charakters im Akzeptors, durch dessen Energiegewinn die polare Form begünstigt wird (**Abbildung 1.10**).



Abbildung 1.10: Organische Chromophore mit starken organischen Akzeptoren

#### 1.4.4 Optimierung der π-Brücke

Im **Kapitel 1.4.3** wurde über die Optimierung der NLO-Eigenschaft zweiter Ordnung von Donator-Akzeptor-Polyenen diskutiert, in denen die BLA einer Verbindung mit vorgegebener  $\pi$ -Brücke durch geeignete Wahl der Donator-Akzeptor-Kombination optimiert wird. Umgekehrt kann die BLA eines D- $\pi$ -A-Moleküls unter Beibehaltung des Donator-Akzeptor-Paars durch Änderung der  $\pi$ -Brücke variiert werden.

Viele organische D- $\pi$ -A-Systeme, die auf ihre NLO-Eigenschaften hin untersucht worden sind, gehören zu der Klasse der Benzole, Biphenyle, Stilbene, Folane und Chalcone. Sie zeigen im Vergleich zu ihren analogen Polyenen geringere  $\beta$ -Werte, weil eine Stabilisierung des Grundzustandes durch die aromatische Stabilisierungsenergie stattfindet und der CT-Übergang durch den Verlust dieser Energie erschwert wird (**Abbildung 1.11a**). Folglich besitzen Moleküle, die aromatische Systeme als  $\pi$ -Brücke haben, eine BLA, die negativ und im Betrag relativ groß ist. Für Verbindungen mit entartete  $\pi$ -System, deren Stabilisierungsenergie in der neutralen und polarisierten Form gleich ist (**Abbildung 1.11b**), beobachtet man eine Verkürzung der BLA und höhere  $\beta$ -Werte. Bekannt sind auch Verbindungen, die im Grundzustand chinoide Ringsysteme

besitzen und im angeregten Zustand aromatische Ringsysteme ausbilden ( Abbildung 1.11c). In diesem Fall wird die Ladungspolarisation durch einen Gewinn an Stabilisierungsenergie im angeregten Zustand sogar unterstützt.



**Abbildung 1.11** : Grenzstrukturen von Molekülen mit a) aromatischem b) aromatischchinoidem und c) chinoidem Grundzustand

Für ein "Tuning" der  $\pi$ -Brücke stehen neben Phenyl- und Doppelbindungseinheiten noch andere  $\pi$ -Einheiten zur Verfügung, wie z.B. Acetylene und unterschiedliche Heterocyclen. Heterocyclen besitzen im Vergleich zum Phenylring niedrigere aromatische Stabilisierungsenergien, und der CT-Übergang zwischen den beiden Resonanzformen kann leichter erfolgen. Ein häufig als  $\pi$ -Einheit benutzter Heterocyclus ist Thiophen. Bei Ersatz von Phenyl- durch Thiopheneinheiten werden häufig die NLO-Eigenschaften eines NLO-Chromophors deutlich verbessert (**Abbildung 1.12**).





Ein weiterer wichtiger Aspekt der Optimierung von NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung besteht darin, daß sehr oft eine Steigerung des  $\beta$ -Werts einer Verbindung durch eine Verlängerung der  $\pi$ -Brücke erreicht wird (**Abbildung 1.12**).<sup>27,28</sup> Dabei wird zum einen die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand  $\Delta E_{eg}$  verringert,<sup>29</sup> und zu anderen erhält man durch die Kettenverlängerung ein höheres Dipolmoment für das Molekül im Grundzustand, so daß bei CT-Anregung eine größere Dipoländerung  $\Delta \mu_{eg}$ hervorgerufen wird.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> M. G. Hutchings, I. Ferguson, D. J. McGeein, J. O. Morley, J. Zyss, I. Ledoux *J. Chem. Perkin Trans. 2* (1995) 171

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> F. Éffenberger, F. Würthner Angew. Che. 105 (1993) 742

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> M. Barzoukas, A. Fort *New J. Chem. 21* (1997) 309

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> R. A. Huijts, G. L. J. Hesselink *Chemical Physics Letters 156* (1989) 209

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup> J. Roncali *Chem. Rev. 97* (1997) 173

#### 1.5 Optimierung der makroskopischen Nichtlinearität zweiter Ordnung

Ein großer  $\beta$ -Wert ist keine hinreichende Bedingung für hohe makroskopische Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$ . Um NLO-Eigenschaften zu zeigen, müssen sich die NLO-Chromophore in einem azentrischen System befinden. Zudem sollten sie so ausgerichtet sein, daß die individuellen optischen Nichtlinearitäten sich so gut wie möglich addieren (Siehe **Kapitel 1.2**).

Zur Zeit werden für die Fabrikation von elektro-optischen Modulatoren einzelne Kristalle aus anorganischen Materialien (wie z.B. Lithiumniobat) benutzt. Organische Kristalle sind im Prinzip auch für die kommerzielle Anwendung geeignet. Es stellt sich nur das Problem, daß etwa 70% aller achiralen Moleküle in punktsymmetrischen Raumgruppen kristallisieren. Hierbei sind alle Dipolmomente so ausgerichtet, daß sie sich gegenseitig aufheben und makroskopisch letzlich keine NLO-Eigenschaften zeigen.

Für die Anwendung müssen weiterhin die Kristalle eine ausreichende Größe besitzen, u in NLO-Geräten eingesetzt werden zu können. Zur Zeit werden noch keine organischen Kristalle für kommerzielle Anwendungen benutzt, und es ist weiterhin unklar, ob man in nächster Zeit geeignete Methoden für das Züchten von Kristallen organischer NLO-Chromophore und für deren Integration in Schaltkreisen entwickeln kann.

Wegen der oben genannten Herstellungsprobleme für organische Kristalle versucht man auf anderen Wegen NLO-Materialien zu entwickeln, in denen sich die Dipolmomente der NLO-Chromophore im Medium nicht gegenseitig aufheben.

Einige Verfahren, um eine permante, azentrische Ausrichtung der Chromophore zu erzielen, sind

a) die Nutzung von Einschlußphänomenen (z.B. β-Cyclodextrin, Zeoliten),<sup>30,31</sup> b) die Langmuir-Blodgett-Technik<sup>32,33,34</sup> und c) die Polung von NLO-Chromophoren in Polymeren.<sup>35,36</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup> J. Zyss, R. Masse, M. Bagieu-Becher, J. P. Levy Adv. Mater. 5 (1993) 121

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup> R. Clement, P. G. Lacroix, D. O'Hare, J. Evans *Adv. Mater. 6* (1994) 795

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup> J. A. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnaes, D. K. Schwartz *Science 263* (1994) 1726

<sup>&</sup>lt;sup>33</sup> H. Li, D. Zhou, C. Huang, J. Xu, T. Li, X. Zhao, X. Xia *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92* (1996) 2585

<sup>&</sup>lt;sup>34</sup> B. Tieke *Adv. Mater. 2* (1990) 222

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup> A. Buckley *Adv. Mater. 4* (1992) 153

Beim ersten Verfahren werden NLO-Chromophore in organischen oder anorganischen Wirtsystemen eingeschlossen, die eine niedrige Symmetrie besitzen. Dadurch sind die NLO-Chromophore nicht mehr zentrisch angeordnet, und die mikroskopischen NLO-Aktivitäten heben sich nicht mehr gegenseitig auf, wie es im Kristall mit zentrosymmetrischer Raumgruppe der Fall ist. Ultradünne Filme aus NLO-Chromophoren mit definierter Struktur und Dicke können durch *self-assembly* oder Langmuir-Blodgett (LB)-Beschichtungsmethoden hergestellt werden.

Die verbreiteste Methode zur Herstellung organischer NLO-aktiver Materialien ist aber der Einbau von NLO-Chromophoren in polymere Materialien in *sogenannten elektro-optischen Polymeren*.

#### 1.5.1 Elektro-optische Polymere

Die *elektro-optischen Polymere* kann man anhand der Methode des Einbaus in folgende Klassen unterteilen:

- a) Wirt-Gast- Systeme
- b) Seitenketten-Polymere
- c) Hauptketten-Polymere
- d) vernetzte Polymere

Die Herstellung von Wirt-Gast- Polymeren sind mühelos zu verwirklichen, da dabei kommerziell verfügbare Chromophore und Wirtpolymere benutzt werden. Bei den Herstellungsverfahren werden NLO-Chromophore in einer glasartigen polymeren Matrix gelöst und die dipolaren Chromophor-Moleküle bei einer Temperatur in der Nähe der Glastemperatur T<sub>g</sub> des Polymers in einem starken elektrischen Feld ausgerichtet und abgekühlt (**Abbildung 1.13**). Damit erhält man ein Material, deren Chromophore in einer bestimmten Ausrichtung eingefroren sind und deshalb makroskopische Nichtlinearität zeigen.

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup> L. R. Dalton, A. W. Harper, B. Wu, R. Ghosn, J. Laquindanum, Z. Liang, A. Hubbel, C. Xu *Adv. Mater. 6* (1994) 519



Abbildung 1.13: a) Polymerer Film vor der Polung, b) polymerer Film nach der Polung

Ein Nachteil der Wirt-Gast- Polymere ist die geringe Chromophordichte, die erreicht wird; bei höheren Chromophorkonzentrationen tritt Phasentrennung ein. Ein weiterer Nachteil ist, daß mit der Zeit die Chromophore ihre im elektrischen Feld induzierte Ausrichtung verlieren. Diese Relaxation des geordneten Zustands führt zu erniedrigten  $\chi$ -Werten, und letztendlich zum vollständigen Verlust der makroskopischen NLO-Eigenschaft. Dieses Problem der Orientierungsstabilität wurde durch die Anwendung von Polymeren mit höheren Glastemperaturen verbessert.



Abbildung 1.14: Beispiel eines NLO-Chromophors als Gast-Molekül

Ein gelungenes Beispiel für ein Wirt-Gast-System mit hervorragenden NLO-Eigenschaften liefert *Marder* et al.<sup>37</sup>: Das Chromophor in **Abbildung 1.14**, das eine statische erste Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_0$  von 470 × 10<sup>-30</sup> esu in Chloroform besitzt, wurde in einer Polycarbonat-Matrix gelöst und bei 80°C im elektrischen Feld ausgerichtet. Das Material besitzt einen elektro-optischen Koeffizient von r = 55 pm/V bei 1.3 µm, fast doppelt so groß wie der des Lithiumniobats (r = 30.8 pm/V). Das Material ist leider nur bis 80°C thermisch stabil und ist daher für kommerzielle Anwendungen ungeeignet. Bei den Seitenketten-Polymeren<sup>38,39</sup> sind die Chromophore durch kovalente Bindungen an der Hauptkette des Polymers gebunden, bei Hauptketten-Polymeren sind die Chromophore direkt im Rückgrat des Polymers (z.B. Polyimid) integriert. Die Chromophordichte dieser beiden Materialien ist höher als bei den Wirt-Gast-Polymeren. Die durch ein elektrisches Feld ausgerichteten Chromophore zeigen wegen der erniedrigten Bewegungsfreiheit höhere Orientierungsstabilität und häufig auch optimal thermische und chemische Stabilität. Die Stabilität ist von der Flexibilität des Rückgrates und der Bewegungsfreiheit der Kupplung zwischen Chromophor und Polymer abhängig. Systeme mit festem Rückgrat und kurzer Kupplung ergeben NLO-Materialien mit hoher T<sub>g</sub> und ausgeprägter Stabilität, besitzen aber ein hohes Maß an Kristallinität, die zu Streuung bzw. optischen Verlusten führen kann.

Eine zusätzliche Verbesserung der Orientierungsstabilität von Seiten- und Hauptketten-Polymeren kann durch eine weitere "Matrixverhärtung" des Materials erreicht werden, indem nach der Umpolungsprozedur der Chromophore, zum Beispiel Kreuzkupplungsreaktionen der Polymerketten oder Epoxy-Vernetzungen aufgelöst werden.<sup>13</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>37</sup> M. Ahlheim, M. Barzoukas, P. V. Bedworth, M. Blanchard-Desce, A. Fort, Z.-Y. Hu, S. R. Marder, J. W. Perry, C. Runser, M. Staehelin, B. Zysset *Science 271* (1996) 335

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup> T. A. Chen, A. K.-Y. Jen, Y. M. Cai *J. Am Chem. Soc. 117*(1995) 7295

<sup>&</sup>lt;sup>39</sup> R. D. Miller, D. M. Burland, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan, J. J. Thackara, R. J. Twieg, T. Verbiest, W. Volksen *Macromolecules 28* (1995) 4970

### 1.6 Meßmethoden für die erste Hyperpolarisierbarkeit β

Die Entwicklung neuer Materialien ist oft durch den Stand der derzeitigen meßtechnischen Möglichkeiten zur Charakterisierung des Materials begrenzt. Das gilt auch für die Entwicklung von Materialien für die nichtlineare Optik. Zunächst wurde für die Ermittlung der optischen Nichtlinearität von kristallinen organischen und organometallischen Materialien die Kurtz-Pulver-Methode eingeführt, mit der relativ zu einem Standard (z.B. Quartz, Harnstoff) das Vermögen des makroskopischen Materials bestimmt wurde, die zweite Harmonische zu erzeugen. Später konnte man mit der *Electric Eield Induced Harmonic Generation* (EFISHG)-Methode<sup>40</sup> die erste Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  als molekulares Maß für die Effizienz zur Bildung der zweiten Harmonischen von organischen dipolaren Chromophoren erstmals bestimmen und eine Korrelation zwischen molekularer Struktur und NLO-Eigenschaft erstellen. Mit der Einführung der Hyper-Rayleigh-Streuungs (HRS)-Methode wurde dann neben der NLO-Messung von neutralen auch die von geladenen und oktopolaren Molekülen möglich.

#### 1.6.1 Kurtz-Pulver-Methode

In der Kurtz-Pulver-Methode wird eine pulverförmige Probe mit einem Laser bestrahlt und die Intensität des ermittierten Lichtes der ersten Oberwelle fokussiert und gemessen, und mit der entsprechenden Intensität einer Referenzprobe (z.B. Quarz, Harnstoff) verglichen. Die Methode gilt nur als halbquantitativ, da die Ergebnisse von der Teilchengröße und von der Vorgeschichte der Probenpräparation abhängen. Die mit dieser Methode gemessenen NLO-Aktivitäten sind sowohl von der molekularen optischen Nichlinearität (erste Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$ ) als auch von lokalen Feldfaktoren im festen Material (z.B. Symmetrie) abhängig. Man kann deshalb aus den Ergebnissen der Kurtz-Pulver-Messungen keine Aussage zur ersten Hyperpolarisierbarkeit machen und auch keine Beziehung zwischen molekularer Struktur und SHG-Aktivität herstellen.

#### 1.6.2 EFISHG-Methode

<sup>&</sup>lt;sup>40</sup> K. D. Singer, A. F. Garito *J. Chem. Phys. 75(7)* (1981) 3573

Bei der EFISHG-Methode wird an eine Lösung der dipolaren NLO-Chromophore ein elektrisches Feld gelegt, um die Dipole auszurichten. Die Gegenwart des statischen elektrischen Feldes erschwert eine Auswertung, weil durch eine Kupplung zwischen de elektrischen Gleichfeld und den optischen Feldern in diesem Verfahren die NLO-Eigenschaft dritter Ordnung des gesamten Systems gemessen wird. Die zweite Hyperpolarisierbarkeit  $\gamma_0$  besteht dann aus eine *elektronischen* Beitrag  $\gamma_e$  und eine *Orientierungsbeitrag*  $\gamma_f$ :

**Gleichung 1.7** 
$$\gamma_0 = \gamma_e + \gamma_r$$

Der elektronische Beitrag  $\gamma_e$  ist vernachlässigbar und für die zweite Hyperpolarisierbarkeit  $\gamma_0$  gilt der Zusammenhang:<sup>41</sup>

**Gleichung 1.8** 
$$\gamma_0 = \frac{\vec{\mu} \cdot \beta}{5kT} = \frac{\mu_z \beta_z \cos \theta}{5kT}$$

 $(\vec{\mu} = \text{Dipolmoment-Vektor}, \vec{\beta} = \text{Vektorteil des Hyperpolarisierbarkeitstensor}, z = \text{Richtung}$ von CT-Achse,  $\theta$  = Winkel zwischen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{\beta}$ .) Bei der Annahme, daß  $\vec{\mu}$  und  $\vec{\beta}$  kolinear sind , erhält man aus **Gleichung 1.7** den Ausdruck

**Gleichung 1.9** 
$$\gamma_0 = \frac{\mu_z \beta_z}{5 kT}$$

Bei bekanntem Dipolmoment des Moleküls kann man einen experimentellen Wert für die erste Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_z$  berechnen, der im allgemeinen Fall mit den Tensor-komponenten der Hyperpolarisierbarkeit in folgender Beziehung steht:<sup>41</sup>

**Gleichung 1.10** 
$$\beta_z = \beta_{zzz} + \frac{1}{3}(\beta_{zyy} + \beta_{zxx} + \beta_{yzy} + \beta_{xzx} + \beta_{yyz} + \beta_{xxz})$$

<sup>&</sup>lt;sup>41</sup> K. Clays, E. Hendrickx, T. Verbiest, A. Persoons *Adv. Mater. 10* (1998) 643

Besitzt der NLO-Chromophor annähernd eine C<sub>2v</sub>-Symmetrie und ein planar konjugiertes  $\pi$ -System, trägt nur die diagonale  $\beta$ -Tensorkomponente,  $\beta_{zzz}$ , zur Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  bei:

**Gleichung 1.11** 
$$\beta_z = \beta_{zzz}$$

#### 1.6.3 Hyper-Rayleigh-Streuungs-Methode

Mit Hilfe der Hyper-Rayleigh-Streuungs (HRS)-Methode <sup>42-46</sup> können Komponenten des Hyperpolarisierbarkeitstensors von gelösten neutralen bzw. geladenen NLO-Chromophoren bestimmt werden. Als Ergebnis erhält man das quadratische Mittel über alle Komponenten von  $\beta$ ,  $<\beta_{HRS}^2>$ , das als Funktion von zwei Tensorkomponenten ausgedrückt werden kann:<sup>41</sup>

**Gleichung 1.12** 
$$\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle = \frac{6}{35} \beta_{\text{zzz}}^2 + \frac{16}{105} \beta_{\text{zzz}} \beta_{\text{zxx}} + \frac{38}{105} \beta_{\text{zxx}}^2$$

Für gestreckte Moleküle mit dem D- $\pi$ -A-Motiv spielt nur die Tensorkomponente  $\beta_{zzz}$  eine wichtige Rolle und die **Gleichung 1.12** wird reduziert zu:

**Gleichung 1.13** 
$$\langle \beta_{\rm HRS}^2 \rangle = \frac{6}{35} \beta_{\rm zzz}^2$$

Aus **Gleichungen 1.11** und **1.13** wird deutlich, daß mit der EFISHG- und HRS-Messung von dipolaren D- $\pi$ -A-Chromophoren die gleiche Tensorkomponente  $\beta_{zzz}$  bestimmt wird und die so erhaltenen  $\beta$ -Werte miteinander vergleichbar sind.

Bei der HRS-Messung wird kein elektrisches Feld zur Aufhebung der im zeitlichen Mittel zentrosymmetrischen Anordnung der NLO-Chromophore in isotroper Lösung benötigt; die

<sup>&</sup>lt;sup>42</sup> K. Clays, A. Persoons *Rev. Sci. Instrum. 63(3)* (1992) 3285

<sup>&</sup>lt;sup>43</sup> K. Clays, A. Persoons *Physical Review Letters 66 (23)* (1991) 2980

<sup>&</sup>lt;sup>44</sup> E. Hendrickx, T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, A. Persoons *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 328* (1994) 565

<sup>&</sup>lt;sup>45</sup> K. Clays, A. Persoons *Modern Nonlinear Optics, Part 3; Advances in Chemical Physics Series, Vol. LXXXV, ppg. 455* 

<sup>&</sup>lt;sup>46</sup> B. J. Coe, G. Chadwick, S. Houbrechts, A. Persoons J. Chem. Soc., Dalton Trans (1997) 1705

HRS-Streuung ist auf die örtliche Fluktuation der gelösten Chromophore zurückzuführen. Nach der externen Referenz-Methode muß zur Bestimmung des  $\beta$ -Wertes eine Verdünnungsreihe der zu bestimmenden Verbindung und einer Referenzsubstanz mit bekanntem  $\beta$ -Wert angesetzt werden.



fundamentalle Intensität I<sub>w</sub>

**Abbildung 1.15**: Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Einstrahlintensität  $I_{\omega}$  und der Intensität des HRS-Signals  $I_{2\omega}$ 

Jede Probe wird mit einem gepulsten Laser bestrahlt und die Intensität des HRS-Streulichts mit zunehmenden Einstrahlintensitäten aufgenommen. Man erhält dabei eine Kurve, die quadratisch verläuft (**Abbildung 1.15**) und durch **Gleichung 1.14** beschrieben wird. In der Gleichung wird die Intensität des HRS-Signals I  $_{2\omega}$  mit den molekularen Eigenschaften des lichtstreuenden Systems durch die folgende Beziehung korreliert :

**Gleichung 1.14** 
$$I_{2\omega} = G(N_s\beta_s^2 + N_c\beta_c^2) I_{\omega}^2$$

G ist eine Proportionalitätskonstante, die geometrische und elektronische Faktoren enthält. I  $_{\omega}$  ist die einfallende Strahlintensität, N  $_{S}$  und  $\beta_{S}$  die Teilchendichte und erste Hyperpolarisierbarkeit des Lösungsmittels, und N  $_{C}$  und  $\beta_{C}$  die Teilchendichte und erste Hyperpolarisierbarkeit des Chromophors. Bei niedriger Konzentration der Lösung kann N<sub>S</sub> als eine Konstante betrachtet werden. Aus der **Gleichung 1.15a** erhält man für den Quotienten I<sub>2\u03c0</sub>/I<sub>\u03c0</sub><sup>2</sup>, der linear abhängig von N<sub>C</sub> ist:

**Gleichung 1.15** a)  $I_{2\omega}/I_{\omega}^2 = GN_S\beta_S^2 + GN_C\beta_C^2$  (zu bestimmender Substanz)

b) 
$$I_{2\omega}/I_{\omega}^2 = GN_S\beta_S^2 + GN_{ref}\beta_{ref}^2$$
 (Referenzsubstanz)

Für die Bestimmung von  $\beta_c$  wird nun eine Meßreihe einer Referenzverbindung mit bekannter erster Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_{ref}$  aufgestellt, und erhält dabei eine entsprechende Gleichung (**Gleichung 1.15b**).



Abbildung 1.16: Graphische Darstellung der Abhängigkeit des Koefiizients  $I_{2\omega}/I_{\omega}^{2}$  von der Teilchenzahl N<sub>c</sub>

Aus der graphischen Darstellung von  $I_{2\omega}/I_{\omega}^{2}$  gegen  $N_{c}$  (**Abbildung 1.16**) und Darstellung von  $I_{2\omega}/I_{\omega}^{2}$  gegen  $N_{ref}$  erhält man zwei Geraden mit den Steigungen  $S_{c}$  und  $S_{ref}$ 

**Gleichung 1.16**  $S_C = G\beta_C^2$  und  $S_{ref} = G\beta_{ref}^2$ 

Daraus ergibt sich für die erste Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_c$  die Beziehung:

$$\textbf{Gleichung 1.17} \qquad \qquad \beta_{\text{C}} = \sqrt{\beta_{\text{ref}}^{2} \times \frac{S_{\text{C}}}{S_{\text{ref}}}}$$

#### 1.7 Organometallische NLO-Chromophore

Organometallische D-  $\pi$ -A-Systeme sind für die NLO-Forschung von Interesse, weil sie gegenüber rein organischen Verbindungen Eigenschaften besitzen, die sich in der nichtlinearen Optik unter Umständen als vorteilhaft erweisen können:

- Für Organometallverbindungen beobachtet man oft im UV-vis Bereich des Elektronenanregungsspektrums Metall-Ligand (ML)- oder Ligand-Metall (LM)-CT-Übergänge. Diese liefern häufig wichtige Beiträge zur NLO-Aktivität zweiter Ordnung.
- Die Zentralmetallatome können je nach Oxidationsstufe und Ligandensphäre elektronenreich oder elektronenarm sein, und entsprechend als Donatoren oder Akzeptoren mit unterschiedlichen Stärken fungieren.
- Unterschiedliche Metallzentren können eingesetzt werden, um die elektronischen Eigenschaften der organischen Fragmente zu beinflussen, und dadurch eine Optimierung der NLO-Eigenschaften zu erzielen.
- Zusätzlich bietet die Vielfältigkeit verfügbarer Liganden d ie Möglichkeit zur Optimierung und Feinabstimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β.

Die ersten organometallischen Vertreter, deren NLO-Eigenschaften untersucht worden sind, waren Ferrocenylverbindungen. Das niedrige Oxidationspotential von Ferrocen und die Stabilität des  $\alpha$ -ferrocenylsubstituierten Carbokations<sup>47</sup> deuten darauf hin, daß Ferrocen als effektiver Donator in D-  $\pi$ -A-Systemen auftreten kann, wie Untersuchungen an ( E)-1-Ferrocenyl-2-(1-methyl-4-pyridiniumyl)ethen-Salze<sup>48</sup> (**Tabelle 1.3**) und Z-1-Ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl)ethen gezeigt haben. <sup>49</sup> In einer Arbeit von *Marder* und Mitarbeiter wurden durch gezielte strukturelle Änderung der Ferrocenylchromophore entsprechende Änderungen in den NLO-Eigenschaften beobachtet ( **Tabelle 1.2**). Während sich die Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  mit steigender Akzeptorstärke (Cyano < Aldehyd < Nitro) zunimmt, wird der  $\beta$ -Wert durch einen Ersatz des Eisenatoms i Ruthenium Chromophor durch Ruthenium vermindert, weil ein höheres

<sup>&</sup>lt;sup>47</sup> T. Kuwana, D. E. Bublitz, G. L. K. Hoh *J. Am. Chem. Soc. 82* (1960) 5811; T. D. Turbitt, W. E. Watts *J. Chem. Soc. B* (1997) 177

<sup>&</sup>lt;sup>48</sup> S. R. Marder, J. W. Perry, W. P. Schaefer, B. G. Tiemann, P.C. Groves, K. Perry *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 1147* (1990) 108

<sup>&</sup>lt;sup>49°</sup>M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones *Nature 330* (1987) 360

Ionisationspotential und folglich eine verminderte Donatorstärke besitzt. Ersetzt man den unsubstituierten Cyclopentadienylliganden am Ferrocen durch einen Pentamethylcyclopentadienyl-Rest, wird die Donatorstärke des Metallzentrums erhöht und man beobachtet eine Zunahme des  $\beta$ -Wertes. Eine Verlängerung der  $\pi$ -Brücke um eine Doppelbindung erhöht auch wie bei den organischen NLO-Chromophoren den  $\beta$ -Wert.

**Tabelle 1.2**: Lineare und nichtlineare optische Daten für Metallocenylverbindungen<sup>50</sup>



Donator	Akzeptor A	n	λ [nm]	β [10 <sup>-30</sup> esu]
M = Fe, R = H	CN	1	324/466	10
M = Fe, R = H	СНО	1	338/474	12
M = Fe, R = H	NO <sub>2</sub>	1	356/496	31
M = Fe, R = CH₃	NO <sub>2</sub>	1	366/533	40
M = Ru, R = H	NO <sub>2</sub>	1	350/390	12
$M = Ru, R = CH_3$	NO <sub>2</sub>	1	370/424	24
M = Fe, R = H	NO <sub>2</sub>	2	382/500	66

Bei der Untersuchung der SHG-Aktivität von (*E*)-1-Ferrocenyl-2-(1-methyl-4pyridiniumyl)ethen-Salzen wird beobachtet, daß die NLO-Aktivität vom Gegenion abhängig ist. Dies beruht wahrscheinlich auf unterschiedlichen Anordnungen des NLO-Chromophors im Kristallgitter (**Tabelle 1.3**) in Abhängigkeit von Gegenion.<sup>51,52</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>50</sup> J. C. Calabrese, L. T. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam *J. Am. Chem. Soc. 113* (1991) 7227

<sup>&</sup>lt;sup>51</sup> S. R. Marder, B. G. Tiemann, J. W. Perry, L.-T. Cheng, W. Tam, W. P. Schaefer, R. E. Marsh Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives *ACS Symposium series 455* (1990) 186

<sup>&</sup>lt;sup>52</sup> S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, W. P. Schaefer *Organometallics 10* (1991) 1897
**Tabelle 1.3**: Die SHG-Aktivität von (*E*)-1-Ferrocenyl-2-(1-methyl-4-pyridiniumyl)ethen-Salz mit Harnstoff als Referenzverbindung (SHG-Aktivität von Harnstoff = 1)



X =	B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	I	Br	CI	$CF_3SO_3$	$BF_4$	$PF_6$	$NO_3$	$CH_3C_6H_4SO_3$
SHG-Akt.	13	220	170	0	0	50	0.05	120	13
λ (Laser) =	1907 nm								

In **Abbildung 1.17** sind weitere Ferrocenylverbindungen aufgeführt. <sup>53</sup> Man kann hier noch einmal ganz gut erkennen, wie die NLO-Aktivität durch die unterschiedliche Länge der  $\pi$ -Brücke bzw. unterschiedliche Stärke des Akzeptors beeinflußt wird.



**Abbildung 1.17**: Ferrocenylhaltige NLO-Chromophore; in Chloroform gemessen mit der EFISHG-Methode;  $\lambda$  (Laser) = 1907 nm.

<sup>&</sup>lt;sup>53</sup> V. Alain, M. Blanchard-Desce, C.-T. Chen, S. R. Marder, A. Fort, M. Barzoukas *Synth. Metals 81* (1996) 133

Eine interessante Reihe von NLO-Chromophore besitzt Ru(II)-Amminkomplexe als effiziente Elektronendonatoren, an dem ein 4,4'-Bipyridinium-Ligand koordiniert ist. <sup>54,55</sup> Aus **Abbildung 1.18** wird ersichtlich, wie die Ligandenumgebung einen deutlichen Einfluß auf die NLO-Eigenschaft der Verbindung hat.



Abbildung 1.18: NLO-Chromophore mit einem Ru(II)-Amminkomplex als Donator

Weitere Beispiele für organometallische Donatoren sind, mit abnehmender Donatorstärke, (Cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphin)ruthenium,

(Cyclopentadienyl)(triphenylphosph-in)nickel und (Triphenylphosphin)gold ( **Abbildung 1.19**).<sup>56</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>54</sup> B. J. Coe, J. P. Essex-Lopresti, J. A. Harris, S. Houbrechts, A. Persoons *Chem. Commun.* (1997) 1645

<sup>&</sup>lt;sup>55</sup> B. J. Coe, M. C. Chamberlain, J. P. Essex-Lopresti, S. Gaines, J. C. Jeffrey, S. Houbrechts, A. Persoons *Inorg. Chem. 36* (1997) 3284

<sup>&</sup>lt;sup>56</sup> I. R. Whittall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, B. Luther-Davies, M. Samoc, S. Houbrechts, A. Persoons, G. A. Heath, D. Bogsanyi *Organometallics 16* (1997) 2631



Abbildung 1.19: NLO-Chromophore mit unterschiedlich starken organometallischen Donatoren

## 2. Zielsetzung

# 2.1 Sesquifulvalenkomplexe als NLO-Chromophore



Abbildung 2.1 : Resonanzformen von Sesquifulvalen

J. O. Morley hat durch seine theoretische Arbeit gezeigt, daß Sesquifulvalen nichtlinear optische Effekte zweiter Ordnung zeigen sollte. 57 Das Molekül besitzt nach Morleys Berechnung ein niedriges Dipolmoment (2.1 D), was auf eine Struktur des Grundzustandes hinweist, die im wesentlichen durch die Resonanzfor A (Abbildung **2.1**) beschrieben werden kann. Im angeregten Zustand weist das Molekül einen dipolaren Charakter auf, der am ehesten durch die dipolare Resonanzfor **B** beschrieben wird. NLO-Untersuchungen waren jedoch an dieser Verbindung aufgrund ihrer ausgeprägten Reaktivität noch nicht möglich. Da die erste Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  auch vom Übergangsmoment zwischen Grundzustand und ersten angeregten Zustand abhängt, wurde postuliert, daß  $\beta$  durch eine Stabilisierung des angeregten Zustandes (Resonanzfor **B**) erhöht werden könnte. Eine Möglichkeit dafür stellt die Komplexierung **B** dar. Über zwei Vertreter derartiger Verbindungen wurde der dipolaren Resonanzfor erstmals 1967 von Cais und Eisenstadt berichtet.58 Es handelt sich dabei um die Ferrocenyltropylium-Derivate 1 und 2 (Abbildung 2.2), deren Synthese und optischen Eigenschaften allerdings nur sehr knapp und unvollständig beschrieben wurden.

<sup>&</sup>lt;sup>57</sup> J. O. Morley *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 7660

<sup>&</sup>lt;sup>58</sup> M. Cais, A. Eisenstadt *J. Am. Chem. Soc. 89* (1967) 5468



Abbildung 2.2: Historische Sesquifulvalenkomplexe

*H. C. Brussaard* aus unserer Arbeitsgruppe ist es gelungen, die bimetallischen Sesquifulvalenkomplexe **3** und **4** zu synthetisieren (**Abbildung 2.3**).<sup>59</sup> Mit **4** wurde erstmals ein Sesquifulvalenkomplex mit einer zusätzlichen  $\pi$ -Brücke zwischen dem Fünfund Siebenring synthetisiert. Bei der Bestimmung der ersten Hyperpolariserbarkeit  $\beta$  mit Hilfe der Hyper-Rayleigh-Streuung ergab sich für **4** ein außergewöhnlich hoher  $\beta$ -Wert ( $\beta_{1064} = 570 \times 10^{-30}$  esu in Dichlormethan). Gemäß der "Donator- $\pi$ -Akzeptor"-Definition wirkt der Ferrocenteil in dieser Verbindung als Donator und das (Tricarbonyl)-( $\eta^{7}$ tropylium)chrom-Kation als Akzeptor.



Abbildung 2.3: Bimetallische Sesquifulvalenkomplexe

Aus der NLO-Forschung ist bekannt, daß die Geometrie einen wesentlichen Einfluß auf die nichtlinear optischen Eigenschaften von D- $\pi$ -A-Chromophoren haben. Durch Variation der Donator-Akzeptor-Kombination bzw. Natur und Anzahl der  $\pi$ -Brücke-Einheiten sollten

<sup>&</sup>lt;sup>59a</sup> H. Brussard *Dissertation Universität Hamburg* (1995)

<sup>&</sup>lt;sup>59b</sup> U.Behrens, H. Brussaard, U. Hagenau, J. Heck, E. Hendricks, J. Körnich, J. G. M. van der Linden, A. Persoons, A. L. Spek, N. Veldman, B. Voss, H. Wong *Chem. Eur. J. 2* (1996) 98

sich die NLO-Eigenschaften verbessern lassen. Das Ziel dieser Arbeit bestand deshalb darin, Sesquifulvalen-Verbindungen mit unterschiedlich starken Akzeptoren und Donatoren sowie  $\pi$ -Brücken systematisch darzustellen (**Abbildung 2.3**) und zu charakterisieren. Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und NLO-Eigenschaft sollten aufgedeckt und die Anwendbarkeit von den ursprünglich für organische D-  $\pi$ -A-Verbindung entwickelten Theorien (z.B. Zwei-Niveau-Modell) auf die Sesquifulvalenkomplexe diskutiert werden.



**Donator-**π-**Akzeptor** 

**Abbildung 2.3**: Mono- und bimetallische Sesquifulvalenkomplexe mit  $\pi$ -Brücke; M = Fe, Ru;  $\pi$  = Ethylen- und/oder Thiophen-Bausteinen; ML<sub>n</sub> = -, Cr(CO)<sub>3</sub>, RuCp<sup>+</sup>.

Als Donatoren wurden Metallocene (Ferrocen und Ruthenocen) eingesetzt, deren Donatorstärken durch Pentamethylierung oder Permethylierung erhöht werden sollten. Die Akzeptoreigenschaft sollte variiert werden, indem das nichtkomplexierten Tropylium-Kation (ML<sub>n</sub> = -), das (Tricarbonyl)( $\eta^7$ -tropylium)chrom-Kation (ML<sub>n</sub> = Cr(CO)<sub>3</sub>)und das ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -tropylium)ruthenium-Dikation (ML<sub>n</sub> = RuCp<sup>+</sup>) als Akzeptoren für die NLO-Chromophore verwendet wurden. Als  $\pi$ -Brücke sollten Ethylen, Acetylen und Thienyl-Einheiten benutzt werden, wobei die Anzahl der Brückeneinheiten systematisch verlängert werden sollte.

Mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und Hyper-Rayleigh-Streuung wurden Messungen durchgeführt, um Korrelationen zwischen linear und nichtlinear optischen Eigenschaften zu untersuchen und gegebenfalls die NLO-Eigenschaft mit der chemische Struktur in Beziehung zu setzen.

## 2.2 Abkürzungen/ Bezeichnungen für die Sesquifulvalenkomplexe

Zur Übersichlichkeit wurden anstatt der üblichen Numerierung Kürzel eingeführt, die nach folgender Systematik vergeben werden. Alle mononuklearen NLO-Chromophoren, die einfach positiv geladen sind und unmethylierte Ferrocenyleinheiten als Donatoren besitzen (Siehe **Abbildung 2.4**), werden nach ihren  $\pi$ -Brücken benannt (*En*, *Dien*, *Trien*, *Thio*, *Bithio*, *Vinylthio*). Ansonsten erhalten sie Bezeichnungen, deren Ursprung auf den Donator und die  $\pi$ -Brücke zurück geht (*RuEn*, *PentaEn*, *NonaEn*). Die Stereochemie der Konfiguriert sind, wird nicht explizit in den Namen ausgedrückt. Nur bei *Z*-konfigurierten Doppelbindungen wird die entsprechende stereochemische Bezeichnung erwähnt (z.B. *Z-En*).



NonaEn

Abbildung 2.4: Monometallische Sesquifulvalenkomplexe

Bei den bimetallischen Sesquifulvalenkomplexen werden einfach die Namen des zweiten Metalls mit in die Bezeichnung einbezogen (z.B. *EnCr*, *EnRu*, *PentaEnCr*, *NonaEthinCr*, *ThioCr*, *ThioRu*).



Die Cycloheptatrien-Derivate, die im Prinzip über eine Hydridabstraktion in die entsprechenden Sesquifulvalenkomplexe überführt werden können, übernehmen die Bezeichnung des Sesquifulvalen-Produktes, versehen mit einem zusätzlichen *H* am Ende (*z.B.* **EnH**, **EnCrH**).



EnH

EnCrH

# 3. Ergebnisse und Diskussion

# 3.1 Synthese

# 3.1.1 Retrosynthetische Betrachtung zur Darstellung von Sesquifulvalenkomplexen



Schema 3.1: Retrosynthese der Sesquifulvalen-Komplexe

Die möglichen Wege zur Darstellung der Sesquifulvalenkomplexe aus dieser Arbeit sind in **Schema 3.1** retrosynthetisch wiedergegeben. Danach zeigt sich, daß das einkernige neutrale Cycloheptatrien-Derivat **8** die Schlüsselverbindung für die Zielkomplexe **5** und **7** ist.

Durch eine Hydridabstraktion an **8** wird der mononukleare Sesquifulvalenkomplex **7** synthetisiert. In einer Reaktion von **7** mit  $[CpRu(MeCN)_3]PF_6$  sollte dann das zweite Metallzentrum eingeführt werden, wobei der Sesquifulvalenkomplex **5** mit  $ML_n^{-} = RuCp^{+}$  gebildet wird.

Zur Darstellung von **5** mit  $ML_n = Cr(CO)_3$  sollte zunächst das (Tricarbonyl)(cycloheptatrienyl)chrom-Derivat **6** durch  $\pi$ -Komplexierung des  $Cr(CO)_3$ -Fragments an **8** hergestellt werden. Anschließend entsteht das gewünschte Endprodukt durch Hydridabstraktion von **6**.

Abhängig von der Natur der  $\pi$ -Brücke erfolgen die Darstellungen der verschiedenen Cycloheptatrien-Derivate **8** auf unterschiedlichen Wegen. Bei Verbindungen mit Ethyleneinheiten als  $\pi$ -Brücke werden die entsprechenden Ferrocenyl- bzw. Thiophenaldehyde mit Phosphoniumsalzen bzw. Phosphonsäureestern in einer Wittigbzw. Wittig-Horner-Emmons-Reaktion miteinander gekuppelt (**Schema 3.1**, **Fall** und **C**). Cyloheptatrien-Derivate mit aromatischen  $\pi$ -Brücken werden über die *Negish*-Kreuzkupplungreaktion hergestellt (**Fall B**). Im Falle einer acetylenverbrückten Verbindung wird das Cycloheptatrien-Fragment über eine nukleophile Addition des Acetylids an das Tropyliumions eingeführt (**Fall D**).

### 3.1.2 Synthese der Cycloheptatrien-Derivate

### 3.1.2.1 Olefinverbrückte Cycloheptatrien-Derivate

In dieser Arbeit wurden die ethylenverbrückten Cycloheptatrien-Derivate **8** ( $\pi$  = (CH=CH)<sub>n</sub>, n = 1 - 3) aus **Schema 3.1** durch Umsetzung der entsprechenden Aldehyde mit den jeweiligen Organophosphor-Verbindungen erhalten. Die Synthese dieser in der Literatur unbekannten Aldehyde und Organophosphorverbindungen sowie die eigentlichen *Wittig-* bzw. *Wittig-Horner-Emmons*-Reaktionen werden im folgenden beschrieben.

## 3.1.2.1.1 Synthese von Wittig- und Wittig-Horner-Emmons-Reagenzien

Als *Wittig-* und *Wittig-Horner-Emmons*-Reagenzien dienten (Ferrocenyl)triphenylphosphoniumiodid (**11**),<sup>60</sup> [(1,3,6-Cycloheptatrien-1-ylmethyl)triphenylphosphoniu ]tetrafluoroborat (**17**) und (1,3,5-Cycloheptatrien-1-ylmethyl)phosphonsäurediethylester (**23**).

3.1.2.1.1.1 Synthese von (1,3,6-Cycloheptatrien-1-ylmethyl)triphenylphosphoniumtetrafluoroborat (17)



Schema 3.2: Synthese des Wittig-Reagenzes 18

Das Phosphoniumsalz **17** wurde ausgehend von Chloressigsäure **13** in vier Syntheseschritten dargestellt (**Schema 3.2**).<sup>61</sup> Mit Triphenylphosphin wird die Phosphoniumessigsäure **14** als weißer Feststoff erhalten,<sup>62</sup> der in Wasser gelöst und als Tetrafluoroborat-Salz **15** gefällt wurde.<sup>63</sup> Die Umsetzung mit Tropyliumtetrafluoroborat<sup>64</sup> führte dann zu [Hydroxycarbonyl(cyclohepta-2,4,6-trienyl)methyl]triphenylphosphoniumtetrafluorborat **16**. Nach Decarboxylierung und anschließender

<sup>&</sup>lt;sup>60</sup> H. E. Bunting, M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones *Polyhedron 11* (1992) 1489

<sup>&</sup>lt;sup>61</sup> H. Wong *Diplomarbeit Universität Hamburg* (1995)

<sup>&</sup>lt;sup>62</sup> G. A. Doorakian, L. G. Duquette, J. F. Arnett *United States Patent 4266079* (1981)

<sup>&</sup>lt;sup>63</sup> G. Cavicchio, M. D'Antonio, G. Gaudiano, V. Matchetti, P. P. Ponti *Gazzetta Chimica Italiana 109* (1979) 315

<sup>&</sup>lt;sup>64</sup> K. Conrow Organic Synthesis 1979 (1979) 101

Isomerisierung in DMF bei 155°C erhielt man schließlich das Phosphonium-Salz **17**, das in einer Reaktion mit Base zur Bildung des Phosphorans **18** führte.

# 3.1.2.1.1.2 Synthese von (1,3,5-Cycloheptatrien-1-ylmethyl)phosphonsäurediethylester (23)



Schema 3.3: Synthese des Wittig-Horner-Emmons-Reagens 23

Das Wittig-Horner-Emmons-Reagenz 23 wurde entsprechend Schema 3.3 hergestellt. Als Ausgangsverbindung diente Cycloheptatrien (**19**), das in einer *Vilsmeier*-Reaktion zu 1-Formyl-1,3,5-cycloheptatrien (20) umgewandelt wurde. Nach anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und Chlorierung mit Thionylchlorid erhielt man 1-Chlormethyl-1,3,5-cycloheptatrien ( **22**).<sup>65</sup> Die Bilduna des (1,3,5-Cycloheptatrien-1ylmethyl)phosphonsäurediethylesters (23) erfolgte schließlich durch eine Michaelis-Arbuzov-Reaktion mit Triethylphosphit. Im allgemeinen besitzen Wittig-Horner-Reagenzien neben der höheren Reaktivität des Anions auch eine hohe E-Selektivität<sup>66</sup> bei der Reaktion mit Carbonylverbindungen.

<sup>&</sup>lt;sup>65</sup> L. A. Paquette, H.-J. Kang, C. S. Ra *J. Am. Chem. Soc. 114* (1992) 7387

<sup>&</sup>lt;sup>66</sup> J. Boutagy, R. Thomas Chemical Reviews 74 (1974) 87

### 3.1.2.1.2 Synthese von Metallocenylcarbaldehyden





Die in Abbildung 3.1 aufgeführten Metallocenyl-Aldehyde wurden für die Wittig- bzw. Wittig-Horner-Emmons-Reaktion synthetisiert. Alle Verbindungen sind aus der Literatur bekannt. Die Verbindungen 24.<sup>67</sup> 25<sup>67</sup> und 26<sup>68</sup> wurden auf bekanntem Wege, 27 bis 29 nach modifizierten Literaturvorschriften hergestellt.



Schema 3.4: Syntheseweg von 27

Für die Synthese von 1-Formyl-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen<sup>69</sup> **27** setzte man zunächst das Tetrahydrofuran-Addukt des Eisen(II)chlorids **30**<sup>70,71</sup> mit Benzoylaceton in

<sup>&</sup>lt;sup>67</sup> R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff *J. Organomet. Chem. 512* (1996) 219

<sup>&</sup>lt;sup>68a</sup> A. Z. Kreindlin, S. S. Fadeeva, M. I. Rybinskaya *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* 2 (1984) 403-406 <sup>68b</sup> A. Z. Kreindlin, E. I. Fedin, P. V. Petrovskii, M. I. Rybinskaya *Organometallics 10* (1991) 1206

<sup>&</sup>lt;sup>69</sup> J. C. Calabrese, L.-T- Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam *J. Am. Chem. Soc. 113* (1991) 7227

<sup>&</sup>lt;sup>70</sup> C. L. Vanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, G. A. Candela, R. L. Collins J. Am. Chem. Soc. 82:11 (1976) 3181

<sup>&</sup>lt;sup>71</sup> W. A. Hermann, A. Salzer *Synthetic Methods of Organometallics Chemstry Vol.1* Georg Thieme Stuttgart Verlag, New York (1996) S.135

der Gegenwart vom Piperidin in Diethylether um. Das dadurch gewonnene Bis(benzoylacetonato)eisen<sup>72</sup> **31** wurde dann mit Pentamethylcyclopentadienyllithium und Formylcyclopentadienylnatrium **32** in Tetrahydrofuran zu **27** umgesetzt<sup>69</sup> (**Schema 3.4**).



Schema 3.5: Syntheseweg von 28 und 29

Als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von **DienH** und **TrienH** dienten die entsprechenden Aldehyde **28** bzw. **29** mit erweiterter  $\pi$ -Konjugation (**Schema 3.5**): Dazu wurde zunächst Formylferrocen **25** aus Ferrocen hergestellt, was entweder a) über eine Vilsmeier-Reaktion mit N-Methylformanilid in Phosphorylchlorid <sup>73</sup> oder b) über Lithiierung und anschließende Umsetzung mit Dimethylformamid möglich ist. <sup>67</sup> Danach bestand die Aufgabe, Ethyleneinheiten zwischen dem Ferrocenylfragment und der Aldehydfunktion einzubauen.

Eine häufig angewandte Methode für derartige Kettenverlängerungen ist die *Wittig*-Oxopropenylierung.<sup>74</sup> Als Reagenz wird 1,3-Dioxolan-2-ylmethyltriphenylphosphoniumbromid eingesetzt. <sup>75,76</sup> Dabei bildet sich das Acetal, das dann zu de

<sup>&</sup>lt;sup>72</sup> G. E. Herberich, U. Englert, F. Marken, P. Hofmann *Organometallics 12* (1993) 4039

<sup>&</sup>lt;sup>73</sup> G. D. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson *Tetrahedron Letters 21* (1980) 2333

<sup>&</sup>lt;sup>74</sup> C. W. Spangler, R. K. McCoy Synthetic Communications 18 (1988) 51

<sup>&</sup>lt;sup>75</sup> T. M. Cresp, M. V. Sargent, P. Vogel J. Chem. Soc. Perkin I (1974) 37

<sup>&</sup>lt;sup>76</sup> J. Ojima, M. Enkaku, M. Ishiyama *J. Chem. Soc. Perkin I* (1977) 1549

entsprechenden Aldehyd hydrolysiert wird. Dieser Weg wurde hier jedoch nicht beschritten.

Das 3-Ferrocenylpropenal **28** wurde aber über eine *Wittig*-Reaktion von Formylferrocen **25** mit käuflichem Diethylphosphonoessigsäureethylester **37** dargestellt: Der im ersten Reaktionsschritt gebildete Ethylester **33** wurde mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert, und der entsprechende Alkohol mit Bariummanganat(VI)<sup>77</sup> zum gewünschten Produkt **28** oxidiert. Zur Darstellung von 1-Ferrocenyl-2,4-pentadienal **29** wurde mit **28** der gleiche Reaktionssequenz noch einmal durchlaufen.

Ein anderer Weg zur Darstellung von 3-Ferrocenylpropenal (**28**) war die Umsetzung von monolithiiertem Ferrocen (**38**) mit 3-(N,N-Dimethylamino)prop-2-enal (**39**)<sup>78,79</sup> (**Schema 3.6**). Allerdings war die erzielte Ausbeute deutlich geringer als bei der *Wittig*-Reaktion.



Schema 3.6: Alternativer Syntheseweg von 28

<sup>&</sup>lt;sup>77</sup> R. S. Nyholm, P. R. Woolliams *Inorg. Syn. 11* (1968) 56

<sup>&</sup>lt;sup>78</sup> A. C. Friedli, E. Yang, S. R. Marder *Tetrahedron 53* (1997) 2717

<sup>&</sup>lt;sup>79</sup> A. C. Friedli, E. Yang, S. R. Marder *Tetrahedron 53* (1997) 6233

### 3.1.2.1.3 Wittig-und Wittig-Horner-Emmons-Reaktionen





In einer ersten Reaktion zur Bildung eines vinylogen Sesquifulvalenkomplexes wurde zunächst das in situ hergestellte Phosphoran **18** mit Formylferrocen<sup>73</sup> (**25**) umgesetzt. Wie erwartet wurde dabei ein Gemisch aus *Z*- und *E-En* erhalten. Das *Z*:*E*-Verhältnis des Produktes konnte durch Anwendung unterschiedlicher Basen (*n*-Butylithium, Natriumhydrid) und Reaktionstemperaturen nur in geringem Maße gesteuert werden (siehe **Kapitel 5.23.1**), ein isomerenreines Produkt war jedoch nicht zu erzielen. Eine Trennung der Isomere durch Säulenchromatographie war nicht möglich, da die R <sub>f</sub>-Werte beider Isomere sehr ähnlich waren. Die Trennung erfolgte schließlich durch Kristallisation in Hexan. Das *E-EnH* kristallisierte in feinen orangefarbenen Nadeln aus, *Z-EnH* konnte als Öl isoliert werden.

Zur Darstellung der pentamethylanalogen Verbindung **PentaEnH** wurde 1-Formyl-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen (**27**) mit de *Wittig*-Reagenz **17** umgesetzt. Das entstandene Produkt-Gemisch aus **E-PentaEnH** und **Z-PentaEnH** wurde nicht aufgetrennt. Die Darstellung von **RuEnH** über eine Umsetzung mit de *Wittig-Horner-Emmons*-Reagenz **23** ergab ausschließlich das *E*-Isomer. Es wurde deshalb für die Synthese weiterer Cycloheptatrien-Derivate **DienH**, **TrienH** und **NonaEnH** nur noch das *Wittig*-Horner-Emmons-Reagenz **23** eingesetzt. Man erhielt dabei ausschließlich das *E*-Produkt in hohen Ausbeuten.

Bei der Synthese der Cycloheptatrien-Derivate mit de *Wittig-Horner-Emmons*-Reagenz 23 die zwei grundsätzlich unterschiedlichen wurden Reaktionen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt. Allgemein bekannt ist die Variante, in der zunächst aus dem Reagenz 23 durch die Einwirkung einer Base (z.B. n-Butyllithium, Natriumhydrid) das Anion hergestellt wird. Danach wird der Aldehyd zu Reaktionsgemisch zugegeben. In der zweiten Variante der Wittig-Horner-Emmons-Reaktion wird das Anion unter Wärmezufuhr in Gegenwart der Carbonylverbindung durch 80,81 Natriumhydrid erzeugt. Der Grund für die Reaktion mit eine derartige Reaktionsführung ist, daß Phosphonate  $(EtO)_2PO-CH_2R$  mit R = Ph, CH=CHR, SR oder bei Raumtemperatur nur langsam mit Natriumhydrid reagieren, aber bei CH(OR)<sub>2</sub> erhöhter Temperatur das erzeugte Anion nur mäßig stabil ist. Die Wittig-Horner-Emmons-Kupplung bei erhöhter Reaktionstemperatur kann erst in Gegenwart von Aldehyd oder Keton erfolgreich durchgeführt werden.

Für die Synthese von **DienH** und **TrienH** wurden beide Varianten der Wittig-Horner-Reaktionen durchgeführt, und man erhielt tatsächlich nach der zweiten Variante eine höhere Ausbeute.

### 3.1.2.2 Thiophenverbrückte Cycloheptatrien-Komplexe

Neben den Ferrocenylcycloheptatrienyl-Derivaten mit unterschiedlich langen Olefinbrücken wurden auch Derivate mit Thiopheneinheiten in der  $\pi$ -Brücke (*ThioH*, *BithioH*) synthetisiert. Für die erfolgreiche Hydridabstraktion im späteren Syntheseschritt (**Schema 3.1**) wurden alle an 7-Position substituierten 1,3,5-Cycloheptatrien-Derivate i Laufe der Synthese thermisch isomerisiert (siehe **Kapitel 3.1.3.2**).

<sup>&</sup>lt;sup>80</sup> J. Boutagy, R. Thomas *Chemical Reviews* 74 (1974) 87

<sup>&</sup>lt;sup>81</sup> W. S. Wadsworth, W. D. Emmons *J. Am. Chem. Soc. 83* (1961) 1733



## 3.1.2.2.1 Synthese von 5-(Cycloheptatrienyl)-2-(ferrocenyl)thiophen (ThioH)

Schema 3.8: Syntheseweg von ThioH

Für die Darstellung von *ThioH* geht man von 2,5-Dibromthiophen<sup>82</sup> **40** aus, das nach einem Brom-Lithium-Austausch mit n-Butyllithium bei niedriger Temperatur (-78°C) anschließend mit Tropyliumtetrafluoroborat umgesetzt wird. Man gelangt zum 2-Bromo-5-(2',4',6'-cycloheptatrien-1-yl)thiophen<sup>83</sup> **41**. Auf ähnliche Weise haben *Takahashi et al.* Thienyl- bzw. Bithienylcycloheptatrien hergestellt.<sup>84</sup> Zur Darstellung von *ThioH* (**43a**) wurde **41** in einer *Negish*-Reaktion<sup>85,86</sup> mit Ferrocenylzinkchlorid (**42**) in Gegenwart katalytischer Mengen Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) umgesetzt (**Schema 3.8**).



Schema 3.9: Synthese von Ferrocenylzinkchlorid aus Ferrocen

<sup>&</sup>lt;sup>82</sup> Y. Golberg, H. Alper *J. Org. Chem 58* (1993) 3072-3075

<sup>&</sup>lt;sup>83</sup> K. Takahashi, T. Sakae, K. Takase *Chem. Lett.* (1980) 179

<sup>&</sup>lt;sup>84</sup> T. Nihira, S. Tarutani, K. Takase, K. Takahashi *Heteroycles 41:10* (1995) 2169

<sup>&</sup>lt;sup>85</sup> E. Negishi, T. Takahashi, A. O. King *Organic Synthesis 66* (1987) 67

<sup>&</sup>lt;sup>86</sup> E.-I. Negishi, F.-T. Luo, R. Frisbee, H. Matsushita Heterocles 18 (1982) 117

Die Darstellung des Ferrocenylzinkchlorid<sup>87</sup> **42** erfolgte nach Monolithiierung von Ferrocen mit einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan in Anwesenheit von Kalium-tert.butylat bei -78°C. Nur in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat als Hilfsbase konnte eine optimale Ausbeute des monolithiierten Ferrocens (**38**) erhalten werden.<sup>67</sup> Es war auch wichtig die Lösung bei niedriger Temperatur zu halten, da sonst das Ferrocenyllithium in einer Gleichgewichtsreaktion in Ferrocen und dilithiiertem Ferrocen übergeht.<sup>67</sup> Anschließend wurde **38** mit ZnCl<sub>2</sub>(THF) zu **42** umgesetzt, dessen Tetrahydrofuran-Lösung für die Negishi-Reaktion verwendet wurde.

Zur Isomerisierung wurde *ThioH* 43a 23 h in *p*-Xylol unter Rückfluß erwärmt. Man erhielt danach *ThioH* als Gemisch zweier Isomere 43b (17%) und 43c (73%).

## 3.1.2.2.2 Synthese von 5-(Cycloheptatrienyl)-2-(ferrocenyl)bithiophen (BithioH)

Die Darstellung von BithioH erfolgte ausgehend von 2-Brom-5-(2',4',6'-cycloheptatrienyl)thiophen 41 in einer dreistufen Synthese (Abbildung 3.11). Zunächst wurde 41 mit de Grignard-Reagenz 44 in einer Kreuzkupplungsreaktion unter Katalyse von [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II)chlorid umgesetzt. Das erhaltene 5-(2",4",6"-Cycloheptatrienyl)-2,2'-bithiophen (45)<sup>88</sup> wurde eine Lithiierung unterworfen und in die zinkorganische Verbindung 46 überführt. Eine sich anschließende Negish-Kreuzkupplungsreaktion von **46** mit Ferrocenyliodid<sup>89-91</sup> (**47**) in Gegenwart von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) führte schließlich zu **BithioH** (a), das zum Zweck einer späteren Hydrideliminierung zum BithioH (b) thermisch isomerisiert wurde.

<sup>&</sup>lt;sup>87</sup> W.-Y. Wong, W.-T. Wong *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 3209

<sup>&</sup>lt;sup>88</sup> J. M. Tour, R. Wu *Macromolecules 25* (1992) 1901-1907

<sup>&</sup>lt;sup>89</sup> C. W. Spangler, R. K. McCoy *Synthetic Communications 18* (1988) 51

<sup>&</sup>lt;sup>90</sup> D. Guillaneux, H. B. Kagan *J. Org. Chem 60* (1995) 2501

<sup>&</sup>lt;sup>91</sup> V. Fargeas, P. L. Menez, I. Berque, J. Ardisson, A. Pancrazi *Tetrahedron 52* (1996) 6613



Schema 3.10: Syntheseweg von BithioH

# 3.1.2.3 Synthese von *E*-1-Ferrocenyl-2-[5-(cycloheptatrienyl)thienyl-2-yl]ethen (*VinylthioH*)

Für die Synthese von *VinylthioH* wurde von 2-Bromthiophen **48** ausgegangen und nach einem Brom-Lithium-Austausch mit Tropyliumkation umgesetzt, um das 2,4,6-Cycloheptatrienyl-1-thiophen **49a** darzustellen.<sup>92</sup> Nach anschließender Isomerisierung in siedende *p*-Xylol erhielt man nach 8 h ein Isomerengemisch aus 25% **49b** und 75% **49c**; nach weiteren 48 h veränderte sich das Verhältnis zu 71% **49b** und 29% **49c**.

<sup>&</sup>lt;sup>92</sup> T. Nihira, S. Tarutani, K. Takase, K. Takahashi *Heterocycles 41:10* (1995) 2169



Schema 3.11: Synthese und thermische Isomerisierung von 49

Durch Metallierung der 5-Position des Thiophenrings in **49** und anschließende Umsetzung mit Dimethylformamid<sup>93</sup> erhielt man das 5-Cycloheptatrienyl-2-formylthiophen **50**. Die *Wittig*-Reaktion von **50** mit (Ferrocenylmethyl)(triphenyl)phosphoran<sup>60</sup> **51** ergab in guter Ausbeute *VinylthioH*.





<sup>&</sup>lt;sup>93</sup> M. R. Detty, D. S. Hays *Heterocycles 40* (1995) 925

### 3.1.2.4 Synthese von NonaEnthinH

Zur Darstellung von NonaEthinH wurde zunächst (Formyl)nonamethylferrocen 26, analog einer Vorschrift von Rodrigue und Mitarbeitern für die Synthese von Ethinylferrocen aus Formylferrocen, in zweistufigen Reaktion zu einer (Ethinyl)nonamethylferrocen 54 Dabei reagierte das umgewandelt: (Formyl)nonamethylferrocen zunächst mit (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid 52<sup>94-96</sup> in einer *Wittig*-Reaktion (mit n-Butyllithium als Base) zum Vinylchlorid 53. Nach einer Dehydrochlorierung mit n-Butyllithium wurde das (Ethinyl)nonamethylferrocen (54) erhalten. Das Cycloheptatrienderivat NonaEthinH erhielt man schließlich nach einer Lithiierung und Umsetzung mit Tropylium-Salz (Schema 3.13).



Schema 3.13: Syntheseweg von NonaEthinH

<sup>&</sup>lt;sup>94</sup> R. Appel, W. Morbach *Synthesis* (1977) 699

<sup>&</sup>lt;sup>95</sup> J.-G. Rodriguez, A. Onate, R. M. Martin-Villamil, I. Fonseca *Journal of Organometallic Chemistry 513* (1996) 71

<sup>&</sup>lt;sup>96</sup> G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory, W. Drischel *Chemische Berichte 99* (1966) 689

### 3.1.3 Synthese monokationischer Sesquifulvalenkomplexe



Schema 3.14: Synthese von monokationischen Sesquifulvalenkomplexen

Bei den synthetisierten monokationischen Sesquifulvalenkomplexen unterscheidet man zwischen den monometallischen Eisen- und bimetallischen Eisen-Chrom-Cycloheptatrienylium-Komplexen (siehe **Schema 3.14**). Während die einkernigen Sesquifulvalenkomplexe durch eine Hydridabstraktion aus den entsprechenden monometallischen Cycloheptatrien-Derivaten zu erhalten waren, erfolgte bei der Synthesen von zweikernigen Sesquifulvalenkomplexen vor der Hydridabstraktion zunächst eine Cr(CO)<sub>3</sub>-Addition an den *cyclo*-C<sub>7</sub>-Ring der monometallischen Cycloheptatrien-Derivaten.

# 3.1.3.1 Synthese bimetallischer Cycloheptatrienylium-Komplexe

Eine allgemeine Methode zur Synthese von ( $\eta^6$ -Aren)(tricarbonyl)chrom-Komplexen ist die Darstellung über den Ligandenaustausch an Tricarbonyl(trispropionitril)chro<sup>97</sup> durch den Aromaten. Zur Synthese der bimetallischen Cycloheptatrienyl-Derivate **EnCrH**, **ThioCrH**, **PentaEnCrH** und **NonaEthinCrH** wurden analoge Reaktionen durchgeführt,

<sup>&</sup>lt;sup>97</sup> R. J. Angelici Inorganic Synthesis 28 (1990) 30

bei denen die entsprechenden monometallischen Verbindungen *EnH*, *ThioH*, *PentaEn* und *NonaEthinH* mit Tricarbonyl(trispropionitril)chrom in Tetrahydrofuran umgesetzt wurden.<sup>98</sup>



Schema 3.15: Synthese von bimetallischen Cycloheptatrien-Komplexen

### 3.1.3.2. Thermische Isomerisierung von Cycloheptatrien-Verbindungen

Für eine erfolgreiche Hydridabstraktion von an 7-Position substituierten 1,3,5-Cycloheptatrien-Derivaten war eine vorherige thermische Isomerisierung der Verbindung sinnvoll. Von vielen Fällen war bekannt, daß eine Hydridabstraktion mit Trityl-Kation nicht möglich war. Der Grund lag vermutlich in der sterischen Abschirmung des Wasserstoffatoms a *ipso*-Kohlenstoff, so daß keine Reaktion mit dem räumlich anspruchsvollen Trityl-Kation erfolgen konnte. <sup>98,99</sup> Um die Hydridabstraktion in jede Falle zur ermöglichen, wurde thermisch isomerisiert, so daß eine endo-cyclische CH <sub>2</sub>-Gruppierung im Siebenring entstand, die einer Hydridabstraktion frei zugänglich war. Nach der Hydridabstraktion ergab sich wieder ein einheitliches Produkt.

<sup>&</sup>lt;sup>98</sup> J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, J. Lewis *J. Chem. Soc. Dalton* (1974) 293

<sup>&</sup>lt;sup>99</sup> P. L.Pauson, G. H. Smith, J, H, Valentine *J. chem. Soc. (C*) (1967) 1057



Schema 3.16: Thermische Isomerisierung von 55

Kinetische Untersuchungen wurden von *Hubert* und Mitarbeitern am 7-Methoxy-1,3,5cycloheptatrien **55a** (**Schema 3.16**) durchgeführt:<sup>100</sup> Es handelt sich um eine 1,5sigmatrope Wasserstoffverschiebung, in der zunächst eine irreversible Umlagerung von **55a** nach **55b** stattfindet. Anschließend setzt ein Gleichgewicht zwischen den **Isomeren 55b**, **55c** und **55d** ein, und zwar in dem Verhältnis 77 : 18 : 4,6.

Bei der thermischen Behandlung von substituierten Cycloheptatrienen in dieser Arbeit konnte man das gleiche Umlagerungsmuster erkennen: Man beobachtet i <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer Probe zunächst die Entstehung vom 1-substituierten 1,3,6-Cycloheptatrien-Derivat, erkennbar am Triplett der Methylen-Wasserstoffatome an 5-Position im Siebenring. Mit der Zeit beobachtet man dann zusätzlich das Dublett, das auf die Entstehung vom 1-substitutierten 1,3,5-Cycloheptatrien-Derivat zurück geht. Man erhält in allen Fällen nach der Isomerisierung immer ein Isomerengemisch.

# 3.1.3.3 Hydridabstraktion

Um der *cyclo*-C<sub>7</sub>-Einheit die nötige Akzeptorfähigkeit zu verleihen, mußte eine Hydridabstraktion am C<sub>7</sub>-Ring durchgeführt werden. Als Reagenzien zur

<sup>&</sup>lt;sup>100</sup> A. J. Hubert, H. Reimlinger *Synthesis* (1970) 405

Hydridabstraktion wurden Trityltetrafluoroborat oder Tritylhexafluorophosphat eingesetzt.<sup>101</sup> Die der Hydridabstraktion unterworfenen Neutralkomplexe sind in der **Schema 3.14** aufgeführt.

Bei der Hydridabstraktion beobachtet man eine deutliche Farbänderung der Reaktionsmischung: Es entstehen sehr tief gefärbte Sesquifulvalen-Komplexe, die im UVvis-Spektrum durch intensive Charge-Transfer-Banden charakterisiert sind. Die Ausgangsverbindungen sind in der Regel orange bzw. gelb-gefärbt und nehmen nach der Umsetzung mit Trityl-Kation eine Farbe in Lösung an, die grün, violett oder blau sein kann (**Tabelle 3.1**). Als Feststoff sind sie undurchsichtig und dunkel gefärbt.

Tabelle 3.1: Farbe der monokationische Sesquifulvalen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Verbindung	En	Dien	Trien	Thio	Bithio	Vinylthio	RuEn
Farbe	grün	violett	blau	violett	blau	blau	violett

Verbindung	EnCr	PentaEnCr	ThioCr
Farbe	grün	grün	violett

Es war ursprünglich auch beabsichtigt, *Z-EnCr* aus *Z-EnCrH* durch eine Hydridabstraktion zu synthetisieren. Nach der Hydridabstraktion von *Z-EnCrH* zeigte sich aber, daß eine *Z*/*E*-Isomerisierung der Doppelbindung stattfand, und ausschließlich *EnCr* erhalten wurde. Die *E*-Konfiguration des Komplexes wurde endgültig durch das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse bewiesen (Siehe **Kapitel 3.2.1.**).

<sup>&</sup>lt;sup>101</sup> G. A. Olah, J. J. Svoboda, J. A. Olah *Synthesis* (1972) 544



**Schema 3.17**: Mechanismusvorschlag für die  $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung bei der Hydridabstraktion mit Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>.

Die *Z*/*E*-Isomerisierung kann anhand des zweistufigen Mechanismus der Hydridabstraktion erklärt werden.<sup>102-104</sup> Dabei erfolgt zuerst eine Oxidation des Ferrocenyl-Derivates durch das Tritylkation. Man erhält dadurch zunächst das

<sup>&</sup>lt;sup>102</sup> D. Mandon, L. Toupet, D. Astruc *J. Am. Chem. Soc. 108* (1986) 1320

<sup>&</sup>lt;sup>103</sup> P. L. Pauson, M. A. Sandhu, W. E. Watts *J. Chem. Soc. C* (1996) 251

<sup>&</sup>lt;sup>104</sup> R. T. Hembre, J. S. McQueen *Angew. Chem. 109* (1997) 79

Radikalkation **56** und das Triphenylmethylradikal, das bei Raumtemperatur in Lösung stabil ist.

Das ausgedehnte  $\pi$ -System könnte eine Delokalisation des ungepaarten Elektrons in die Brücke ermöglichen. Hierdurch wird die Bindung zwischen denn  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoff frei drehbar, und die *E*-Konfiguration kann eingenommen werden, die thermodynamisch stabiler als die *Z*-Konfiguration ist (**56**  $\rightarrow$  **57**). In einem zweiten Schritt findet eine H-Atomübertragung vom Radikalkation zum Tritylradikal statt, und man erhält die *E*-Verbindung *EnCr*.

Die  $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung bei einer Hydridabstraktion wurde auch bei anderen vinylogen Sesquifulvalenverbindungen festgestellt: Es war möglich, **PentaEnCr** und **Vinylthio** aus **PentaEnCrH** und **VinylthioH** herzustellen, die bei der Synthese als Z/E-Isomeren-Gemisch anfallen; die Hydrideliminierung führte zum einheitlichen Produkt – de *E*-Isomer.





die Oxidation der Nonamethylferroceneinheit stattfand, die Übertragung eines Wasserstoffatoms auf das Tritylradikal aber offentsichtlich ausbleib (**Schema 3.18**).



Schema 3.19: SCHAKAL-Zeichnungen vom NonaEthinCrH-Kation

Der Versuch einer Hydridabstraktion mit Tritylhexafluorophosphat a **NonaEnH** führte ebenfalls zu einem Komplex, der über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie aufgrund großer Linienbreiten nicht charakterisiert werden konnte. Es zu anzunehmen, daß auch hier eine Oxidation des Eisenzentrums zu einem paramagnetischen Komplex stattgefunden hatte.

# 3.1.4 Synthese dikationischer Sesquifulvalenkomplexe



Schema 3.20: Synthese von dikationischen Sesquifulvalenkomplexen

Ein wirksames Instrument, das Elektronenakzeptorverhalten zu variieren, sollte die Erhöhung der positiven Ladung an der Tropyliumeinheit sein. Die Bildung eines dikationischen Cycloheptatrienylium-Komplexes konnten *K. R. Mann* und Mitarbeiter<sup>105</sup> durch Umsetzung vom Tropylium-Kation und (Trisacetonitril)(cyclopentadienyl)ruthenium-hexafluorophosphat<sup>106</sup> erhalten. Dieses Syntheseprinzip konnte bereits *C. Mecker* aus unserer Arbeitrgruppe erfolgreich für die Darstellung zweikerniger dikationischer Sesquifulvalenkomplexe anwenden, bei denen der Fünfring direkt mit dem Siebenring verknüpft ist. <sup>107</sup> Die Anwendung dieser Synthesestrategie führte auch im Fall der elongierten Sesquifulvalenliganden zum Ziel.

Die bimetallischen dikationischen Tropylium-Komplexe **EnRu** und **ThioRu** konnten entsprechend aus den mononuklearen Sesquifulvalenkomplexen **En** und **Thio** über eine Umsetzung bei Raumtemperatur mit [CpRu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> in Dichlormethan hergestellt werden. Dabei fiel das Produkt als fein-kristalliner Feststoff aus der Reaktionslösung aus.

<sup>&</sup>lt;sup>105</sup> A. M. Mc. Nair, D. C. Boyd, D. A. Bohling, T. P. Gill, K. R. Mann *Inorg. Chem. 26* (1987) 1182

<sup>&</sup>lt;sup>106</sup> T. P. Gill, K. R. Mann *Organometallics* 1 (1982) 485

<sup>&</sup>lt;sup>107</sup> C. Mecker Diplomarbeit Universität Hamburg (1996)

### 3.2 Kristallstrukturanalysen

### 3.2.1 Kristallstrukturanalysen von EnCr



Abbildung 3.2: SCHAKAL-Zeichnung von EnCr

Durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethanlösung des bimetallischen Sesquifulvalenkomplexes *EnCr* konnten für die Röntgenstrukturbestimmung geeignete Einkristalle erhalten werden. Sie kristallisieren in Form sehr dünner Plättchen mit dunkelgrüner Farbe aus. Ein optisch guter Kristall wurde ausgewählt und bei 173 K auf einem Vierkreisdiffaktometer gemessen. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte in der triklinen Raumgruppe P1 mittels direkter Methoden. Die Zellparameter sowie Atomkoordinaten sind in den **Tabellen 6.1** und **6.2** im Anhang dieser Arbeit aufgeführt. In der SCHAKAL-Zeichnung, bei der das *EnCr*-Kation ohne das Gegenion BF  $_4^-$  gezeigt wird, nehmen die Cyclopentadienyl-Eisen- und Tricarbonyl-Chrom-Fragmente eine cisoide Anordnung zueinander ein. Der relativ kleine Diederwinkel von 19.30 (2.29)° zwischen C8 - 12 ([5-Ring]) und C1-C7 ([7-Ring]) (**Tabelle 3.2**) läßt eine gute *Kommunikation* zwischen Donator und Akzeptor zu.

 Tabelle 3.2: Interplanare Winkel

EnCr	<i>EnCr(</i> CHCl <sub>3</sub> )	En	Thio
6.46 (3.96)°	2.48(0.74)°	4.60(0.27)°	8.44(0.13)°
13.07()°	4.91(0.70)°	5.02(0.07)°	33.28(0.07)°
19.30(2.29)°	7.16(0.50)°	1.44(0.13)°	41.71(0.07)°
	<b>EnCr</b> 6.46 (3.96)° 13.07()° 19.30(2.29)°	EnCrEnCr(CHCl3)6.46 (3.96)°2.48(0.74)°13.07()°4.91(0.70)°19.30(2.29)°7.16(0.50)°	EnCrEnCr(CHCl3)En6.46 (3.96)°2.48(0.74)°4.60(0.27)°13.07()°4.91(0.70)°5.02(0.07)°19.30(2.29)°7.16(0.50)°1.44(0.13)°

[5-Ring]: Ringebene C8 - 12

[7-Ring]: Ringebene C1 - 7

[Brücke] bei EnCr und En: C8,C13,C14,C7

[Brücke] bei Thio: C13-16 und S

Betrachtet man die Abstände von Chrom zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen am Siebenring (**Tabelle 3.3c**), so beobachtet man, daß der Cr-C7-Abstand von 2.308 Å im Vergleich zu den Bindungslängen zwischen dem Cr-Atom und den anderen Kohlenstoffatomen im C<sub>7</sub>-Ring (C1 -C6), die zwischen 2.223 und 2.264 Å betragen, deutlich länger ist.

Einkristalle von *EnCr* konnten ebenfalls durch einer Diffusion von Diethylether in eine Chloroformlösung gewonnen werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß sie in einem orthorhombischen Kristallsystem (Raumgruppe P2  $_12_12_1$ ) kristallisieren, und daß Chloroform i Kristallgitter in einem Verhältnis von 1:1 mit *EnCr e*ingebaut ist. Wegen der hohen Standardabweichungen kann keine Diskussion über Bindungslängen bzw. -winkel geführt werden. Die Zellparameter sowie Atomkoordinaten sind aus den **Tabellen 6.3** und **6.4** im Anhang zu entnehmen.



### 3.2.2 Kristallstrukturanalysen von En



Auch vom monometallischen Sesquifulvalenkomplex **En** konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethanlösung von **En** geeignete Einkristalle in Form dünner Plättchen für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Sie kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\overline{1}$ . Dabei werden Dichlormethan-Moleküle mit in das Kristallgitter im Verhältnis 1:1 eingebaut. Die kristallographischen Daten sind in den **Tabellen 6.5** und **6.6** zusammengefaßt. Aufgrund der hohen Standardabweichungen der Bindungslängen ist keine Aussage über die Bindungslängenalternanz möglich. Aber aus der **Tabelle 3.2** ist zu erkennen, daß die Ringebenen [5-Ring] und [7-Ring] annähernd koplanar sind und eine gute Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor ermöglich.

#### 3.2.3 Kristallstrukturanalyse von Thio



Abbildung 3.4: SCHAKAL-Zeichnung von Thio

Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von *Thio* in Dichlormethan konnten stäbchenförmige schwarze Einkristalle für die Kristallstrukturananlyse erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind in **Tabelle 6.7** und **6.8** aufgeführt.

*Thio* kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2 <sub>1</sub>/c. Die Koordination des Chromatoms am Tropyliumring erfolgt i  $\eta^7$ -Modus, und ist relativ zum Eisen cisoid angeordnet. Der Cyclopentadienylring bildet mit dem Thiophenring annährend eine Ebene (Diederwinkel = 8.44°) während sich der Tropyliumring um 33.28° zum Thiophenring verdreht (**Tabelle 3.2**). Die Konjugation bzw. Kommunikation zwischen Fünf- und Siebenring i kristallinen Zustand ist daher nicht so gut ausgeprägt wie i *EnCr* oder *En*. Wie für *EnCr* beobachtet man auch hier einen längeren Abstand zwischen dem C7-Kohlenstoff- und Chromatom als zwischen dem Zentralatom Chro und anderen Kohlenstoffatomen (C1-C6) im Siebenring (Siehe **Tabelle 3.3c**).

# **Tabelle 3.3**: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von *EnCr*, *EnCr*(CHCl<sub>3</sub>), $En(CH_2Cl_2)$ und *Thio*

	EnCr	EnCr(CHCl <sub>3</sub> )	<i>En</i> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Thio
C8 - C12	1.432(7)	1.423(12)	1.437(14)	1.434(4)
C8 - C9	1.439(6)	1.405(14)	1.41(2)	1.437(4)
C9 - C10	1.424(7)	1.420(12)	1.42(2)	1.422(4)
C10 - C11	1,437(7)	1.39(2)	1.39(2)	1.420(4)
C11- C12	1.432(7)	1.436(14)	1.39(2)	1.419(4)
C7- C1	1.441(6)	1.394(13)	1.39(2)	1.413(4)
C1- C2	1.401(6)	1.405(12)	1.41(2)	1.409(4)
C2 - C3	1.420(7)	1.399(12)	1.46(2)	1.409(4)
C3 - C4	1.406(7)	1.413(13)	1.37(2)	1.398(4)
C4 - C5	1.408(7)	1.400(13)	1.33(2)	1.407(4)
C5- C6	1.408(7)	1.380(12)	1.31(2)	1.399(4)
C6 - C7	1.472(6)	1.452(12)	1.42(2)	1.428(4)

a) C-C-Bindungslängen in Cp- und Tropylium-Ring

# b) Fe-C-Bindungslängen

	EnCr	EnCr(CHCl <sub>3</sub> )	$En(CH_2CI_2)$	Thio
Fe-C8	2.060(5)	2.04(9)	2.040(9)	2.044(2)
Fe-C9	2.036(4)	2.013(10)	2.019(11)	2.046(3)
Fe-C10	2.054(5)	2.032(9)	2.057(11)	2.060(3)
Fe-C11	2.065(5)	2.047(10)	2.057(11)	2.057(3)
Fe-C12	2.068(4)	2.060(10)	2.025(11)	2.045(3)

# c) Cr-C-Bindungslängen

	EnCr	EnCr(CHCl <sub>3</sub> )	Thio
Cr - C1	2.240(5)	2.254(8)	2.249 (3)
Cr - C2	2.244(5)	2.227(8)	2.239(3)
Cr - C3	2.252(5)	2.244(8)	2.250(3)
Cr - C4	2.254(5)	2.243(9)	2.233(3)
Cr - C5	2.223(5)	2.215(8)	2.256(3)
Cr - C6	2.264(5)	2.250(8)	2.242(3)
Cr - C7	2.308(5)	2.358(7)	2.274(3)
#### Tabelle 3.3 (Fortsetzung)

	EnCr	EnCr(CHCl <sub>3</sub> )	En(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
C8 - C13	1.470(6)	1.462(12)	1.48(2)
C13 - C14	1.340(6)	1.347(14)	1.27(2)
C7- C14	1.472(6)	1.452(12)	1.49(2)
	Thio		
C8 - C13	1.454(4)		
C13 - C14	1.370(4)		
C14 - C15	1.409(4)		
C15 - C16	1.371(4)		
C16 - C7	1.468(4)		
C13 - S	1.733(3)		
C16 - S	1.740(3)		

d) Bindungslängen von  $\pi$ -Brücke

## 3.3 Bindungslängenalternanz

Aus Untersuchungen an organischen NLO-Chromophoren ist bekannt, daß die Bindungslängenalternanz, BLA, etwas über der Polarisation des Moleküls im Grundzustand aussagt (siehe Kapitel 1.4.2) und ein wichtiger struktureller Parameter für die Optimierung von D-  $\pi$ -A-Chromophoren mit Ethyleneinheiten als  $\pi$ -Brücke ist. Die BLA für **EnCr** ist aber wegen der großen Standardabweichungen der Bindungslängen nur ungenau zu bestimmen (siehe Tabelle 3.3). Man erhält für die BLA einen Wert zwischen -0.12 und -0.14 Å. Ein maximaler Wert der ersten Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  ist, nach theoretischen Arbeiten von Marder und Mitarbeitern, bei einer BLA zwischen -0.04 und -0.06 Å zu erwarten. Für eine Erhöhung der nichtlinear optischen Eigenschaften ist deshalb eine weitere Polarisierung des Moleküls durch Einführung stärkerer Donator-Akzeptor-Systeme erforderlich. Eine Möglichkeit besteht in der Verstärkung des Akzeptors durch Einführung einer RuCp<sup>+</sup>-Einheit, die einen dikationischen Akzeptor zur Folge hat. Allerdings konnten für derartige Vertreter noch keine Strukturanalysen angefertigt werden.

#### 3.4 Diskussion der NMR-Spektren von Sesquifulvalenkomplexen

Die Kernresonanzsignale der Sesquifulvalenkomplexe sind entsprechend der elektronischen Eigenschaften der Kopfgruppen deutlich voneinander abgesetzt. Während die <sup>1</sup>H-Signale der Ferroceneinheit im Bereich zwischen 4.18 bis 5.17 ppm zu finden sind, beobachtet man die entsprechenden Resonanzsignale der *cyclo*-C<sub>7</sub>-Einheit zwischen 6.30 bis 8.64 ppm.

Abbildung 3.5 deutlich Einfluß der Koordination an In ist sehr der <sup>1</sup>H-Resonanzsignale Sesquifulvalenkomplexen zu erkennen: Die des freien Tropyliumrings von *En* (zwischen 8.24 bis 8.64 ppm) erfahren eine dramatische Koordinationsverschiebung nach 6.35 bis 6.77 ppm im Fall der Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexierung in EnCr. Die Koordination mit RuCp<sup>+</sup> zum Dikation **EnRu** sorgt für eine Hochfeldverschiebung von 7.5 ppm.

Auswirkungen der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung sind auch auf die Verschiebungen der Protonensignale aus der  $\pi$ -Brücke zu beobachten. Man findet eine spektrale Auffächerung der Signale, die für *EnRu* am größten ausfällt.



**Abbildung 3.5**: <sup>1</sup>H-NMR-Daten von a) *En* in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, b) *EnCr* in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und c) *EnRu* in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>;  $\pi$ , D und A charakterisieren die Signale der Ethylen- $\pi$ -Brücke ( $\pi$ ), der Donator (D)- und Akzeptor (A)-Einheit.

Aus den <sup>13</sup>C-NMR-Daten der ethylenverbrückten Sesquifulvalenkomplexe in **Abbildung 3.6** wird ersichtlich, daß auch die Resonanzsignale des *cyclo*-C<sub>7</sub>-Rings, die sich zwischen 147.87 und 148.94 ppm befinden, durch Koordination mit Cr(CO)  $_3$  bzw. RuCp<sup>+</sup> deutliche Hochfeldverschiebungen erfahren.



**Abbildung 3.6**: <sup>13</sup>C-NMR-Daten von a) *En* in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, b) *EnCr* in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und c) *EnRu* in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>;  $\pi$ , D und A charakterisieren die Signale der Ethylen- $\pi$ -Brücke ( $\pi$ ), der Donator (D)- und Akzeptor (A)-Einheit.

Ein ganz ähnliches Bild für den Gang der Verschiebungen zeigt sich für die thiophenverbrückten Komplexe *Thio*, *ThioCr* und *ThioRu* (Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8).



**Abbildung 3.7**: <sup>1</sup>H-NMR-Daten von a) *Thio* in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, b) *ThioCr* in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und c) *ThioRu* in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>;  $\pi$ , D und A charakterisieren die Signale der Ethylen- $\pi$ -Brücke ( $\pi$ ), der Donator (D)- und Akzeptor (A)-Einheit.



**Abbildung 3.8**: <sup>13</sup>C-NMR-Daten von a) *Thio* b) *ThioCr* und c) *ThioRu* in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>;  $\pi$ , D und A charakterisieren die Signale der Ethylen- $\pi$ -Brücke ( $\pi$ ), der Donator (D)- und Akzeptor (A)-Einheit.

#### 3.5 Thermogravimetrie

Die Thermostabilität der Verbindungen *En*, *RuEn*, *Dien* und *Thio* wurden mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht, da für eine mögliche spätere Anwendung eine ausreichende thermische Stabilität ausschlaggebende Bedeutung haben kann. Denn nur eine ausreichend hohe thermische Stabilität des NLO-Chromophors wird hohe Bearbeitungs- und eventuell erhöhte Anwendungstemperaturen in optischen Geräten zulassen. Die Chromophore *En* und *Thio* zeigen eine leichte Zersetzung bei circa 100°C, und das *Dien* schon bei circa 50°C. Eine wesentlich höhere Stabilität zeigte *RuEn*, das sich erst bei 150°C zersetzte.



**Abbildung 3.9:** Thermogravimetrie (TG) und differentielle Thermoanalyse (DTA) von a) *En*, b) *Dien*, c) *Thio* und d) *RuEn*.

### 3.6 Cyclovoltammetrie

Die Elektrochemie eröffnet eine Möglichkeit, Auskunft über die relative Lage der HOMO und LUMO von Vertretern einer Verbindungsklasse zu erhalten. Daher wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen der vorgestellten Sesquifulvalenkomplexe durchgeführt. In der Regel wurde Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet, mit Ausnahme der Verbindungen *EnRu* und *ThioRu*. Sie wurden wegen ihrer schlechten Löslichkeit in Dichlormethan stattdessen in Nitromethan vermessen. Zum besseren Vergleich wurden auch die Redoxpotentiale von *En* und *EnCr* in Nitromethan untersucht. Die cyclovoltammetrischen Daten sind in **Tabelle 3.5** zusammengefaßt.

Alle ferrocenylhaltigen Komplexe zeigen eine reversible Ein-Elektron-Oxidation, die gegenüber dem freien Ferrocen anodisch verschoben ist. Dieser Zusammenhang erklärt sich durch den stark elektronenziehenden Effekt der Tropylium-Substituenten. Die zunehmende kathodische Verschiebung der Oxidationspotentiale mit zunehmende Abstand zwischen Donator und Akzeptor bestätigt diesen Zusammenhang. Ordnet man die reversiblen Oxidationspotentiale der monometallischen Sesquifulvalenkomplexe nach abnehmender Differenz zu Ferrocen, so erhält man:

En> Thio> Dien> Bithio $\approx$  Vinylthio217 mV202 mV152 mV101 mV99 mV

Bei gleichartiger  $\pi$ -Brücken-Einheit beobachtet man, daß mit Verlängerung der  $\pi$ -Brücke sich die Energie des HOMO, aus dem das Elektron entfernt wird, der Energie des HOMO von Ferrocen anpaßt. Mit der Koordination eines zweiten Metallzentrums a Tropyliumring ändert sich das Oxidationspotential relativ zu Ferrocen folgendermaßen:

EnCr	>	EnRu	>	En
136 mV		186 mV		223 mV

Der Vergleich zwischen den elektrochemischen Daten von **EnCr** ( $E_{1/2}$  = 110 mV) und **PentaEnCr** ( $E_{1/2}$  = 48 mV), erhalten aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen, zeigt, daß **PentaEnCr** wegen der stärker elektronenschiebenden Eigenschaft leichter zu oxidieren ist.

Die Ruthenocenylverbindung *RuEn* zeigte, wie für Ruthenocenderivate erwartet, i Gegensatz zu den Ferrocenylderivaten eine irreversible Oxidationswelle bei 611 mV, die im Vergleich zu der vom unsubstituierten Ruthenocen ( $E_{pa} = 610$  mV) unverändert bleibt.

**Tabelle 3.5**: Cyclovoltammetrische Daten<sup>i)</sup> der Sesquifulvalenkomplexe in Dichlormethan (a) und Nitromethan (b) sowie der Donator- und Akzeptor-Stammverbindungen in Nitromethan (c).

(a)	Verbindung	E <sub>1/2</sub> [mV]	E <sub>pc</sub> [mV] <sup>ii)</sup>	$\Delta E [mV]^{iv}$
	RuEn	611 <sup>iii)</sup>	-679	1290
	En	217	-680	897
	Thio	202	-662	864
	Dien	152	-649	801
	Vinylthio	99	-613	712
	Bithio	101	-615	716
	PentaEnCr	48	-903	952
	EnCr	110	-960	1070
	ThioCr	121	-997	1118
(b)	Verbindung	E <sub>1/2</sub> [mV]	E <sub>pc</sub> [mV] <sup>ii)</sup>	$\Delta E[mV]^{iv)}$
	En	223	-687	910
	EnCr	136	-1007	1143
	EnRu	186	-546	732
	ThioRu	191	_v)	
				_
(C)	Verbindung	E <sub>pa</sub> [mV]	E <sub>pc</sub> [mV] <sup>ii)</sup>	_
	RuCp <sub>2</sub>	610 <sup>iii)</sup>		
	$C_7H_7^+$		-630	
	$(C_7H_7)Cr(CO)_3^+$		-1204	
	(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )RuCp <sup>2+</sup>		-667	_

i)Vorschubsgeschwindigkeit 200 mV/s; E<sub>1/2</sub> und E<sub>pc</sub> vs FcH/FcH<sup>+</sup>

- ii) Wegen der Irreversibilität der Reduktion ist nur das Peakpotential E<sub>pc</sub> angegeben.
- iii) Oxidationswelle ist irreversible, daher nur E<sub>pa</sub> statt E<sub>1/2</sub> angegeben

iv)  $\Delta E = |E_{1/2} - E_{pc}|$  in mV

v) in Nitromethan nicht meßbar

Alle Sesquifulvalenkomplexe zeigen eine irreversible Reduktion, deren Potential aufgrund des elektronenschiebenden Charakter der Metallocen-Substituenten gegenüber den Redoxpotentialen der unsubstituierten Cycloheptatrienyl-Derivate leicht kathodisch verschoben ist. Dieser Unterschied schwindet aber mit zunehmender Brückenlänge. Während die Reduktionspotentiale der drei Chrom-Derivate in einem Bereich zwischen - 903 und -997 mV gemessen werden (**Tabelle 3.5**), werden die monometallischen Sesquifulvalenkomplexe bereits zwischen -615 und -680 mV irreversibel reduziert (**Tabelle 4.3a**). Die nicht koordinierten Tropylium-Derivate werden leichter als die [( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Derivate reduziert, weil im letzteren die Elektronendichte am Siebenring durch eine starke Rückbindung vom Metallzentrum erhöht wird. Das dikationische Produkt *EnRu* ist dagegen leichter als *En* zu reduzieren, was auf die zweifach positive Ladung am Tropyliumkomplex-Teil zurückzuführen ist.

Es wurde in der Literatur bereits über die irreversible Ein-Elektron-Reduktion der Cycloheptatrienylkomplexe  $[(\eta^7 - C_7 H_7)Cr(CO)_3]^+$  und  $[(\eta^7 - C_7 H_6 Me)Cr(CO)_3]^+$  berichtet, die eine Dimerisierung zur Folge hat und über ein neutrales Radikal verläuft. Es ist deshalb anzunehmen, daß für *EnCr*, *PentaEnCr* und *ThioCr* analoge elektrochemisch-induzierte Reaktionen erfolgen.<sup>108-110</sup>



Schema 3.21: Reduktion und Dimerisierung von Cycloheptatrienylium-Derivaten

Nach Extended-Hückel-MO-Berechnungen<sup>111</sup> von Marder und Mitarbeiter besitzt *Z*-{1-Ferrocenyl-2-(4'-nitrophenyl)ethen} das HOMO fast ausschließlich  $d_{z^2}$ -Charakter und ist nichtbindend. Das LUMO ist dagegen im Akzeptor und im Ligand lokalisiert. Eine vergleichbare Charakterisierung der Grenzorbitale scheint auch für *EnCr* zutreffend: Die Potentiale ähneln tatsächlich denen der entsprechenden einkernigen Komplexe, also

<sup>&</sup>lt;sup>108</sup> J. D. Munro, P. L. Pauson *J. Chem. Soc.* (1961) 3484

<sup>&</sup>lt;sup>109</sup> N. G. Connelly, W. E. Geiger *Adv. Organomet. Chemistry 23* (1984) 65

<sup>&</sup>lt;sup>110</sup> J. A. Armstead, D. J. Cox, R. Davis *J. Organomet. Chem. 236* (1982) 213

denen von Ferrocen und  $[(\eta^7-C_7H_7)Cr(CO)_3]^+$ . In der **Tabelle 3.5** befinden sich die Werte für  $\Delta E$ , die aus der Differenz der Redoxpotentiale einer Verbindung berechnet werden. Diese sind ein relatives Maß für die Energiedifferenzen zwischen HOMO und LUMO der einzelnen Verbindungen. Für die monometallischen Sesquifulvalen-Verbindungen gleicht sich die Potentialdifferenz der Sesquifulvalenkomplexe  $\Delta E(HOMO-LUMO)$  mit zunehmender Kettenlänge ( $\pi$ -Brücke) der Potentialdifferenz zwischen Ferrocen und der entsprechenden Stammverbindung der *cyclo*-C<sub>7</sub>-Einheit an.

## 3.7 UV-vis-Spektroskopie

## 3.7.1 Zuordnung der Charge Transfer Übergänge

Für die monometallischen Sesquifulvalen-Verbindungen erhält man in UV-vis-Spektren zwei relativ breite Charge-Transfer (CT)-Banden im sichtbaren Bereich, von denen die Banden bei größeren Wellenlänge weniger intensiv sind (**Tabelle 3.6**). Sie sind vergleichbar mit den Elektronenanregungsspektren, die für die Ferrocenylderivate von Marder et al. erhalten wurden.<sup>54</sup>

Über Zuordnung der Übergänge hinsichtlich der Natur der zwei CT-Banden und ihrer Bedeutung im Bezug auf die NLO-Eigenschaften herrscht in der Literatur noch Unklarheit. Während nach EHMO-Berechnungen von Marder die energetisch tiefer liegenden Banden den MLCT-Übergängen zugeordnet und die energetisch höher liegenden den Interligand- (LL)-CT zugeordnet werden, <sup>51,106</sup> sollte den modifizierten INDO-Rechnungen von *Marks* et al.<sup>112</sup> die Zuordnung umgekehrt sein.

 <sup>&</sup>lt;sup>111</sup> J. C. Calabrese, L.-T- Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam *J. Am. Chem. Soc. 113* (1991) 7227
 <sup>112</sup> D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks *J. A. chem. Soc. 114* (1992) 10338

Verbindung	in Dichlormethan:	in Nitromethan:
	λ[nm] (ε[l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	$\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])
En	490 (32444), 816 (10464)	470 (24355), 765 (9511)
Dien	560 (37383), 865 (18094)	520 (24858), 780 (12770)
Trien	605, 875	510, 715
Thio	530 (42874), 845 (11209)	510 (33693), 760 (9467)
Bithio	618 (31126), 844 (11209)	560 (27800), 700 (9821)
RuEn	480 (16265), 640 (22559)	470 (12036), 600 (16427)
Vinylthio	595 (20547), 885 (8119)	520 (34821), 775 (2443)
PentaEnCr	405, 475 (8593), 755 (5535)	389, 450 (6527), 705 (2695)
EnCr	385, 470 (6599), 665 (4687)	450 (4938), 610 (3958)
ThioCr	410, 475 (18827), 645 (11744)	395, 460 (9276), 590 (6739)
EnRu		435 (5975), 725 (2105)
ThioRu		480 (6849), 735 (2019)

Tabelle 3.6: UV-vis-Daten von Sesquifulvalenkomplexen in Dichlormethan und Nitromethan

**Tabelle 3.7:** Energie der Absorptionsbanden von Sesquifulvalenverbindungen und deren
 Änderung durch strukturelle Variation; gemessen in Dichlormethan

a) Änderung des Donators:	Verbindung	LLCT	$\Delta E$	DACT	$\Delta E$
		[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]
	EnCr*	21277		15038	
	PentaEnCr	21053	-224	13245	-1793
	En*	20408		12255	
	RuEn	20833	+425	15625	+3370
*Referenzverbindung für nachfolgende Ve					ndungen

Referenzverbindung für nachfolgende Verbindungen

# Tabelle 3.7 (Fortsetzung)

b) Änderung der $\pi$ -Brücke:	Verbindung	LLCT	$\Delta E$	DACT	$\Delta E$
		[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm⁻¹]	[cm <sup>-1</sup> ]
	EnCr*	21277		15038	
	ThioCr	21053	-224	15504	+466
	En*	24390		12255	
	Dien	17857	-2551	11561	-694
	Trien	16529	-3879	11429	-826
	Thio	18868	-1540	11834	-421
	Bithio	16181	-4227	11848	-407
	Vinylthio	16804	-3601	11299	-995
c) Änderung des Akzeptors:	Verbindung	LLCT	$\Delta E$	DACT	$\Delta E$
		[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]
	En*	20408		12255	
	EnCr	21277	+868	15038	+2783
	Thio*	18868		11834	
	ThioCr	21053	+2185	15504	+3370
	*Referenzverbi	ndung für	nachfolger	nde Verbin	dungen

**Tabelle 3.8**: Energie der Absorptionsbanden von Sesquifulvalenverbindungen, und derenÄnderung durch strukturelle Variation; gemessen in Nitromethan

a) Änderung des Donators:	Verbindung	LLCT	$\Delta E$	DACT	$\Delta E$
		[cm⁻¹]	[cm⁻¹]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]
	EnCr*	22222		16393	
	PentaEnCr	22222	0	14184	-2209
	En*	21277		13072	
	RuEn	21277	0	16667	+3595
b) Änderung der $\pi$ -Brücke:	Verbindung	LLCT	ΔE	DACT	$\Delta E_{\perp}$
		[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm⁻¹]	[cm <sup>-1</sup> ]
	EnCr*	22222		16393	
	ThioCr	21739	-483	16949	+556
	EnRu*	23529		13793	
	ThioRu	21277	-2153	13605	-188
	En*	21277		13072	
	Dien	19231	-2046	12821	-251
	Trien	19608	-1669	13986	+914
	Thio	19608	-1669	13158	+86
	Bithio	17857	-3419	14286	+1214
	Vinylthio	19231	-2046	12903	-196

\*Referenzverbindung für nachfolgende Verbindungen

#### Tabelle 3.8 (Fortsetzung)

c) Änderung des Akzeptors:

Verbindung	LLCT	$\Delta E$	DACT	$\Delta E$
	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]
En*	21277		13072	
EnCr	22222	+946	16393	+3322
EnRu	22989	+171	13793	+72
Thio*	19608		13158	
ThioCr	21739	+2131	16949	+3791
ThioRu	20833	1255	13605	+448
			<i>.</i> .	

\*Referenzverbindung für nachfolgenden Verbindungen

Vergleicht man die UV-vis-Spektren von En, Dien und Trien, zeigt sich eine bathochrome Verschiebung des energetisch höher liegenden CT-Übergangs mit einer Verlängerung der  $\pi$ -Brücke (**Tabelle 3.7b** und **3.8b**). Es ist bekannt, daß die Energie zwischen Grundund angeregtem Zustand eines  $\pi$ -Systems durch eine Verlängerung der Konjugation geringer wird. Es liegt daher nahe, diese Banden dem Interligand-(LL)-CT-Übergang zuzuordnen. Diese Annahme wird durch den Befund gestützt, daß bei Änderung der Donatoreigenschaften die Lage dieser Bande wesentlich weniger beeinflußt wird als die der energieärmeren Bande (vergleiche Tabelle 3.7a und 3.8a): Bei PentaEnCr, deren Donatorstärke durch die fünf Methyl-Gruppen im Cp-Ring des Metallocens im Vergleich zu *EnCr* erhöht ist, ist die bathochrome Verschiebung der energieärmsten mit -1793 c um ein Vielfaches größer als die der Bande um 470 nm. Im Gegesatz zu PentaEnCr beobachtet man beim Ersatz von Ferrocen durch den schwächeren Donator Ruthenocen, eine hypsochrome Verschiebung der beiden Banden, die wiederum für die energetisch tieferliegende Bande ausgeprägter ist. Damit befindet sich die Zuordnung der energiereicheren Bande als LLCT-Übergang im Einklang mit der von Marder und Mitarbeitern. Die energetisch tieferliegenden Apsorptionsbanden werden in dieser Arbeit einem Donator  $\rightarrow$  Akzeptor-Charge-Transfer-(DACT)-Übergang zugeordnet. Eine solche Zuordnung ist im Einklang mit den elektrochemischen Daten (siehe Kapitel 3.6), aus denen hervorgeht, daß die Energiedifferenz zwischen dem Donatororbital (HOMO) und dem Akzeptororbital (LUMO) mit zunehmender Kettenlänge zwischen dem Fünf- und Siebenring einen konstanten Wert erreicht, ähnlich wie auch die Anregungsenergie für den sogenannten DACT-Übergang, wenn man z.B. die Reihe En, Dien und Trien vergleicht.

Nach dem Zwei-Niveau-Modell ist die molekulare Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung abhängig von der Änderung des Dipolmomentes und der Energie der elektronischen Anregung des Moleküls vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand. Weiterhin ist sie abhängig vom Übergangsdipolmoment. Diese Größen sind qualitativ aus den UVvis-Spektren der Verbindungen zu erhalten. Die Lage der Absorptionsbande gibt die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand wieder, die Fläche unter der Bande reflektiert die Oszillatorstärke des Übergangs, die wiederum eine Funktion des Übergangsdipolmomentes ist. Aus der solvatochromen Verschiebung  $\Delta v$  erhält man schließlich einen Anhaltspunkt für die Polarisierbarkeit des Moleküls bzw. die Dipolmomentänderung bei der elektronischen Anregung.

Im Zwei-Niveau-Modell, das ursprünglich für die Anwendung auf organische Chromophore entwickelt wurde, ist nur ein CT-Übergang für die erste Hyperpolarisierbarkeit verantwortlich. Es ist deshalb für die Sesquifulvalenkomplexe das Zwei-Niveau-Modell lediglich unter der Vorraussetzung anwendbar, daß nur eine der CT-Banden für die erste Hyperpolarisierbarkeit β verantwortlich ist.



Abbildung 3.10: UV-vis Spektren von *Thio* und *Bithio* in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



Abbildung 3.11: UV-vis-Spektren von En, Dien und Trien in Dichlormethan



Abbildung 3.12: UV-vis-Spektren von En, EnCr und EnRu in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>



Abbildung 3.13: UV-vis-Spektren von Thio, ThioCr und ThioRu in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>

#### 3.7.2 Untersuchung zur Solvatochromie

Die Verschiebung einer Absorptionsbande im UV-vis-Spektrum durch Änderung der Lösungsmittelpolarität wird beobachtet, wenn die Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen und dem Lösungsmittel im Grundzustand wesentlich anders als im angeregten Zustand ist. Für die untersuchten Sesquifulvalenkomplexe beobacht man eine negative Solvatochromie (Siehe **Tabelle 3.9**) Das bedeutet, daß der CT-Übergang in polaren Lösungsmitteln bei höherer Energie erfolgt als in unpolaren Lösungsmitteln, d.h. man beobachtet eine hypsochrome Verschiebung der CT-Bande im UV-vis-Spektru (**Abbildung 3.14**) bei Erhöhung der Lösungsmittelpolaritäten.

**Tabelle 3.9**: Solvatochrome Verschiebung von Sesquifulvalenkomplexen;  $\Delta v = v(CH_2CI_2) - v(CH_3NO_2)$ 

Verbindung	LLCT:			DACT:		
	λ[ <b>nm</b> ] <sup>a)</sup>	$\lambda$ [nm] <sup>b)</sup>	$\Delta v [\text{cm}^{-1}]$	$\lambda[nm]^{a)}$	$\lambda$ [nm] <sup>b)</sup>	$\Delta v [\text{cm}^{-1}]$
En	490	470	-868	816	765	-817
Dien	560	520	-1374	865	780	-1260
Trien	605	510	-3079	875	715	-2557
Thio	530	510	-740	845	760	-1324
Bithio	618	560	-1676	844	700	-2437
RuEn	480	470	-443	640	600	-1042
Vinylthio	595	520	-2424	885	775	-1604
PentaEnCr	475	450	-1170	755	705	-939
EnCr	470	450	-946	665	610	-1356
ThioCr	475	460	-686	645	590	-1445

a) in Dichlormethan; b) in Nitromethan

Anhand eines Beispiels aus der Literatur soll zunnächst die Ursache der negativen Solvatochromie diskutiert werden. Es handelt sich um Carbonylmetallkomplexe mit  $\sigma$ -Donator- $\pi$ -Akzeptor Liganden, deren Metall-Ligand-Bindung im Grundzustand durch eine  $\sigma$ -Bindung vom Ligand zum Metall polarisiert ist (**Abbildung 3.15**).<sup>113</sup> Bei einer MLCT-

<sup>&</sup>lt;sup>113</sup> W. Kaim, S. Kohlmann, S. Ernst, B. Olbrich-Deussner, C. Bessenbacher, A. Schulz *J. Organomet. Chem. 321* (1987) 215

Anregung erfolgt ein Elektronentransfer aus den d-Orbitalen des Metalls in unbesetzte  $\pi^*$ -Orbitale des Liganden, so daß ein weniger polarisierter, angeregter Zustand entsteht.



**Abbildung 3.14:** Solvatochromes Verhalten bei  $\mu_g > \mu_e$  (negative Solvatochromie)



**Abbildung 3.15** : Solvatochromie von Metallcarbonylkomplexen mit unterschiedlich starker M→L-Rückbindung

Entscheidend für das Ausmaß der solvatochromen Verschiebung ist der Unterschied zwischen den Dipolmomenten des Grund- und angeregten Zustand  $\Delta \mu_{eg} = |\mu_{e}| - |\mu_{g}|$ . Bei

zunehmend stärkerer M  $\rightarrow$  L Rückbindung im angeregten Zustand wird die Polarität der Bindung zunächst reduziert (**Abbildung 3.15**, **Fall (a)**) und schließlich kompensiert (**Fall (b)**,  $\mu_e = 0$ ). Im letzteren Fall beobachtet man eine maximale negative Solvatochromie. Bei noch stärkeren MLCT-Übergängen wird der Unterschied vom Dipolmoment zwischen Grund- und angeregtem Zustand wieder geringer (**Fall (c)**) und die Solvatochromie ist nicht mehr so stark ausgeprägt. Im Spezialfall (**Fall (d)**) ist der Betrag des resultierenden Dipolmoments vom angeregten Zustand identisch mit dem des Grundzustandes, und man beobachtet keine solvatochrome Verschiebung mehr.

Die obige Diskussion kann auf die DACT-Übergänge in den Sesquifulvalenkomplexen erweitert werden, und mit Hilfe der **Abbildungen 3.16** und **3.17** können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

1) Im Grundzustand befinden sich die untersuchten Sesquifulvalen-Moleküle je nach Donator-Akzeptor-Wechselwirkung in Zuständen, die unterschiedlich polar sind. Die Strukturen des Grund- und angeregten Zustands können durch unterschiedlichen Anteile der **Resonanzformen A** und **B** beschrieben werden:



In **Abbildung 3.16** und **3.17** sind zwei Beispiele aufgeführt: Bei einem DACT-Übergang findet ein Ladungstransport vom Donator zum Akzeptor statt. Dadurch entsteht ein angeregter Zustand, der in Abhängigkeit der Stärke des Ladungstransfers mehr oder weniger polarer ist als der Grundzustand. Somit beobachtet man entsprechend eine positive oder negative Solvatochromie; im Spezialfall, in de  $\Delta \mu_{eg} = |\mu_e| - |\mu_g|$  gleich Null beträgt, ist kein solvatochromes Verhalten festzustellen.

2) Im Fall der untersuchten Sesquifulvalenkomplexe ist das mögliche Ausmaß der negativen Solvatochromie geringer für Moleküle, die im Grundzustand schon weitgehend depolarisiert sind, als für die, die im Grundzustand eine weitgehende Lokalisation der positiven Ladung auf dem Akzeptor aufweisen. Das bedeutet, daß  $\Delta \mu_{eg}$  für Moleküle mit sehr ausgeprägtem Ladungsausgleich im Grundzustand klein sein muß. I **Beispiel 2** (**Abbildung 3.17**) z.B. ist  $\Delta \mu_{eg}$  kleiner als im **Beispiel 1** (**Abbildung 3.16**).

Man beachte, daß eine kleine negative Solvatochromie nicht unbedingt einem geringeren Ladungstransfer bei Anregung entspricht, denn ein sehr starker Ladungstransfer kann zu einer Umkehrung des Dipolmoments im angeregten Zustand führen, die nach dem oben erläuterten Modell zu einem sehr geringeren oder gar keinem solvatochromen Effekt führt. Eine allgemeine Korrelation zwischen Solvatochromie und  $\Delta \mu_{eg}$  (Siehe Zwei-Niveau-Modell) ist deshalb nur dann zulässig, wenn Hinweise dafür existieren, daß bei dem CT-Übergang keine Umkehrung des Dipolmoments erfolgt.









Abbildung 3.17: Solvatochromes Verhalten der Sesquifulvalenkomplexe (Beispiel 2)

Für *Vinylthio* nimmt die Intensität der langwelligen DACT-Bande mit zunehmender Polarität des Lösungsmittelgemisches stark ab und verbreitert sich enorm (**Abbildung 3.18**). Dieses Verhalten findet eine Erklärung, wenn man annimmt, daß mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels der polare Grundzustand stabilisiert wird und damit der *cyclo*-C<sub>7</sub>-Ring seinen aromatischen Charakter behält. Dadurch wird die Drehung um die Einfach-Bindung zum Thiophenring begünstigt, und somit den DACT-Übergang erschwert.



Abbildung 3.18: Solvatochromie von Vinylthio

## 3.8 Hyper-Rayleigh-Streuungs-Untersuchung



**Abbildung 3.19:** Aufbau für HRS-Messung; ASL: Aspherische Linse; B: Beamstop; BS: Beamsplitter; CCM: Konkav-Spiegel; HW: Halfwave-Plate; IF: Interferenzfilter; LPF: Lowpass-Filter; M: Motor; MI: Spiegel; ND: Neutral-Density-Filter; Osc.: Oszilloskop; P: Polarisator; PCL: Planokonvex-Linse; SH: Shutter

Zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  der Sesquifulvalenkomplexe wurden Hyper-Rayleigh-Streuungs-Experimente durchgeführt. Als Lichtquelle dient ein Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von  $\lambda$  = 1064 nm. Die Intensität und Polarisation des einfallenden Strahls wird von der "Halfwave-Plate" (HW) und Polarisator (P) gesteuert und zur Messung der Intensitiät und Pulsform bzw. -Stabilität ein geringer Teil des Strahls auf eine Photodiode gelenkt. Der Hauptanteil des Strahls wird in eine zylindrische Meßküvette (CELL) fokussiert, und das Streulicht durch ein leistungsfähiges Linsensystem, das aus einem konkaven Spiegel (CCM) und zwei Linsen (ASL, PCL) besteht, in den Photomultiplier fokussiert und gemessen. Durch Anwendung eines 532 nm Interferenzfilters (IF) und "gated integrator" (Boxbar) wird sicher gestellt, daß nur das SHG-Signal gemessen wird. Die Daten-Sammlung und Steuerung der Intensität des Laserlichts über die Rotation der "Halfwave-Plate" wird mit einem PC kontrolliert. Es ist nun bekannt, daß neben dem SHG-Vorgang auch andere nichtlinear optische Prozesse stattfinden können, wie zum Beispiel Fluoreszenz aufgrund einer Zwei-Photonenabsorption. Überprüft wurde dies, indem vor dem Eingang zum Photomultiplier Interferenzfilter mit einer Durchlässigkeit für andere Wellenlängen, wie z.B. 450 nm, 500 nm, 560 nm, 600 nm, 650 nm, 700 nm und 750 nm eingesetzt wurden. Im Falle einer Fluoreszenz beobachtet man neben dem schmalen HRS-Signal bei 532 nm auch noch eine weitere Emissionsbande, die im Vergleich zum HRS-Signal sehr viel breiter ist (Halbwertsbreite über 100 nm) und fast immer das HRS-Signal überlagert. Die exakte Bestimmung des Maximums der Fluoreszenz-Bande ist allerdings aufgrund der geringren Datenpunkte nur schwer zu ermitteln.

	U		U	
Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{max}$ [nm]	β (β₀)[×10 <sup>-30</sup> esu] <sup>c)</sup>	Fluoreszenz
RuEn	$CH_2CI_2$	480, 640	-362 (120)	nein
	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	470, 600	-649 (105)	nein
EnCr	$CH_2CI_2$	470, 665	-230 (114)	? <sup>a)</sup>
PentaEnCr	$CH_2CI_2$	475, 755	-320 (113)	<b>?</b> <sup>a)</sup>
ThioCr <sup>b)</sup>	$CH_2CI_2$	475, 645	-	_
EnRu	$CH_3NO_2$	435, 725	-566 (260)	ја
ThioRu	$CH_3NO_2$	480, 735	-370 (175)	ја
En	$CH_2CI_2$	490, 816	-781 (435)	ja
	$CH_3NO_2$	470, 765	-2107 (1087)	<b>?</b> <sup>a)</sup>
Dien	$CH_2CI_2$	560, 865	-659 (367)	ја
Thio	$CH_2CI_2$	530, 845		ја
Bithio	$CH_2CI_2$	605, 844	-660 (371)	ја
Vinylthio	$CH_2CI_2$	595, 885	-658 (358)	ja

 Tabelle 3.10:
 Ergebnisse der HRS-Untersuchungen

a) Keine Fluoreszenz-Messung durchgeführt;

b)Unter Lichteinwirkung zesetzt sich *ThioCr* bei niedriger Konzentration sehr schnell;

c) Das negative Vorzeichen wurde wegen der negativen Solvatochromie gewählt.

Aus den **Abbildungen 3.20** - **3.26**, in denen Spektren des Streusignals zusammen mit den UV-vis-Spektren von *Thio*, *En*, *EnRu*, *Bithio*, *EnRu*, *ThioRu* und *Bithio* wiedergegeben sind, um den Zusammenhang zwischen Absorption und Streuung zu sehen, erkennt man die breiten Fluoreszenzbanden. Die aus diesen Intensitäten berechneten  $\beta$ -Werte sind zu hoch und dürften nicht den tatsächlichen entsprechen (**Tabelle 3.10**). Die Verbindungen *EnCr* und *PentaEnCr* müssen noch auf Fluoreszenz überprüft werden.

Um die realen  $\beta$ -Werte berechnen zu können, müßte der HRS-Anteil zum gesamten Streusignal bestimmt werden.<sup>114</sup> Dies ist hier nicht möglich, weil die HRS-Signale zu einen zu schwach sind und zum anderen die spektrale Auflösung nicht ausreicht, um das exakte Fluoreszenzsignal zu ermitteln und durch Bandenanalyse die genaue Intensität des Fluoreszenz-Signales bei  $\lambda$  = 532 nm entsprechend zu berücksichtigen.

Die Emissionsspektren von RuEn in Dichlormethan bzw. Nitromethan (Abbildungen 3.25 und 3.26) zeigen, daß hier keine Fluoreszenz auftritt, die scharfe Bande bei 532 n deutet auf ein reines HRS-Signal hin. Nach der HRS-Messung beträgt der β-Wert von *RuEn* in Dichlormethan  $-362 \times 10^{-30}$  und in Nitromethan  $-649 \times 10^{-30}$  esu. In der Literatur β-Wert häufig auch noch der anhand des Zwei-Niveau-Modells ermittelte wird neben de  $\beta_0$ -Wert angegeben, um die Resonanzverstärkung zu eliminieren (Siehe Kapitel 1.4.1). Man beachtete jedoch, daß das Zwei-Niveau-Modell ausschließlich für Chromophore gilt, für die nur ein CT-Übergang für die Dipoländerung berücksichtigt wird. Es stellt sich daher die Frage, ob das Zwei-Niveau-Modell auf Sesquifulvalenkomplexe anwendbar ist, da für die erste Hyperpolarisierbarkeit derartiger Moleküle wahrscheinlich mehr als ein CT-Übergang beiträgt. UV-vis und Solvatochromie-Untersuchungen zeigen, daß alle CT-Übergänge ein starkes solvatochromes Verhalten aufweisen und relativ hohe Extinktionskoeffizienten besitzen. Damit ist zu vermuten, daß beide CT-Übergänge zur ersten Hyperpolarisierbarkeit des Moleküls beitragen. Es ist aber zu weiter anzunehmen, daß die längerwelligeren Banden wegen ihrer niedrigeren CT-Energie stärker zur ersten Hyperpolarisierbarkeit beitragen. Um einen  $\beta_0$ -Wert zu ermitteln, könnte man diese Bande als diejenige deklarieren, die für  $\beta$  verantwortlich ist. Somit erhält **RuEn** einen  $\beta_0$ -Wert von  $120 \times 10^{-30}$  esu in Dichlormethan bzw.  $105 \times 10^{-30}$  esu in Nitromethan.

<sup>&</sup>lt;sup>114</sup> O. K. Song, J. N. Woodford, C. H. Wang *J. Phys. Chem. (A)* 101 (1997) 3222

Die Ergebnisse der HRS-Messungen für *RuEn* liefern einen wichtigen Hiweis auf den stärkeren Beitrag der energetisch tiefliegenden Absorptionsbande zur ersten Hyperpolarisierbarkeit. Man betrachtet dabei die folgenden Grenzfällen:

**Fall a** : Wenn nur die energetisch tiefliegende DACT-Bande für die erste Hyperpolarisierbarkeit verantwortlich ist, sollte wegen der negativen Solvatochromie der  $\beta$ -Wert in Nitromethan höher als der Wert in Dichlormethan sein, da in Nitromethan der Dispersionsfaktor höher ist.

**Fall b**: Ist die energetisch höher liegende LLCT-Bande für  $\beta$  verantwortlich, müßte man einen kleineren  $\beta$ -Wert in Nitromethan als in Dichlormethan messen, da auch für den LLCT-Übergang eine negative Solvatochromie beobachtet wird.

Die Meßergebnisse für *RuEn* zeigen daher, daß für die Sesquifulvalenkomplexe Fall a) zutreffend ist.







Abbildung 3.21: Emissions - und UV-vis Spektrum von *En* in Dichlormethan







 $\lambda$  [nm]

Abbildung 3.23: Emissions- und UV-vis Spektrum von EnRu in Nitromethan



Abbildung 3.24: Emissions - und UV-vis Spektrum von ThioRu in Nitromethan



Abbildung 3.25: Emissions- und UV-vis Spektrum von RuEn in Dichlormethan



Abbildung 3.26: Emissions- und UV-vis Spektrum von RuEn in Nitromethan

Nach dem Zwei-Niveau-Modell sind die Voraussetzungen für einen großen Wert der ersten Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  a) hohe Extinktionskoeffizienten (Osillatorstärke) des CT-Übergangs b) niedrige Übergangsenergie (  $\Delta E_{eg}$ ) und c) eine große Dipolmomentsänderung ( $\Delta \mu_{eg}$ ) zwischen Grund- und angeregtem Zustand.

Ein Vergleich dieser Größen einer CT-Bande (**Tabellen 3.6**) legt den Schluß nah, daß bei den hier untersuchten Sesquifulvalenkomplexen die energieärmste UV-vis-Bande wahrscheinlich den größten Beitrag zu  $\beta$ -Wert liefert und das Zwei-Niveau-Modell in erster Näherung anwendbar ist.

In der **Abbildung 1.8** (siehe **Kapitel 1.4.2**.) werden die Abhängigkeiten zwischen  $\beta$  bzw. den drei Parametern (M<sup>2</sup>,  $\Delta \mu_{eg}$ ,  $1/\Delta E^2$ ) aus dem Zwei-Niveau-Modell und der Bindungslängenalternanz BLA dargestellt. Überträgt man das Zwei-Niveau-Modell auf die Sesquifulvalenkomplexe, entspricht bei einem schwachen Donator/Akzeptor-Paar der Grundzustand einer Form, der durch Resonanzstruktur (I) in Abbildung 3.27 dominiert wird. Dieser Grundzustand besitzt eine große negative BLA und wird als polar bezeichnet. Bei einer Zunahme der Donator/Akzeptor-Wechselwirkung ist zunehmend die **Resonanzstruktur (II)** am Grundzustand beteiligt, so daß dieser zunehmend *unpolarer* wird, bis man einen Zustand erreicht hat, bei dem beide Resonanzstrukturen (I) und (II) gleichermaßen am Grundzustand beteiligt sind, die BLA ist dann gleich null. Bei weiterer Zunahme der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung wird der Grundzustand wieder polarer. Nach bisherigen spektroskopischen und cyclovoltammetrischen Untersuchungen ist davon auszugehen, daß der Grundzustand überwiegend durch Resonanzstruktur (I) charakterisiert wird, und sich daher auf der linken Seite der Graphik in Abbildung 3.27 befindet. Die UV-vis-Spektren zeigen in Abbildung 3.28 beim Übergang von polaren zu  $(\Delta E)^2$ unpolareren Lösungsmitteln eine bathochrome Verschiebung der CT-Banden (1/ wird größer) sowie eine Zunahme des Extinktionskoeffizienten (M eg 2 wird größer). Dabei nimmt das Molekül durch abnehmende Wechselwirkung mit dem unpolareren Lösungsmittel einen entsprechenden unpolareren Grundzustand an und befindet sich bezüglich der BLA nach Abbildung 3.27 rechts vom Grundzustand in Nitromethan.







Abbildung 3.28: Solvatochromie von RuEn

Wenn man nun annimmt, daß das Zwei-Niveau-Modell für die Sesquifulvalenkomplexe anwendbar ist, deckt sich diese Interpretation mit den Ergebnissen der HRS-Untersuchungen für *RuEn*: In Dichlormethan wird ein geringfügig größerer  $\beta_0$ -Wert gemessen, als für *RuEn* in Nitromethan. Dieses Resultat liefert die Schlußfolgerung, daß sich die erste Hyperpolarisierbarkeit durch Anwendung noch stärkerer Donator-Akzeptor-Kombinationen verstärken ließe (**Abbildung 3.29**).



Abbildung 3.29: Graphische Zuordnung der  $\beta_0$ -Werte von *RuEn* bezüglich der BLA

## 5. Zusammenfassungen

## 5.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, Organometallkomplexe zu synthetisieren, deren Kopfgruppen aus einer Elektronendonator- und akzeptoreinheit bestehen, die über organische  $\pi$ -Brücken miteinander kommunizieren können. Diese Komplexe sollten schließlich hinsichtlich ihrer nichtlinear optischen Aktivität zweiter Ordnung (erste Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$ ) untersucht werden.

Als organisches Grundgerüst wurden Sesquifulvalenderivate ausgewählt, die durch Komplexierung mindestens eines  $\pi$ -Perimeters stabilisert werden. In allen Fällen wurden dazu die Bildung von Metallocenen mit der *cyclo*-C<sub>5</sub>-Einheit des Sesquifulvalens bevorzugt, die die Funktion eines Elektronendonators übernahmen. Das kationische *cyclo*-C<sub>7</sub>-Fragment wurde unkoordiniert belassen oder mit Cr(CO) <sub>3</sub> oder RuCp<sup>+</sup> komplexiert. Zusätzlich sollten der Fünf- und Siebenring mit  $\pi$ -Brücken unterschiedlicher Länge und unterschiedlichem elektronischen Charakter getrennt werden (siehe **Tabelle 5.1**).



Donator-*π*-Akzeptor

Ta	belle	<b>5.1</b> :	Synt	hetisiert	te S	esquifu	llva	len-ł	Comp	exe
----	-------	--------------	------	-----------	------	---------	------	-------	------	-----

Abkürzung	М	R/ R'	π	M'L'n	Х
En, Dien, Trien	Fe	H/ H	-(CH=CH)-n = 1, 2, 3		PF <sub>6</sub>
Thio, Bithio	Fe	H/ H	-(C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S)- <sub>n = 1, 2</sub>		$PF_6$
Vinylthio	Fe	H/ H	-CH=CH-C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S-		$PF_6$
RuEn	Ru	H/ H	-CH=CH-		$PF_6$
PentaEnCr	Fe	H/CH <sub>3</sub>	-CH=CH-	Cr(CO) <sub>3</sub>	$BF_4$
EnCr	Fe	H/ H	-CH=CH-	Cr(CO) <sub>3</sub>	$BF_4$
ThioCr	Fe	H/ H	$-C_4H_2S-$	Cr(CO) <sub>3</sub>	$PF_6$
EnRu	Fe	H/ H	-CH=CH-	RuCp⁺	(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
ThioRu	Fe	H/ H	$-C_4H_2S-$	RuCp⁺	(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>

 $-C_4H_2S_{-} \equiv Thiophen$ 

bimetallischen Sesquifulvalenkomplexe 5 mit M'L'<sub>n</sub> =  $Cr(CO)_3$ Hierfür wurden die ausgehend von den Cycloheptatrien-Derivaten 8 in zwei Stufen zugänglich: Die Reaktion von 8 mit Tricarbonyl(trispropionitril)chrom führte zunächst zu den (Tricarbonyl)cycloheptatrienylchrom-Derivaten 6, die in einer anschließenden Reaktion mit de Tritylkation unter Hydridabstraktion am Siebenring zu den monokationischen **5**  $(M'L'_n = Cr(CO)_3)$  weiterreagierten. Zur Synthese Sesquifulvalenkomplexen monometallischer Sesquifulvalenkomplexe 7 wurde 8 direkt einer Hydridabstraktion mit dem Tritylkation unterworfen. Die dikationischen Sesquifulvalenkomplexe 5 (M'L'<sub>n</sub> = RuCp<sup>+</sup>) bildeten sich durch Umsetzung 7 mit von (Trisacetonitril)cyclopentadienylruthenium(II)-Kation.



### Abbildung 5.1: Synthese von Sesquifulvalenkomplexe

Die untersuchten Sesquifulvalenkomplexe besitzen intensive Charge-Transfer-Banden i sichtbaren Bereich der UV-vis-Spektren, die einer ausgeprägten negativen Solvatochromie unterliegen. Aufgrund ihres spezifischen UV-vis-spektroskopischen Verhaltens werden diese CT-Banden einem höherenergetischen Interligand-(LL)-Charge-Transfer-(CT)- und einem niederenergetischen Donator-Akzeptor-(DA)-CT-Übergang zugeordnet. Mit dieser Deutung im Einklang stehen die elektrochemischen Resultate: Während der Charakter des HOMO vom Metallocen als Donator dominiert wird, ist die Natur des LUMO im wesentlichen von der kationischen *cyclo*-C<sub>7</sub>-Einheit bestimmt. Mit den CT-Eigenschaften der Verbindungen verknüpft sind die Strukturen des Grundund angeregten Zustands, die durch die **Resonanzformen** und **B** beschrieben werden können (**Abbildung 5.2**). Es folgt aus der negativen Solvatochromie der mono- und bimetallischen Sesquifulvalenkomplexe, daß die Bindungsverhältnisse im Grundzustand hauptsächlich durch die **Resonanzform** beschrieben werden. Bei CT-Anregung nimmt dann der Beitrag der **Resonanzform B** zu.





Diese Deutung stimmt mit den Ergebnissen aus den kristallstrukturanalytischen Untersuchungen an *En*, *EnCr* und *ThioCr* überein: Die C-C-Bindungslängen in der  $\pi$ -Brücke sprechen, wie es in der **Resonanzform** angedeutet ist, für lokalisierte  $\pi$ -Bindungen. Man beobachtet aber einen längeren Bindungsabstand zwischen de Brückenkopf-Kohlenstoff des C<sub>7</sub>-Rings und dem Chromatom als zwischen dem zentralen Chromatom und den anderen Kohlenstoffatomen im Siebenring, was auf einen geringen Beitrag der **Resonanzform B** zum Grundzustand deutet.

Für **En** und **EnCr** liegen im kristallinen Zustand die Cyclopentadienyl- und Cycloheptatrienyliumringe annähernd in einer Ebene und ermöglichen eine gute  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Donator- und Akzeptorgruppen. Die gute  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor wird auch durch das ausgeprägte solvatochrome Verhalten der Verbindungen widergespiegelt. Eine Analyse der Bindungslängenalternanz von **EnCr** hat dennoch gezeigt, daß eine bessere NLO-Eigenschaft zweiter Ordnung durch Anwendung von stärkeren Donator-Akzeptor-Paaren zu erreichen sein sollte.



Molekülstruktur von *EnCr* 

Abbildung 5.4: Molekülstruktur von *ThioCr* 

Die nichtlinear optischen Eigenschaften der synthetisierten Sesquifulvalenkomplexe wurden mit Hilfe der <u>Hyper-Rayleigh-Streuungs-(HRS)-Methode</u> untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, daß die meisten ferrocenylhaltigen Sesquifulvalenkomplexe im Bereich des HRS-Signals Fluoreszenz zeigen, die auf eine Zwei-Photonen-Absorption zurückzuführen ist, so daß für diese Verbindungen die erste Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  nicht bestimmt werde konnte.



Abbildung 5.5: Emissions- und UV-vis-Spektrum von a) En und b) RuEn in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Nur für den ruthenocenylhaltigen Sesquifulvalenkomplex *RuEn* konnte mit Sicherheit ein Fluoreszenz-freies HRS-Signal gemessen werden (**Abbildung 5.5b**). Die HRS-Messung in Dichlormethan ergab für die erste Hyperpolarisierbarkeit von *RuEn* einen Wert von  $\beta$  = -362 × 10<sup>-30</sup> esu, in Nitromethan betrug er sogar  $\beta$  = -649 × 10<sup>-30</sup> esu. Die statische Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_0$  aus Dichlormethanlösungen ließ sich zu 120 × 10<sup>-30</sup> esu und aus Nitromethanlösungen zu 105 × 10<sup>-30</sup> esu berechnen.

#### 5.2 Summary

The objective of this work was to synthesize organometallic complexes composing of electron donating and accepting groups at the opposite ends, which are linked by a  $\pi$ -conjugating bridge. These complexes are prepared with the intention of studying their second-order nonlinear activity (first hyperpolarisability  $\beta$ ).

Sesquifulvalene derivates have been selected as the basic organic ligand for complexation. Stabilization of this ligand has been achieved by complexation of at least one of the  $\pi$ -perimeters. In all cases, metallocene was used to act as the donating moiety in the donator- $\pi$ -acceptor molecule, being found at the *cyclo*-C<sub>5</sub> end of the sesquifulvalene derivate. The tropylium ring was either left uncoordinated, or coordinated with Cr(CO)<sub>3</sub> or RuCp<sup>+</sup>. Additionally, a variety of  $\pi$ -bridges of different lengths and electronic properties have been used to separate the *cyclo*-C<sub>5</sub> and *cyclo*-C<sub>7</sub> units (**table 5.1**).



**Donator-***π***-Acceptor** 

abbreviation	М	R/ R'	π-bridge	M'L <sub>n</sub>	Х
En, Dien, Trien	Fe	H/ H	-(CH=CH)-n = 1, 2, 3		$PF_6$
Thio, Bithio	Fe	H/ H	-(C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S)- <sub>n = 1, 2</sub>		$PF_6$
Vinylthio	Fe	H/ H	-CH=CH-C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S-		$PF_6$
RuEn	Ru	H/ H	-CH=CH-		$PF_6$
PentaEnCr	Fe	H/CH₃	-CH=CH-	Cr(CO) <sub>3</sub>	$BF_4$
EnCr	Fe	H/ H	-CH=CH-	Cr(CO) <sub>3</sub>	$BF_4$
ThioCr	Fe	H/ H	$-C_4H_2S-$	Cr(CO) <sub>3</sub>	$PF_6$
EnRu	Fe	H/ H	-CH=CH-	RuCp⁺	(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
ThioRu	Fe	H/ H	- C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S-	RuCp⁺	(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>

 Table 5.1: Synthesized sesquifulvalene complexes

 $-C_4H_2S\text{-}\equiv thiophene$ 

Bimetallic sesquifulvalene complexes **5** with M'L'<sub>n</sub> =  $Cr(CO)_3$  were prepared from the cycloheptatriene derivates **8** in two steps (**figure 5.1**): The reaction of **8** with (tricarbonyl)(trispropionitrile)chromium gave the (cycloheptatrienyl)(tricarbonyl)chromiu derivates **6**, which were then converted to the monocationic sesquifulvalene complexes **5** (M'L'<sub>n</sub> =  $Cr(CO)_3$ ) by hydride abstraction with trityl cation. The monometallic sesquifulvalene complexes **7** were synthesized directly fro **8** by reacting with trityl hexafluorophosphat. A reaction of **7** with cyclopentatdienyl(trisacetonitrile)ruthenium(II) resulted in the dicationic sesquifulvalene complexes **5** (M'L<sub>n</sub> = RuCp<sup>+</sup>).



Figure 5.1: Synthesis of sesquifulvalene complexes

The investigated sesquifulvalene complexes possess intensive charge-transfer (CT) bands in the UV-vis spectra that show pronounced solvatochromic behaviour. Based on the observed UV-vis-spectroscopical behaviour of these CT bands, they have been assigned to a high-energy interligand charge-transfer (LLCT) and a low-energy donator-acceptor-(DA)-CT transitions. This is in agreement with the results from electrochemical

investigations: while the character of the HOMO was dominated by the electron donating metallocene, the nature of the LUMO is predominantly determinded by the cationic cyclo-C<sub>7</sub> unit.

Closely related to these CT properties is the structure of the ground and excited states, which could be described by the resonance forms **A** and **B** in **figure 5.2**. From the negative solvatochromic behaviour of the mono- and bimetallic sesquifulvalene complexes it follows that the the ground state is such that resonance structure **A** is dominant. On CT excitation the molecule acquires a state in which the resonance structure **B** makes a larger contribution.





This is in accordance with the results from X-ray diffraction studies of *En*, *EnCr* and *ThioCr*. The C-C bond lenghts in the  $\pi$ -bridge point to the presence of localized  $\pi$ -bonding, as described by the resonance for **A**. However, a longer bond length is observed between the chromium and bridging carbon atom of the tropylium ring, when compared with the remaining bond lengths between the central chromium atom and the other carbon atoms in the cyclo-C<sub>7</sub> unit. This indicates a certain contribution of the resonance for **B** to the ground state.

The cyclopentadienyl and the cycloheptatrienylium rings of *En* and *EnCr* are almost coplanar in the crystalline state, indicating the possibility of a good  $\pi$ -interaction between the accepting and donating groups. This proposition is supported by the pronounced solvatochromic behaviour of the compounds. An analysis of the bond length alternation of *EnCr* shows, that a better second-order NLO property could be achieved by introducing stronger donor-acceptor pairs.



Figure 5.3: Molecular structure of *EnCr* 

**Figure 5.4**: Molecular structure of *ThioCr* 

The nonlinear optical properties of the sesquifulvalene complexes in solution were examined by using the Hyper-Rayleigh Scattering (HRS) technique. It was shown that most of sesquifulvalene complexes containing the ferrocenyl moiety are fluorescent in the proximity of HRS-Signal (**figure 5.5a**) due to two-photon absorption. The first hyperpolarizability of these compounds could therefore not be determined.



Figure 5.5: Emission - and UV-vis spektrum of a) En and b) EnCr in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

The ruthenocenyl containing sesquifulvalene complexe *RuEn* was the only compound, which did not show any fluorescence in the HRS experiment ( **figure 5.5b**). The value obtained for the first hyperpolarizablity of *RuEn* in dichloromethane and nitromethane was  $\beta = -362 \times 10^{-30}$  esu and  $\beta = -362 \times 10^{-30}$  esu, respectively. The values of the static first hyperpolarizability  $\beta_0$  was  $120 \times 10^{-30}$  esu (dichloromethane) and  $105 \times 10^{-30}$  esu (nitromethane).

# 5. Experimenteller Teil

## 5.1 Allgemeines

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre und Anwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Die dabei verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet. Die Ausgangsverbindungen Bariummangant(VI),<sup>77</sup> (Trisacetonitril)(cyclopentadienyl)rutheniumhexafluorophosphat,<sup>106</sup> (Ferrocenylmethyl)triphenylphosphoniumiodid,<sup>60</sup> Ferrocenyliodid,<sup>89-91</sup> (Tricarbonyl)-(trispropionitril)chrom,<sup>98</sup> Trityltetrafluorborat,<sup>101</sup> Tritylhexafluorophosphat,<sup>101</sup> Tropyliumtetrafluoroborat,<sup>64</sup> (1,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)triphenylphosphoniumtetrafluoroborat (**17**),<sup>61</sup> 1-Chlormethyl-1,3,5-cycloheptatrien (**22**),<sup>65</sup> Formylruthenocen (**24**),<sup>67</sup> **26**),<sup>68</sup> Formylferrocen (**25**),<sup>67</sup> Formylnonamethylferrocen ( 1-Formyl-1',2',3',4',5'-**27**),<sup>69</sup> 2,5-Dibromthiophen ( **40**)<sup>82</sup> pentamethylferrocen ( Chlormethylund triphenylphosphonium-chlorid (52)<sup>94-96</sup> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Für die Charakterisierung wurden folgende Geräte benutzt: NMR: Varian Gemini 200BB, Brucker AM 360; IR: Perkin Elmer FT 352; UV-vis: Perkin-Elemer Modell 554, CHN-Analyse: Heraeus Elementaranalysator CHN-O-Rapid; FAB-MS: 70-250S VG Analytical (Manchester); EI-MS: Varian MAT 311A; Cyclovoltammetrie: Amel 5000; Lösungsmittel: Dichlormethan oder Nitromethan; Referenzelektrode: Ag/Ag<sup>+</sup>; Hilfselektrode: Platin-Elektrode; Leitsalz: 0.4 M TBAP; Referenz: FeCp 20/+1; Hyper-Rayleigh-Streuung-Messung: Nd:YAG Laser (Coherent Infinity 40 - 100; 1064 nm; Pulsdauer = 3.5 ns; 20 Hz) Impulsenergie: 100 mJ; Referenzsubstanz: p-Nitroanilin in Dichlormethan ( $\beta$  = 21.6 ×  $10^{-30}$  esu) und Nitromethan ( $\beta$  = 34.6 × 10<sup>-30</sup> esu); **Röntgenstrukturanalyse**: Hilger & Watts (Mo-K<sub>a</sub>-Strahlung, 173 K); Syntex (Mo-K<sub>a</sub>-Strahlung, 293 K); CAD4 Enraf Nonius (Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung, 173 K).

### 5.2 Synthese von (1,3,5-Cycloheptatrienylmethyl) phosphonsäurediethylester (23)

10.00 g (71 mmol) 1-Chlormethyl-1,3,5-cycloheptatrien (**22**) in 13.4 ml (78 mmol) Triethylphosphit werden bei 166°C 8 h erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird dann bei  $2 \times 10^{-2}$  mbar destilliert. Man erhält dabei das nicht umgesetzte **22** bei 30°C und das Produkt **23** als hell gelbes Öl bei 80°C.

Ausbeute: 13.07 g (54 mmol) = 76% bezogen auf eingesetztes 22
<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 1.36 (t, 6H, CH<sub>2</sub>*CH*<sub>3</sub>), 2.48 (d, 2H, H-7, H-7'), 2.81 (d, 2H, J<sub>P,H</sub> = 23.2 Hz, C  $H_2$ P), 4.07 (m, 4H,  $CH_2$ CH<sub>3</sub>), 5.33 - 5.49 (m, 1H, CH von 7-Ring), 6.05 - 6.18 (m, 2H, CH von 7-Ring), 6.42 - 6.62 (m, 2H, CH von 7-Ring) **EI-MS** m/z (%): 242 (12%) [M<sup>+</sup>], 213 (19%) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 185 (10%) [M<sup>+</sup> - 2 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)], 105 (40%) [C<sub>8</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>], 104 (100%) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 91 (23%) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]

### 5.3 Synthese von 1-Formyl-1',2',3'.4',5'-nonamethylferrocen (26)

2.00 g (6.13 mmol) Decamethylferrocen und 11.00 g (42.92 mmol) Bariummanganat(VI) werden in ein Lösungsmittelgemisch aus 100 ml Benzol und 100 ml Diethylether 5 h bei 50°C erwärmt. Die Lösung wird dann durch Filtration vom Feststoff abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakkum entfernt. Das Produkt wird anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60; Eluent: Toluol-Diethylether 10:1). Ausbeute: 0.51 g (1.5 mmol) = 25% (0.85 g (2.6 mmol) = 43% Decamethylferrocen wurde zurückgewonnen) <sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 1.65 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 1.77 (s, 6H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CHO), 1.98 77 (s, 6H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CHO), 9.96 (s, 1H, CHO) **IR** (KBr):  $v_{CO}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1664

### 5.4 Synthese von 3-Ferrocenylpropenal (28)

13.9 g (54 mmol) Bariummanganat(VI) werden zu 2.01 g (8.3 mmol) Ferrocenylpropenol **35** in 50 ml Dichlormethan gegeben. Nach 30 min wird die Lösung filtriert, das Filtrat i Vakuum eingeengt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Alox, neutral, 5% H<sub>2</sub>O; Eluent: Hexan-Diethylether 5: 1; Säulenmaße: 20 cm  $\times \emptyset$  2.5 cm).

Aubeute: 1.63 (6.8 mmol) = 82%

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ[ppm] = 4.17 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.53 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.34 (dd, 1H, β-H, J<sub>αβ</sub> = 7.6 Hz, J<sub>βγ</sub> = 15.4 Hz), 7.42 (d, 1H, γ-H, J<sub>βγ</sub> = 15.4 Hz), 9.56 (d, 1H, α-H, J<sub>αβ</sub> = 7.6 Hz)



### 5.5 Synthese von 5-Ferrocenyl-2,4-pentadienal (29)

Zu einer Suspension aus 0.135 g (3.56 mmol) Lithiumaluminiumhydrid und 0.158 g (1.18 mmol) Aluminiumchlorid in 3 ml Diethylether wird bei -10°C 1.00 g (3.22 mmol) 5-Ferrocenyl-2,4-pentadiensäureethylester (**34**) in 4 ml Diethylether über 30 min zugetropft. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch mit Wasser hydrolysiert und mit verdünnter Schwefelsäure und Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert, und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Rückstand erhält man 5-Ferrocenyl-2,4-pentadien-1-ol (**36**; Ausbeute: 0.78 g, 2.91 mmol, 90%).

Zur weiteren Umsetzung zum Aldehyd **29** wird der obige Rückstand zu einer Suspension von 6.1 g (23.80 mmol) Bariummanganat(VI) in 20 ml Dichlormethan gegeben und 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeengt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Alox, neutral, 5% H  $_2$ O; Eluent: Hexan-Diethylether 5:3; (R<sub>f(Produkt)</sub> = 0.29).

Ausbeute: 0.63g (2.37 mmol) = 81%

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ[ppm] = 3.89 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.08 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.13 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.00 - 6.65 (m, 4H, H-Ethylen), 9.54 (d, 1H, CHO, J = 7.8 Hz)

### 5.6 Synthese von 3-Ferrocenylpropensäureethylester (33)

2.78 g (12 mmol) Diethylphosphonoessigsäureethylester **(37)** werden in 100 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 0°C 7.8 ml (12 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Man rührt 1 h und läßt dabei auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch wieder auf 0°C gekühlt und eine Lösung von 2.88 (14 mmol) Formylferrocen **(25)** in 40 ml Toluol langsa zugetropft. Es wird dann auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Man hydrolysiert mit Wasser und extrahiert mit Diethylether. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Extrakt wird säulenchromatographisch gereinigt (Alox, neutral, 5% H  $_2$ O; Eluent: Hexan-Diethylether 10: 1, Säulenmaße: 20 cm × Ø 2 cm).

### Ausbeute: 3.15 g = 90%

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 1.05 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, J = 7.1 Hz), 3.84 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 3.90 - 4.10 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.10 - 4.20 (m, 4H, CH<sub>2</sub>,  $C_5H_4$ ), 6.24 (d, 1H,  $C_5H_4CH$ , J = 15.8 Hz), 7.81 (d, 1H, C*H*-CO<sub>2</sub>Et, J = 15.8 Hz)

# 5.7 Synthese von 5-Ferrocenyl-2,4-pentadiensäureethylester (34)

Zu einer Lösung von 0.84 ml Diethylphosphonoessigsäureethylester **(37)** in 50 ml Toluol werden bei 0°C 2.64 ml (4.22 mmol) n-Butyllithium (15% Lösung in Hexan) zugetropft. Nach 1 h läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Abkühlen auf 0°C wird eine Lösung von 1.01 g (4.22 mmol) 3-Ferroceynlpropenal **(28)** in 20 ml Toluol langsam zugetropft und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch mit Wasser hydrolysiert und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt. Der Extrakt wird dann säulenchromatographisch gereinigt (Alox, neutral, 5% H  $_2$ O; Eluent: Hexan-Diethylether 5:1; R<sub>f(Produkt)</sub> = 0.48).

Ausbeute: 1.10g (3.55 mmol) = 89%

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ[ppm] = 1.06 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, J = 7.2 Hz), 3.88 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4,00 - 4.15 (m, 6H, C*H*<sub>2</sub> und C<sub>5</sub>*H*<sub>4</sub>), 5.99 (d, 1H, H-δ, J = 15.2 Hz), 6.32 (m, 2H, H-γ, H-β), 7.55 - 7.62 (m, 1H, H- $\alpha$ )



# 5.8 Synthese von 3-Ferrocenyl-2-propen-1-ol (35)

Zu einer Suspension von 0.40 g (11 mmol) Lithiumaluminiumhydrid und 0.40 g (3 mmol) Aluminiumchlorid in 10 ml Diethylether wird bei -10°C eine Lösung von 2.56 g (9 mmol) 5-Ferrocenyl-2,4-pentadiensäureethylester (**34**) in 8 ml Diethlyether über 30 min zugetropft. Anschließend wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch danach mit Wasser bei 0°C hydrolysiert und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das Produkt erhält man nach Ausschütteln des obigen Gemisches mit Diethylether, anschließendem Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum.

Ausbeute: 2.01 g = 99%

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ[ppm] = 3.90 (m, 2H, C $H_2$ OH), 3.98 (s, 5H, C<sub>5</sub> $H_5$ ), 4.04 (dd, 2H, C<sub>5</sub> $H_4$ ), 4.19 (dd, 2H, C<sub>5</sub> $H_4$ ), 5.82 (dt, 1H, C<sub>5</sub> $H_4$ -CH=CH), 6.21 (d, 1H, C<sub>5</sub> $H_4$ -CH=CH)

### 5.9 Synthese von 2-Brom-5-(2',4',6'-cycloheptatrienyl)thiophen (41)

31.25 ml (50 mmol) n-Butyllithium in *n*-Hexan (1.6 molare Lösung) werden zu 12.10 g (50 mmol) 2,5-Dibromthiophen (**40**) in 200 ml THF bei -78°C über 15 min zugetropft und für weitere 45 min bei -78°C gerührt. Danach werden 8.90 g (50 mmol) Tropylium-tetrafluorborat als Feststoff langsam zugegeben, das Gemisch auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die rote Lösung wird dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt **41** durch Vakuumdestillation bei 86°C ( $6 \times 10^{-3}$  mbar) isoliert.

Ausbeute: 4.90 g (19 mmol) = 77%



**T** I

<sup>1</sup>**H-NMR (**400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 2.99 (1H, H-1), 5.44 (2H, H-2, H-7), 6.27 (2H, H-3, H-6), 6.73 (2H, H-4, H-5), 6.76 (1H, H-Thiophen), 6.93 (1H, H-Thiophen)

### 5.10 Synthese von 5-(2",4",6"-Cycloheptatrienyl)-2,2'-bithiophen (45)

1.71 g (1 ml, 10.5 mmol) 2-Bromthiophen und 0.37g (15 mmol) Magnesium werden in 7 ml Diethylether vorgelegt und durch leichtes Erwärmen zur Reaktion gebracht. Diese Lösung wird dann mit Hilfe einer Spritze zu 2.12 g (8.4 mmol) 2-Brom-5-(2',4',6'cycloheptatrienyl)thiophen (**41**) und 15 mg Ni(II)Cl<sub>2</sub>(dppe) in 5 ml Diethylether gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, mit Wasser versetzt, und die wässrige Phase zwei Mal mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt schließlich durch eine Chromatographie des Rückstandes an Alox (neutral, 5% H<sub>2</sub>O) mit Hexan isoliert. (R<sub>f(Produkt)</sub> = 0.48)

Ausbeute: 1.43 g = 66% Isomerengemisch: **45a** (90%), **45b** (6%), **45c** (4%)



<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl <sub>3</sub>) δ[ppm] = 2.37 (t, 2H, H-5" von **45b**), 2.79 (d, 2H, H-7" von **45c**), 3.00 (t, 1H, H-1" von **45a**), 5.46 - 5.53 (m, 2H, H-2" von **45a**, H-7" von **45a**), 6.22 - 6.30 (m, 2H, H-3" von **45a**, H-6" von **45a**), 6.72 - 6.75 (m, 2H, H-4" von **45a**, H-5" von **45a**), 6.89 (m, 1H, H-5' von C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S), 6.96 - 7.18 (m, 4H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S)

### 5.11 Synthese von 2'-Thienyl-2,4,6-cycloheptatrien (49a)

Zu einer Lösung von 2.61 g (2,5 ml, 31 mmol) Thiophen in 50 ml Diethylether werden bei -78°C 19.4 ml einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und danach 1 h rühren. 5.48 g (31 mmol) Tropyliumtetrafluoroborat werden als Feststoff vorsichtig bei Raumtemperatur zugegeben und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Alox, neutral, 5% H  $_2$ O; Eluent: Diethylether).

Ausbeute: 4.81 g = 89%

<sup>1</sup>**H-NMR (**360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 3.01 (dd,1H, H-1), 5.51 (m, 2H, H-2, H-7), 6.25 (m, 2H, t = H-3, H-6), 6.74 (m, 2H, H-4, H-5), 7.00 (m, 2H, H-3', H-4'), 7.20 (m, 1H, H-5')



### 5.12 Isomerisierung von 2'-Thienyl-2,4,6-cycloheptatrien (49a)

Das Produkt wird in wenig *p*-Xylol aufgenommen und 8 h, 12 h, 24 h, und 48 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum entfernt und den Rückstand chromatographiert (Alox, neutral, 5% H<sub>2</sub>O; Eluent: Diethylether). Ausbeute: quantitativ Nach 8 h: **49a** alle in **49b** und **49c** umgewandelt (25:75) Nach 12 h: 50% **49b**: 50% **49c** Nach 24 h: 64% **49b**: 36% **49c** Nach 48 h, 71% **49b**: 29% **49c** 

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ [ppm] = 2.40 (t, 2H, H-5 von **49c**), 2.82 (d, 2H, H-7 von **49b**), 5.44 - 5.65 (m, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 6.25 - 6.33 (m, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 6.51(d, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 6.60 - 6.67 (m, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 6.78 - 7.04 (m, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 7.13 - 7.24 (m, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S)

#### 5.13 Synthese von 2-Cycloheptatrieny-5-formylthiophen (50)

Zu 2.6 g (15 mmol) 2-Thienylcycloheptatrien **(49)** in 10 ml Diethylether werden 9.3 ml einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Danach tropft man langsam 1.15 ml (15 mmol) Dimethylformamid zum Reaktionsgemisch zu und rührt für 1 h. Das Reaktionsgemisch wird zur Trockene eingeengt und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wird anschließend eingeengt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Alox, neutral, 5% H<sub>2</sub>O; Eluent: Dichlormethan).

Ausbeute: 1.5 g = 50%



<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl <sub>3</sub>) δ[ppm] = 2.40 (t, 2H, CH<sub>2</sub> von **50c**, 72%), 2.81 (d, CH<sub>2</sub> von **50b**, 28%), 5.55 - 5.66 (m, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 6.28 - 6.36 (m, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 6.47 (d, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 6.68 - 6.78 (m, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 7.65 - 7.69 (m, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S), 9.84 (s, 1H, CHO von Isomer C), 9.86 (s, 1H, CHO von Isomer B)

### 5.14 Synthese von (*E*/*Z*)-1-Chloro-2-(nonamethylferrocenyl)ethen (53)

Zu einer Suspension aus 1.74 g (5 mmol) (Chormethyl)triphenylphosphoniumchlorid **52** in 4 ml THF werden bei 0°C 0.6 g (5 mmol) festes Kaliu *tert.*-Butoxid gegeben. Nach 15 min wird dann eine Lösung von 1.13 g (3.3 mmol) (Formyl)nonamethylferrocen (**26**) in 4

ml THF zum Reaktionsgemisch zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für 15 h. Nachdem man die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuu entfernt hat, wird das Produkt durch eine Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 60; Eluent: Toluol; Säulenmaße: 5 cm × Ø 3.5 cm;  $R_{f(Produkte)} = 0.95$ ,  $R_{f(Edukt)} = 0.18$ ). Ausbeute: 8.82 g = 66%

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 1.67 - 1.81 (s, 27H, Me), 6.09 (d, 1H, CH=C*H*Cl, J = 13.7 Hz), 6.24 (d, 1H, CH=C*H*Cl, J = 7.5 Hz), 6.44 (d, 1H, C*H*=CHCl, J = 7.5 Hz), 6.48 (d, 1H, C=CHCl, J = 13.7 Hz) **EI-MS** m/z (%): 372 (100%) [M<sup>+</sup>], 337 (9%) [M<sup>+</sup> - Cl]

### 5.15 Synthese von (Ethinyl)nonamethylferrocen (54)

1.37 g (4 mmol) (*E/Z*)-1-Choro-2-(nonamethylferrocenyl)ethen (**53**) werden in 20 ml Diethylether gelöst und auf -10°C gekühlt. Es werden dann 5 ml (8 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft und langsam auf Raumtermperatur erwärmt. Nachdem man das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt hat, wird es mit Wasser hydrolysiert und anschließend mit Hexan extrahiert. Die organische Phase wird dann über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel eingeengt. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Eluent: Hexan).

Ausbeute: 1.173 g = 86%

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 1.71(s, 21H, CH<sub>3</sub>), 1.81(s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.93 (s, 1H, C=CH)

**EI-MS** m/z (%): 336 (100%) [M<sup>+</sup>], 323 (1%) [M<sup>+</sup>-CH], 321 (9%) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 306 (5%) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>] -CH], 188 (5%) [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CFe<sup>+</sup>], 319 (6%) [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)Fe<sup>+</sup>]

**IR** (KBr):  $v_{C=C}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2101

Elementaranalys	<b>se</b> C(ber.): 75.00	C(gef.): 74.44
	H(ber.): 8.39	H(gef.): 8.24

### 5.16 Synthese von Ruthenocen

Das für die Synthese von Ruthenocen benötigt Zink wird kurz vor der eigentlichen Synthese aktiviert: Zu einer Suspension von 7.35 g (0.112 mol) Zinkpulver in 8 ml Tetrahydrofuran werden 0.8 ml (9 mmol) 1,2-Dibromethan zugetropft und 1 min bei 65°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 0.4 ml (5 mmol) Chlortrimethylsilan

zugegeben und das Reaktiongemsich weitere 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum entfernt. Das auf diese Weise aktivierte Zink wird mit 7 g (106 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien in 30 ml Ethanol aufgenommen und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 2.56 g (11 mmol) RuCl <sub>3</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> in 80 ml Ethanol tropfenweise über 2 h versetzt. Die Lösung wird filtriert, der Rückstand mit Toluol und Diethylether gewaschen, und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird dann säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Eluent: Toluol).

Ausbeute: 50%

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)  $\delta$ [ppm] = 4.56 (s)

# 5.17 Synthese von ThioH

2.23 g (12 mmol) Ferrocen und 0.60 g (5 mmol) Kalium-tert.-Butylat werden in 100 ml THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 15 ml (24 mmol) tert.-Butyllithium in Pentan (1.6 M) über 20 min zugetropft und das Gemisch 1 h bei -78°C gerührt. Danach werden 3.37 g (12 mmol) ZnCl <sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> in 20 ml THF mit einer Spritze zugegeben. Man beobachtet, daß sich die orange gefärbte Suspension sofort in eine braune Lösung umwandelt. Nach 20 min Rühren bei -78°C wird die Lösung dann über 40 min langsam auf RT erwärmt. Diese Lösung wird dann über einer Kanüle zu 2.53 g (10 mmol) 2-Brom-5-(2',4',6'-cycloheptatrien-1-yl)thiophen (**41**) und 0.17 g (0.1 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 40 ml THF zugegeben und 15 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 2 ml H<sub>2</sub>O hydrolysiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 200 ml Diethylether und 100 ml Wasser aufgenommen, die organische Phase mit 2 imes100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird an Alox (neutral, 5% Wasser) mit Hexan und anschließend mit Diethylether chromatographiert. Man erhält dabei ein öliges Produktgemisch (2.1 g), das 80% aus erwünschtem Produkt (R f(Produkt) = 0.19 in Hexan/ Alox) und 20% aus Ferrocen ( $R_{f(Ferrocen)} = 0.57$  in Hexan/Alox) besteht. Ausbeute: 52%

Isomerengemisch: **43a** (73%): **43b** (12%): **43c** (14%)



<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 2.38 (t, 2H, H-5 von **43b**, 12%), 2.80 (d, 2H, H-7 von **43c**, 14%), 2.94 (t, 1H, H-1 von **43a**, 73%), 4.10 (s, 5H, C<sub>5</sub>*H*<sub>5</sub>), 4.26 (m, 2H, C<sub>5</sub>*H*<sub>4</sub>), 4.54 (m, 2H, C<sub>5</sub>*H*<sub>4</sub>), 5.53 (m, 2H, H-2, H-7 von **43a**), 6.27 (m, 2H, H-3, H-6 von **43a**), 6.74 (m, 2H, H-4, H-5 von **43a**), 6.80 (d, 1H, H-Thiophen von **43a**), 6.87 (d, 1H, H-Thiophen von **43a**)

#### 5.18 Isomerisierung von ThioH

2.2 g von 2-Cycloheptatrienyl-5-ferrocenylthiophen (**43a**) in 25 ml Toluol werden unter Stickstoffatomosphäre 24 h bzw. 33 h unter Rückfluß erwärmt. Das Lösungsmittel wird dann anschließiend im Vakuum entfernt.

Ausbeute: quantitativ

Isomerengemisch (nach 24h): **43a** (15%): **43b** (72%): **43c** (13%)

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ [ppm] = 2.39 (t, 2H, J = 6.8 Hz, H-1 von **43b**), 2.81 (d, 2H, J = 6.8 Hz, H-1 von **43c**), 2.94 (t, 1H, H-1 von **43a**), 4.12 (s, 5H, C<sub>5</sub>*H*<sub>5</sub>), 4.30 (m, 2H, C<sub>5</sub>*H*<sub>4</sub>), 4.58 (m, 2H, C<sub>5</sub>*H*<sub>4</sub>), 5.44 - 5.63 (m, 2H, CH von 7-Ring), 6.26 (m, 1H, CH von 7-Ring), 6.48 (d, 1H, J = 9.52, CH von 7-Ring), 6.58 - 7.23 (m, 3H, 2H von Thiophen, CH von 7-Ring) Ring)

Isomerengemisch (nach 24h): 43a (4%): 43b (68%): 43c (28%)

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ[ppm] = 2.19 (t, 2H, CH<sub>2</sub> von **43b**), 2.78 (d, 2H, CH<sub>2</sub> von **43c**), 3.10 (t, 1H, H-1 von **43a**), 3.95 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> von **43c**), 3.98 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> von **43b**), 4.04 -4.07 (t, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> von **43b** und **43c**), 4.46 (t, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> von **43c**), 4.49 (t, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> von **43b**), 5.29, 5.30, 5.53, 6.04 - 6.20, 6.14, 6.41 - 6.57, 6.63 - 6.69, 6.76 (1H, Thiophen von **43c**), 6.80 (1H, Thiophen von **43b**), 6.85 (1H, Thiophen von **43c**), 6.88 (1H, Thiophen von **43b**), 7.05, 7.08

**EI-MS** m/z (%): 358 (100%) [M<sup>+</sup>], 293 (3%) [M<sup>+</sup> -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>], 202 (25%) [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>], 121 (21%) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe<sup>+</sup>],

Elementaranalyse C(ber.): 70.40 C(gef.): 71.10

### 5.19 Synthese von *BithioH*

1.425 g (5.6 mmol) 5-(2",4",6"-Cycloheptatrienyl)-2,2'-bithiophen (45) werden in 50 ml THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird 3.5 ml (5.6 mmol) einer 1.6 zugetropft und anschließend auf molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan Raumtemperatur erwärmt. Nach 40 min Rühren wird die Lösung wieder auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung gibt man mit einer Spritze 1.56 g (5.6 mmol) ZnCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> in 10 ml THF. Die Kühlung wird entfernt und die Lösung 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird dann über eine Kanüle zu einer Lösung von 1.734 g (5.6 mmol) lodferrocen und 60 mg (0.05 mmol) Pd(PPh <sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 20 ml THF zugetropft. Nach 15 min bildet sich ein Niederschlag. Die Lösung nimmt nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur eine intensiv rötliche Farbe an. Man hydrolysiert mit 1 ml Wasser und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird mit Diethylether aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Man trocknet dann die etherische Phase mit MgSO 4 und engt die etherische Phase zur Trockene im Vakuum ein. Mit Hilfe der Säulenchromatographie (Alox, neutral, 5% H<sub>2</sub>O) wird das Produkt isoliert. Als Laufmittel benutzt man Hexan  $(R_{f(Produkt)} = 0.31$  in Hexan) und wechselt auf Hexan-Diethylether-Gemisch (8:2) um das Produkt zu eluieren.

Ausbeute: 55%

<sup>1</sup>**H-NMR (**360 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ[ppm] = 3.09 (t, 1H, H-1 von 7-Ring), 3.98 (s, 5H, C<sub>5</sub> $H_5$ ), 4.06 (t, 2H, C<sub>5</sub> $H_4$ ), 4.46 (t, 2H, C<sub>5</sub> $H_4$ ), 5.46 (m, 2H, H-2 und H-7 von 7-Ring), 6.06 (m, 2H, H-3 und H-6 von 7-Ring), 6.52 (m, 2H, H-4 und H-5 von 7-Ring), 6.65 (d, 1H, C<sub>4</sub> $H_2$ S, J = 3.7 Hz), 6.75 (d, 1H, C<sub>4</sub> $H_2$ S, J = 3.7 Hz), 6.94 (d, 1H, C<sub>4</sub> $H_2$ S, J = 2.7 Hz), 6.98 (d, 1H, C<sub>4</sub> $H_2$ S, J = 2.7 Hz)

#### 5.20 Isomerisierung von *BithioH*

0.771 g *BithioH* in 8 ml Toluol werden unter Stickstoffatomosphäre 24 h unter Rückfluß erwärmt. Das Lösungsmittel wird dann anschließiend im Vakuum entfernt.
Ausbeute: quantitativ
Bemerkung: Es entsteht nur das Isomer **BithioH** (b) (siehe **Schema 3.10**)

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl <sub>3</sub>) δ[ppm] = 2.16 (t, 2H, H-5), 3.97 (s, 5H, C<sub>5</sub> $H_5$ ), 4.06 (t, 2H, C<sub>5</sub> $H_4$ ), 4.46 (t, 2H, C<sub>5</sub> $H_4$ ), 5.27 (m, 2H, H-4, H-6), 6.10 (dd, 1H, H-3), 6.44 (d, 1H, H-7), 6.74 (d,1H, H-Thiophen), 6.85 (d,1H, H-Thiophen), 6.94 (d,1H, H-Thiophen), 6.99 (d, 1H, H-Thiophen), 7.00 (d, 1H, H-2)

**EI-MS** m/z (%): 440 (100%) [M<sup>+</sup>], 121 (21%) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe<sup>+</sup>]

### 5.21 Synthese von *VinylthioH*

Bei Raumtemperatur werden 4.63 ml (7.4 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zu 4.3 g (7.4 mmol) (Ferrocenylmethyl)triphenylphosphoniumiodid in 70 ml THF langsam zugetropft. Nach 1 h Rühren werden dann 1.5 g (7.4 mmol) 2-Cycloheptatrienyl-5-formylthiophen (**50**) in 10 ml THF zu die Lösung zugetropft und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird dann in Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Das Extrakt wird eingeengt und das Produkt über eine Säulenfiltration gereinigt (Alox, neutral, 5% H<sub>2</sub>O; Eluent: Hexan).

Ausbeute: 1.87 g = 66%

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ[ppm] = 2.18 (d, 2H, CH<sub>2</sub> von Isomer C), 2.18 (d, 2H, CH<sub>2</sub> von Isomer C), 2.70 (t, 2H, CH<sub>2</sub> von Isomer B), 2.77 (t, 2H, CH<sub>2</sub> von Isomer B), 3.96 - 3.98 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> von alle vier Isomeren), 4.02 - 4.05 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.07 - 4.09 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.23 - 4.26 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.38 - 4.42 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.14 - 5.37 (CH von C<sub>7</sub>-Ring), 5.98 - 6.20 (CH von C<sub>7</sub>-Ring und Vinyl-H), 6.34 - 6.55 (CH von C<sub>7</sub>-Ring und Vinyl-H), 6.63 - 6.99 (CH von C<sub>7</sub>-Ring und Vinyl-H) Bemerkung: Ein Gemisch aus 4 Verbindungen liegen vor: *Z*-Isomer A, *Z*-Isomer B, *E*-Isomer A, *E*-Isomer B

Elementaranalyse C(ber.): 71.88 C(gef.): 71.94 H(ber.): 5.25 H(gef.): 5.51



### 5.22 Synthese von NonaEthinH

Zu 1.173 g (3.5 mmol) (Ethinyl)nonamethylferrocen (**54**) in 12 ml Hexan werden bei -78°C 2.2 ml (3,5 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei -78°C gerührt und dann langsam auf -30°C erwärmt. Es werden anschließend 0.63 g (3,5 mmol) festes Tropyliumtetrafluoroborat zugegeben und bei -30°C für weitere 2 h gerührt. Man erwärmt dann die Lösung auf Raumtemperatur, filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird mit Hexan extrahiert und der Extrakt bis zur Trockene eingeengt.

Ausbeute: 1.39 g = 93%



<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 1.67 (s, 21H, CH<sub>3</sub>), 1.77 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.66 (t, 1H, H-1), 5.44 (t, 2H, H-2, H-7), 6.20 (m, 2H, H-3, H-6), 6.68 (dd, 2H, H-4, H-5) <sup>13</sup>**C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 8.94 (*C*H<sub>3</sub>), 9.26 (*C*H<sub>3</sub>), 9.89 (*C*H<sub>3</sub>), 32.73 (ipso-*C*H), 65.68, 79.74, 80.52, 82.05, 90.19, 124.39 (C<sub>7</sub>-Ring), 130.95 (C<sub>7</sub>-Ring) **IR** (KBr):  $v_{C=C}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2222 **EI-MS** m/z (%): 426 (100%) [M<sup>+</sup>] **Elementaranalyse** C(ber.): 78.87 C(gef.): 78.81 H(ber.): 8.04 H(gef.): 8.19

5.23 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die *Wittig*-Reaktion mit [(Cycloheptatrienyl)methyl](triphenyl)phosophoniumtetrafluoroborat (17) als Reagenz

Zu einer Lösung vo *Wittig*-Reagenz **17** in Tetrahydrofuran wird bei -78°C eine äquivalente Menge einer Base (1.6 M n-Butlylithium in Hexan bzw. Natriumhydrid-Suspension in THF) langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird dann eine Lösung des Aldehyds in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur bzw. 60°C zu Reaktionsgemisch langsam zugegeben und 24 h gerührt. Danach entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert den Rückstand mit Hexan. Die Hexan-Phase

wird zur Trockne eingeengt und das Produkt über Säulenchromatographie isoliert (Kieselgel 60, neutral, Eluent: Hexan). Das Produkt besteht aus einem Gemisch der *Z*-und *E*-Isomeren.

# 5.23.1 Synthese von (Z/ E)-EnH

Edukte: 1.42 g (2.5 mmol) *Wittig*-Reagenz 17 in 30 ml Tetrahydrofuran, 1.57 ml 1.6 M n-Butyllithium Lösung, 0.54 g (2.5 mmol) Formylferrocen (25) in 4.5 ml Tetrahydrofuran.
Reaktionsbedingung: Aldehyd bei Raumtemperatur zugetropft.
Ausbeute: 0.50 g (1.65 mmol) = 66%
Bemerkung: Erhalten werden die *E*- und *Z*-Isomeren im Verhältnis 50: 50.

**Edukte**: 1.05 g (2.3 mmol) *Wittig*-Reagenz **17** in 30 ml Tetrahydrofuran, 0.07 g (3 mmol) Natriumhydrid in 1.5 ml Tetrahydrofuran, 0.49g (2.3 mmol) Formylferrocen (**25**) in 4 ml Tetrahydrofuran.

Reaktionsbedingung: Aldehyd bei Raumtemperatur zugetropft.

Ausbeute: 0.495 g (1.63 mmol) = 71%

Bemerkung: Erhalten werden die E- und Z-Isomeren im Verhältnis 62: 38.

**Edukte**: 2.07 g (4.6 mmol) *Wittig*-Reagenz **17** in 60 ml Tetrahydrofuran, 0.07 g (3 mmol) Natriumhydrid in 1.5 ml Tetrahydrofuran, 1.00 g (4.6 mmol) Formylferrocen (**25**) in 8 ml Tetrahydrofuran.

Reaktionsbedingung: Aldehyd bei 60°C zugetropft.

Ausbeute: 1.15 g (3.81 mmol) = 83%

Bemerkung: Erhalten werden die E- und Z-Isomeren im Verhältnis 79: 21.

# EnH

<sup>1</sup>**H-NMR (**360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 2.34 (t, 2H, H-5), 4.13 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.25 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.40 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.50 (dt, 1H, H-4, J<sub>4,5</sub> = 6.70 Hz, J<sub>3,4</sub> = 9.4 Hz), 5.55 (dt, 1H, H-6, J<sub>6,7</sub> = 9.97 Hz, J<sub>5,6</sub> = 96.98 Hz), 6.22 (dd, 1H, H-3, J<sub>3,4</sub> = 9.54 Hz, J<sub>2,3</sub> = 6.00 Hz), 6.43 (d, 1H, H-7, J<sub>6,7</sub> = 9.86 Hz), 6.50 (d, d, 2H, H-2, H-β, J<sub>2,3</sub> = 6.40 Hz), 6.54 (d, 1H, H-α, J<sub>α,β</sub> = 7.88 Hz)

<sup>13</sup>**C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 27.97 (C-5), 29.70, 66.76 ( $C_5H_4$ ), 66.16 ( $C_5H_5$ ), 68.91( $C_5H_5$ ), 83.58, 122.21 (C<sub>7</sub>-Ring), 124.42 (C<sub>7</sub>-Ring), 127.14 (C<sub>7</sub>-Ring), 129.34 (C<sub>7</sub>-Ring), 129.65 (C-β), 140.90 (C-α) **EI-MS** m/z (%): 302 (100%) [M<sup>+</sup>], 237 (43%) [M<sup>+</sup>- C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>], 180 (18%) [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 121 (36%) [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Fe<sup>+</sup>], 115 (11%) [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 91 (5%) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 65 (2%) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>] **Elementaranalyse** C(ber.): 75.52 C(gef.): 75.26 H(ber.): 6.00 H(gef.): 5.93

### Z-EnH

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 2.35 (m, 2H, H-5), 4.09 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.17 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.32 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.23 - 5.49 (m, 2H, H-4, H-6), 6.10 - 6.24 (m,4H, H- $\alpha$ , H- $\beta$ ), 6.62-6.65 (m, 1H)



### 5.23.2 Synthese von Z/ E-PentaEnH

**Edukte**: 1.220 g (2.6 mmol) *Wittig*-Reagenz **17** in 30 ml Tetrahydrofuran, 1.55 ml (2.5 mmol) 1.6 M n-Butyllithium Lösung, 0.539 g (1.9 mmol) 1-Formyl-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen (**27**) in 4 ml Tetrahydrofuran.

Reaktionsbedingung: Aldehyd bei Raumtemperatur zugetropft.

**Ausbeute**: 0.438 g (1.2 mmol) = 61%

5.24 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die *Wittig-Horner-Emmons*-Reaktion mit (1,3,5-Cycloheptatrienyl)-phosphonsäurediethylester als Reagenz

5.24.1 Wittig-Horner-Emmons-Reaktion: Variante A

Bei -78°C wird eine 1.6 molare n-Buthyllithium-Lösung in Hexan zu *Wittig-Horner-Emmons*-Reagenz **23** in Tetrahydrofuran bzw. Toluol zugetropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch erneut auf -78°C abgekühlt und die Aldehydlösung zugetropft. Darauf läßt man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und weiterrühren. Nach beendeter Reaktion, die mit Hilfe der Dünnschichtschromatographie festgestellt wird, wird das Lösungsmittel i Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Das Extrakt wird im Vakuu zur Trockne eingeengt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt.

### 5.24.1.1 Synthese von DienH

**Edukte**: 0.73 g (30 mmol) *Wittig-Horner-Emmons*-Reagenz **23** in 30 ml Toluol, 2.0 ml 1.6 M n-Butyllithium Lösung, 0.546 g (23 mmol) 3-Ferrocenylpropenal **28** in wenig Toluol. **Säulenchromatographie:** Alox (neutral, 5% H<sub>2</sub>O), Eluent: Hexan-Diethylether 5:1

Ausbeute: 0.137 g (0.4 mmol) = 18%

<sup>1</sup>**H-NMR (**360 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ[ppm] = 2.70 (d, 2H, H-7, J = 7.2 Hz), 4.00 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.11 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.28 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.34 (m, 1H, H-6), 6.14 - 6.19 (m, 2H, CH von Vinyl-H), 6.28 (m, 1H, CH von Vinyl-H), 6.43 - 6.65 (m, 5H, CH von Vinyl-H) **EI-MS** m/z (%): 328 (100%) [M<sup>+</sup>], 263 (10%) [M<sup>+</sup> -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>], 237 (18%) [M<sup>+</sup> -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>], 199 (18%)

 $[C_{10}H_9FeC_1H_2^{\dagger}]$ , 186 (79%)  $[C_{10}H_{10}Fe^{\dagger}]$ , 121 (80%)  $[C_5H_5Fe^{\dagger}]$ ,

Elementaranalyse C(ber.): 76.84 C(gef.): 75.45

H(ber.): 6.14 H(gef.): 6.27

# 5.24.1.2 Synthese von *TrienH*

**Edukte**: 0.217 g (0.82 mmol) 5-Ferrocenyl-2,4-pentadien-1-al **29** in 10 ml Tetrahydrofuran, 0.296 g (1.2 mmol) *Wittig-Horner-Emmons*-Reagenz **23** in 1 ml Tetrahydrofuran, 0.75 ml 1.6 M n-Butyllithium Lösung.

Säulenchromatographie: Alox (neutral, 5% H<sub>2</sub>O), Eluent: Hexan-Diethylether 1:1

Ausbeute: 158 mg (0.45 mmol) = 54 %

<sup>1</sup>**H-NMR (**360 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ[ppm] = 2.65 (d, 2H, H-7, J = 7.0 Hz), 4.00 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.11 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.29 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.31 (m, 1H, H-6), 6.13 - 6.18 (m, 2H, Vinyl-H), 6.29 - 6.37 (m, 4H, Vinyl-H), 6.41 - 6.66 (m, 4H, Vinyl-H)

**EI-MS** m/z (%): 354 (100%) [M<sup>+</sup>], 263 (15%) [M<sup>+</sup> -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>], 289 (10%) [M<sup>+</sup> -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>], 250 (10%) [C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>Fe<sup>+</sup>], 225 (25%) [C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>Fe<sup>+</sup>], 199 (27%) [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>Fe<sup>+</sup>], 186 (67%) [C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe<sup>+</sup>], 121 (65%) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe<sup>+</sup>]

Elementaranalyse C(ber.): 77.98 C(gef.): 77.04 H(ber.): 6.26 H(gef.): 6.34

### 5.24.1.3 Synthese von RuEnH

**Edukte**: 0.530 g (2 mmol) Formylruthenocen **24** in 20 ml Tetrahydrofuran, 0.568 g (2.3 mmol) *Wittig-Horner-Emmons*-Reagenz **23** in 1 ml Tetrahydrofuran, 1.6 ml (2.6 mmol) 1.6 M n-Butyllithium Lösung.

Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (5% H<sub>2</sub>O), Eluent: Hexan-Diethylether 1:1

Ausbeute: 514 mg (1.5 mmol) = 75 %

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 2.32 (t, 2H, H-5 von Isomer A, 30%), 2.60 (d, 2H, H-7 von Isomer B, 70%), 4.52 (s, 5H, C  $_5$ H<sub>5</sub>), 4.58 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.79 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.36 - 5.54 (m, CH von 7-Ring), 6.12 - 6.56 (m, CH von 7-Ring, Vinyl-H)

**EI-MS** m/z (%): 260 (67%) [M<sup>+</sup> - C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>], 232 (100%) [C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Ru<sup>+</sup>], 167 (56%) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ru<sup>+</sup>]

Elementaranalyse C(ber.): 65.69 C(gef.): 65.52

H(ber.): 5.22 H(gef.): 5.55



# 5.24.2 Wittig-Horner-Emmons-Reaktion: Variante B

Ein Gemsich aus Natriumhydrid, *Wittig-Horner-Emmons*-Reagenz und Aldehyd in Dimethoxyethan wird langsam auf 85°C erwärmt und bei der erhöhten Temperatur längerer Zeit gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Das Produkt wird dann säulenchromatographisch gereinigt.

### 5.24.2.1 Synthese von DienH

Edukte: 1.06 g (4.42 mmol) 3-Ferrocenylpropenal **28** in 20 ml Dimethoxyethan, 1.07 g (4.42 mmol) *Wittig-Horner-Emmons*-Reagenz **23**, 0.1 g (4.42 mmol) Natriumhydrid. Reaktionszeit: 24 h bei 85°C Säulenchromatographie: Alox (neutral,5% H  $_2$ O), Eluent: Hexan-Diethylether 5:1, R<sub>f(Produkt)</sub> = 0.89 Ausbeute: 0.941 g (2.87 mmol) = 65 % 5.24.2.2 Synthese von *TrienH* Edukte: 0.802 g (3 mmol) 5-Ferrocenyl-2,4-pentadien-1-al **29** in 10 ml Dimethoxyethan, 0.73 g (3 mmol) *Wittig-Horner-Emmons*-Reagenz **23**, 0.073 g (3 mmol) Natriumhydrid. Reaktionszeit: 45 h bei 85°C Säulenchromatographie: Alox (neutral,5% H $_2$ O), Eluent: Toluol, Ausbeute: 0.664 g (1.9 mmol) = 62 %

# 5.24.2.3 Synthese von NonaEnH

Edukte: 0.581(1.7 mmol) (Formyl)nonamethylferrocen 26 in 10 ml Dimethoxyethan, 0.414 g (1.7 mmol) Wittig-Horner-Emmons-Reagenz 23, 0.041 g (1.7 mmol) Natriumhydrid. Reaktionszeit: 24 h bei 85°C Säulenchromatographie: Alox (neutral,5% H<sub>2</sub>O), Eluent: Toluol, R<sub>f(Produkt)</sub> = 0.91 **Ausbeute**: 0.454 g (1.05 mmol) = 63 % <sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm] = 1.61 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 1.66 (s, 6H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 1.84 (s, 6H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 2.90 (d, 2H, H-7, J = 7 Hz), 5.46 (dd, 1H, H-6), 6.19 - 6.26 (m, 2H, CH von 7-Ring), 6.46 - 6.77 (m, 2H, CH von 7-Ring), 6.66 (d, 1H, H- $\beta$ , J = 16 Hz), 6.78 (d, 1H, H- $\alpha$ , J = 16 Hz)  ${}^{13}$ C-NMR (50 MHz, CD <sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ [ppm] = 9.56, 10.88, 28.03, 77.45, 79.43, 79.87, 82.15, 121.92, 123.35, 127.40, 127.93, 129.17, 129.33, 131.58, 133.68 **EI-MS** m/z (%): 428 (100%) [M<sup>+</sup>] Elementaranalyse C(ber.): 78.50 C(gef.): 78.46 H(gef.): 8.56 H(ber.): 8.47



# 5.25 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung mit Tricarbonyltris(propionitril)chrom

Das im Überschuß eingesetzte Tricarbonyl(trispropionitril)chrom wird als Feststoff vorsichtig zu einer Lösung des Cycloheptatrien-Derivates in THF gegeben und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rückstand mit Hexan bzw. Diethylether extrahiert. Das Produkt wird durch Umkristallisation in Hexan-Diethylether gereinigt.

# 5.25.1 Synthese von EnCrH

**Edukte**: 0.454 g (1.5 mmol) *EnH* in 35 ml Tetrahydrofuran, 0.79 g (2.6 mmol) Tricarbonyl(trispropionitril)chrom.

Ausbeute: 0.63 (1.43 mmol) = 96%

Bemerkung: Zusammensetzung der Mischung: EnCrH / Z-EnCrH 1:2

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 1.89 (m, 1H, *exo*-H-4), 2.95 (m, 1H, *endo*-H-4), 3.37 (m, 1H, H-5), 3.50 (m, 1H, H-3), 4.13 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.32 - 4.54 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.88 (dd, 1H, H-6), 5.14 (d, 1H, H-2), 6.04 (d, 1H, H-7), 6.65 (d, 1H, H-β, J = 15.7 Hz), 6.89 (d, 1H, H-α, J = 15.7 Hz)

<sup>13</sup>**C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 23.95 (C-4), 56.02 (C<sub>7</sub>-Ring), 57.73 (C<sub>7</sub>-Ring), 66.16 ( $C_5$ H<sub>4</sub>), 68.20 ( $C_5$ H<sub>4</sub>), 69.46 ( $C_5$ H<sub>5</sub>), 96.45 (C<sub>7</sub>-Ring), 97.90 (C<sub>7</sub>-Ring), 100.02 (C<sub>7</sub>-Ring), 112.86 (ipso C<sub>7</sub>-Ring), 126.95 (C-β), 129.24 (C-α)

**EI-MS** m/z (%):438 (10%) [M<sup>+</sup>], 354 (26%) [M<sup>+</sup> - 3(CO)], 302 (100%) [M<sup>+</sup> - Cr(CO)<sub>3</sub>], 237 (38%) [FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 180 (22) [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 121 (29%) [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Fe<sup>+</sup>], 115 (8%) [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 91 (5%) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 65 (6%) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>]

**IR(KBr):**  $v_{CO}[cm^{-1}] = 1965,1894, 1860$ 

Elementaranalyse C(ber.): 60.30 C(gef.): 59.85

H(ber.):4.14 H(gef.): 4.16

# 5.25.2 Synthese von Z-EnCrH

**Edukte**: 0.532 g (1.76 mmol) *Z-EnH* in 35 ml Tetrahydrofuran, 0.647 g (2.1 mmol) Tricarbonyl(trispropionitril)chrom.

Ausbeute: 0.236 (0.538 mmol) = 31%

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 1.91 (m, 1H, *exo*-H-4), 2.93 (m, 1H, *endo*-H-4), 3.27 - 3.37 (m, 2H, H-3, H-5), 4.18 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.25 - 4.45 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.88 (dd, 1H, H-6), 4.95 (d, 1H, H-2), 6.10 (d, 1H, H-7), 6.31 (d, 1H, H- $\beta$ , J = 11.5 Hz), 6.49 (d, 1H, H- $\alpha$ , J = 11.5 Hz)

# 5.25.3 Synthese von PentaEnCrH

**Edukte**: 0.438 g (1.2 mmol) *PentaEnH* in 35 ml Tetrahydrofuran, 0.512 g (1.6 mmol) Tricarbonyl(trispropionitril)chrom.

Ausbeute: 0.797 (1.00 mmol) = 81%

Bemerkung: Zusammensetzung des Produktes: PentaEnCrH / Z-PentaEnCrH 10 : 18

<sup>1</sup>**H-NMR** (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 1.70 (exo-H von C<sub>7</sub>-Ring), 1.75 (exo-H von C<sub>7</sub>-Ring), 1.86 (Me), 2.49 - 2.51 (endo-H von C<sub>7</sub>-Ring), 2.90 - 3.01 (CH von C<sub>7</sub>-Ring), 3.33 - 3.55 (CH von C<sub>7</sub>-Ring), 3.83 - 3.92 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.84 - 5.08 (CH von C<sub>7</sub>-Ring), 5.99 - 6.21 (CH von C<sub>7</sub>-Ring), 6.34 - 6.46 (CH von C<sub>7</sub>-Ring), 6.19 (d, 1H, *Z*-H-α, J = 11 Hz), 6.44 (d, 1H, *Z*-H- $\alpha$ , J = 11 Hz), 6.56 (d, 1H, *E*-H- $\beta$ , J = 15 Hz), 6.76 (d, 1H, *E*-H- $\alpha$ , J = 15 Hz)

# 5.25.4 Synthese von NonaEthinCrH

**Edukte**: 0.700 g (1.64 mmol) *NonaEthinH* in 50 ml Tetrahydrofuran, 0.495 g (1.64 mmol) Tricarbonyltris(propionitril)chrom.

Ausbeute: 0.352 (1.00 mmol) = 50%

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 1.72 - 1.83 (s, 27H, CH<sub>3</sub>), 2.65 (t, 1H, H-1), 3.40 (dd, 2H, H-2, H-2'), 4.85 (m, 2H, H-3, H-3'), 6.00 (t, 2H, H-4, H-4')

<sup>13</sup>**C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ [ppm] = 9.12 (*C*H<sub>3</sub>), 9.30 (*C*H<sub>3</sub>), 9.38 (*C*H<sub>3</sub>), 12.83, 59.34, 63.44, 79.41 (*C*-Me), 80.33 (*C*-Me), 81.88 (*C*-Me), 97.76 (C<sub>7</sub>-Ring), 98.28 (C<sub>7</sub>-Ring), 98.86 (C<sub>7</sub>-Ring), 230.76 (CO)

**EI-MS** m/z (%): 562 (3%) [M<sup>+</sup>], 478 (9%) [M<sup>+</sup> - 3(CO)], 426 (100%) [M<sup>+</sup> - Cr(CO)<sub>3</sub>],

**IR** (KBr): v [cm<sup>-1</sup>] = 1875 (CO), 1918(CO), 1981(CO), 2226 (C≡C)

### 5.25.5 Synthese von ThioCrH

**Edukte**: 0.402 g (1.1 mmol) *ThioH* in 30 ml Tetrahydrofuran, 0.507 g (1.68 mmol) Tricarbonyltris(propionitril)chrom.

Ausbeute: 0.514 (1.00 mmol) = 95%

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$ [ppm] = 1.18 - 1.28 (m, 1H), 2.06 - 2.22 (m, 1H), 2.64 (m, 1H), 2.78 (m, 1H), 3.98 (s, 5 H,  $C_5H_5$ ), 4.06 (t, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.24 (t), 4.48 (t, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.90 (d, 1H), 5.07 - 5.21 (m, 1H), 5.85 (d), 6.07 (d, 1H), 6.74 (d, 1H, Thiophen-H, J = 4 Hz), 6.89 (d, 1H, Thiophen-H, J = 4 Hz)

### 5.26 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydridabstraktion

### 5.26.1 Variante A

Zu einer Dichlormethan-Lösung des Cycloheptatrien-Derivates wird bei -78°C eine äquimolare Lösung des Trityltetrafluoroborats bzw. Tritylhexafluorophosphats in Dichlormethan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Produkt durch Zugabe von Diethylether aus der Lösung gefällt. Reinigung bzw. Züchten von Kristallen erfolgt über eine Dichlormethan-Diethylether-Diffusion.

# 5.26.1.1 Synthese von EnCr aus (Z/E)-EnCrH

**Edukte**: 0.504 g (1.15 mmol) *Z/E-EnCrH* in 4 ml Dichlormethan, 0.297 g (0.9 mmol) Trityltetrafluoroborat in 4 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 0.392 g (0.75 mmol) = 83%

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ[ppm] = 4.35 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.73 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.82 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.35 - 6.40 (m, 4H, CH von C<sub>7</sub>-Ring), 6.57 (d, 1H, H-β, J = 15.7 Hz), 6.67 - 6.77 (m, 2H, CH von C<sub>7</sub>-Ring), 7.67 (d, 1H, H-β, J = 15.7 Hz)

<sup>13</sup>**C-NMR** (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ[ppm] = 70.30 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.51(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 73.89 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 98.63 (C<sub>7</sub>-Ring), 103.06 (C<sub>7</sub>-Ring), 104.80 (C<sub>7</sub>-Ring), 119.92 (C-β), 145.81 (C-α), 221.38 (CO) **IR (KBr):**  $v_{CO}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2042, 2007 **FAB-MS** m/z (%):437 (100%) [M<sup>+</sup>], 406 (44%) [M<sup>+</sup> - CO], 372 (16%) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>], 353 (98%) [M<sup>+</sup> - 3(CO)], 301 (82%) [M<sup>+</sup> - Cr(CO)<sub>3</sub>], 236 (16%) [FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 232 (18) [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Cr<sup>+</sup>] **Elementaranalyse** C(ber.): 50.43 C(gef.): 49.98 H(ber.): 3.27 H(gef.): 3.26

### 5.26.1.2 Synthese von EnCr aus Z - EnCrH

**Edukte**: 0.294 g (0.67 mmol) *Z-EnCrH* in 5 ml Dichlormethan, 0.216 g (0.65 mmol) Trityltetrafluoroborat in 5 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 0.270 g (0.52 mmol) = 77%

### 5.26.1.3 Synthese von ThioCr

**Edukte**: 0.500 g (1.00 mmol) *ThioCrH* in 20 ml Dichlormethan, 0.363 g (0.9 mmol) Tritylhexafluorophosphat in 10 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 0.424 g (0.66 mmol) = 66%

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ[ppm] = 4.18 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.56 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.86 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.57 - 6.60 (m, 2H, C<sub>7</sub>-Ring), 6.70 - 6.76 (m, 2H, C<sub>7</sub>-Ring), 6.87 - 6.88 (m, 2H, C<sub>7</sub>-Ring), 7.30 (d, 1H, Thiophen, J = 4 Hz), 7.87(d, 1H, Thiophen, J = 4 Hz) <sup>13</sup>**C-NMR** (50 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) δ[ppm] = 64.23 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 72.08 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 78.63 (ipso-C), 99.04 (C von C <sub>7</sub>-Ring), 104.69 (C von C <sub>7</sub>-Ring), 105.97 (C von C <sub>7</sub>-Ring), 123.85

(quat.-C von Thiophen), 126.26 (CH von Thiophen), 134.4 (CH von Thiophen),

135.71(quat.-C von Thiophen), 156.54 (CO)

**IR** (KBr):  $v_{CO}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2053, 2011

**FAB-MS** m/z (%):493 (71%) [M<sup>+</sup>], 465 (28%) [M<sup>+</sup> - CO], 437 (21%) [M<sup>+</sup> - 2(CO)], 409

(50%) [M<sup>+</sup> - 3(CO)], 357 (100%) [M<sup>+</sup> - Cr(CO)<sub>3</sub>]

Elementaranalyse C(ber.): 45.16 C(gef.): 45.19

H(ber.): 2.68 H(gef.): 2.93

# 5.26.1.4 Synthese von Trien

**Edukte**: 0.668 g (1.89 mmol) *TrienH* in 20 ml Dichlormethan, 0.732 (1.89 mmol) Tritylhexafluorophosphat in 10 ml Dichlormethan.

# Ausbeute: 54%

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ[ppm] = 4.26 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.69 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.78 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.60 - 6.90 (m, 2H), 7.10 - 7.35 (m, 4H), 7.99 - 8.14 (m, 4H, CH von C<sub>7</sub>-Ring), 8.29 - 8.34 (m, 2H, CH von C<sub>7</sub>-Ring)

**FAB-MS** m/z (%): 353 (94%) [M<sup>+</sup>], 225 (34%) [C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>FeC<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> + H], 199 (31%)

 $[C_5H_5FeC_1H_1^+ +H]$ 

# 5.26.1.5 Synthese von PentaEnCr

**Edukte**: 0.497 g (0.98 mmol) *PentaEnCrH* in 6 ml Dichlormethan, 0.31 (0.94 mmol) Trityltetrafluoroborat in 4 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 0.338 g (0.57 mmol) = 58%

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CD <sub>3</sub>Cl) δ[ppm] = 1.69 (s, 15H, C <sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 4.20 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.27(m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.30 - 6.34 (m, 4H, CH von C<sub>7</sub>-Ring), 6.38 (d, 1H, H-β, J = 15 Hz), 6.60 - 6.72 (m, 2H, CH von C<sub>7</sub>-Ring), 7.47(d, 1H, H- $\alpha$ , J = 15 Hz)

<sup>13</sup>**C-NMR (**50 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) δ[ppm] = 10.98 (Me), 92.20 (*C*-Me), 92.38 (*C*-Me), 92.48 (*C*-Me), 99.38 (C<sub>7</sub>-Ring), 104.41 (C<sub>7</sub>-Ring), 105.73 (C<sub>7</sub>-Ring), 121.03 (C-β), 127.95 (C-α), 223.83 (CO)

**FAB-MS** m/z (%): 507 (100%) [M<sup>+</sup>], 479 (19%) [M<sup>+</sup> - (CO)], 451 (10%) [M<sup>+</sup> - 2(CO)], 423 (85%) [M<sup>+</sup> - 3(CO)], 371 (41%) [M<sup>+</sup> - Cr(CO)<sub>3</sub>],

**IR** (KBr):  $v_{CO}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2050, 2013

Elementaranalyse C(ber.): 54.54 C(gef.): 54.07 H(ber.): 4.58 H(gef.): 4.60

# 5.26.1.6 Synthese von Vinylthio

**Edukte**: 0.238 g (0.62 mmol) *VinylthioH* in 2 ml Dichlormethan, 0.240 (0.62 mmol) Tritylhexafluorophosphat in 2 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 0.258 g (0.49 mmol) = 79%

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 4.28 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.70 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.91 (d, 1H, H-β, J = 15 Hz), 7.34 (d, 1H, Thiophen-H, J = 4 Hz), 7.39 (d, 1H, H-α, J = 15 Hz), 8.02 - 8.25 (m, 5H), 8.50 - 8.56 (m, 2H)

<sup>13</sup>**C-NMR (**50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ[ppm] = 69.84 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.44 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 73.79 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 125.71 (Cβ), 128.63 (C-α), 129.45 (ipso-C von Thiophen), 130.91 (Thiophen), 140.26 (Thiophen), 142.14 (ipso-C von Thiophen), 144.34 (C<sub>7</sub>-Ring), 147.14 (C<sub>7</sub>-Ring), 148.10(C<sub>7</sub>-Ring) <sup>13</sup>**C-NMR (**50 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) δ[ppm] = 70.64 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 72.44 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 74.25 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 119.00 (C-β), 131.11 (Thiophen), 140.38 (Thiophen), 140.82 (Thiophen), 146.03 (C <sub>7</sub>-Ring), 149.33 (C<sub>7</sub>-Ring), 150.18(C<sub>7</sub>-Ring), 160.18, 162.402 **Elementaranalyse** C(ber.): 52.29 C(gef.): 52.28 H(ber.): 3.63 H(gef.): 3.95

### 5.26.1.7 Synthese von NonaEthinCrH-Kation

**Edukte**: 0.198 g (0.35 mmol) *NonaEthinCrH* in 10 ml Dichlormethan, 0.116 (0.35 mmol) Trityltetrafluoroborat als Feststoff.

Ausbeute: 0.146 g (0.23 mmol) = 64%

FAB-MS m/z (%): 562 (68%) [M<sup>+</sup>], 478 (49%) [M<sup>+</sup> - 3(CO)], 426 (100%) [M<sup>+</sup> - Cr(CO)<sub>3</sub>],

Elementaranalyse C(ber.): 57.35 C(gef.): 57.04 H(ber.): 5.28 H(gef.): 5.75

# 5.26.1.8 Synthese von RuEn

**Edukte**: 0.480 g (1.38 mmol) *RuEnH* in 20 ml Dichlormethan, 0.538 (1.38 mmol) Tritylhexafluorophosphat in 10 ml Dichlormethan.

**Ausbeute**: 0.520 g (1.06 mmol) = 77%

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm] = 4.78 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.24 (s, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.78 (d, 1H, Hβ, J = 15 Hz), 8.18 (d, 1H, H-α, J = 15 Hz), 8.04 - 8.23 (m, 4H, CH von C <sub>7</sub>-Ring), 8.30 -8.35 (d, 2H, CH von C<sub>7</sub>-Ring)

<sup>13</sup>**C-NMR (**50 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)  $\delta$ [ppm] = 73.49 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.84 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 77.70 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 125.04 (C-β), 147.61 (C<sub>7</sub>-Ring), 148.60 (C<sub>7</sub>-Ring), 149.29 (C<sub>7</sub>-Ring), 152.25 (C-α)

**FAB-MS** m/z (%): 347 (78%) [M<sup>+</sup>]

Elementaranalyse C(be	r.): 46.44	C(gef.): 45.86
H(be	r.): 3.49	H(gef.): 3.74

5.26.2 Variante B

Tritylhexafluorophosphat wird als Feststoff zur Cycloheptatrien-Verbindung in Dichlormethan gegeben. Nach 20 min wird das Reaktionsgemisch mit Diethylether versetzt. Das Rohprodukt wird filtriert, im Vakuum getrocknet und durch Umkristallisation in Diethylether-Dichlormethan gereinigt.

### 5.26.2.1 Synthese von En

**Edukte**: 0.352 g (1.16 mmol) **EnH** in 20 ml Dichlormethan, 0.450 (1.16 mmol) Tritylhexafluorophosphat.

Ausbeute: 0.324 g (0.49 mmol) = 63%

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) δ[ppm] = 4.43 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.02 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.17 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.10 (d, 1H, H- $\beta$ , J = 15 Hz), 8.36 (91 (d, 1H, H- $\alpha$ , J = 15 Hz), 8.28 - 8.43 (m, 4H, CH von C<sub>7</sub>-Ring), 8.59 - 8.64 (d, 2H, CH von C<sub>7</sub>-Ring)

<sup>13</sup>**C-NMR (**50 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) δ[ppm] = 72.91 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 73.64 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 78.57 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 83.82 (ipso-C), 126.69 (C-β), 147.87 (C<sub>7</sub>-Ring), 148.48 (C<sub>7</sub>-Ring), 148.94 (C<sub>7</sub>-Ring), 156.00 (C- $\alpha$ ), 164.73 (ipso-C)

**FAB-MS** m/z (%): 301 (78%) [M<sup>+</sup>]

Elementaranalyse C(ber.): 51.15 C(gef.): 51.17 H(ber.): 3.84 H(gef.): 3.93

### 5.26.2.2 Synthese von Dien

**Edukte**: 0.392 g (1.2 mmol) *DienH* in 20 ml Dichlormethan, 0.466 (1.2 mmol) Tritylhexafluorophosphat.

Ausbeute: 0.429 g (0.91 mmol) = 76%

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) δ[ppm] = 4.43 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.85 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.89 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.84 (dd, 1H, H-γ, J<sub>γ,δ</sub> = 15 Hz, J<sub>γ,β</sub> = 15 Hz), 6.91 (d, 1H, H-δ, J<sub>δ,γ</sub> = 15 Hz), 7.47 (d, 1H, H-α, J<sub>α,β</sub> = 15 Hz), 8.03 (dd, 1H, H-β, J<sub>β,α</sub> = 15 Hz, J<sub>β,γ</sub> = 15 Hz), 8.26 - 8.44 (m, 4H, CH von C<sub>7</sub>-Ring), 8.57 - 8.62 (m, 2H, CH von C<sub>7</sub>-Ring)

<sup>13</sup>**C-NMR (**50 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) δ[ppm] = 71.94 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 73.18 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 76.46 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 78.56 (ipso-C), 128.40 (C-β),130.60 (C-δ), 148.10 (C<sub>7</sub>-Ring), 148.86 (C<sub>7</sub>-Ring), 149.20 (C<sub>7</sub>-Ring) 152.23 (C- $\alpha$ ), 155.48 (C- $\gamma$ ), 166.61 (ipso-C)

**FAB-MS** m/z (%): 327 (94%) [M<sup>+</sup>], 199 (38%) [C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>FeC<sub>1</sub>H<sub>1</sub><sup>+</sup> + H]

Elementaranalys	<b>e</b> C(ber.): 53.42	C(gef.): 52.73
	H(ber.): 4.06	H(gef.): 4.31



### 5.26.2.3 Synthese von Thio

**Edukte**: 0.260 g (0.673 mmol) *ThioH* in 20 ml Dichlormethan, 0.261 (0.673 mmol) Tritylhexafluorophosphat.

Ausbeute: 0.200 g (0.40 mmol) = 60%

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) δ[ppm] = 4.35 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.84 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.03 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.45 (d, 1H, Thiophen, J = 4.5 Hz), 8.24 (d, 1H, Thiophen, J = 4.4 Hz), 8.23 - 8.47 (m, 4H, CH von C<sub>7</sub>-Ring), 8.76 - 8.81 (m, 2H, CH von C<sub>7</sub>-Ring)

<sup>13</sup>**C-NMR (**50 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)  $\delta$ [ppm] = 70.80 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 73.53 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 75.06 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 78.42 (ipso-C), 129.94 (C-Thiophen), 140.55 (C-Thiophen), 150.35 (C<sub>7</sub>-Ring), 149.42 (C<sub>7</sub>-Ring), 150.35 (C<sub>7</sub>-Ring), 160.27, 168.36

**FAB-MS** m/z (%): 357 (64%) [M<sup>+</sup>]

Elementaranalyse C(ber.): 50.22 C(gef.): 50.27 H(ber.): 3.41 H(gef.): 3.80

### 5.26.2.4 Synthese von Bithio

**Edukte**: 0.305 g (0.69 mmol) *BithioH* in 15 ml Dichlormethan, 0.269 (0.69 mmol) Tritylhexafluorophosphat.

Ausbeute: 0.222 g (0.38 mmol) = 55%

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)  $\delta$ [ppm] = 4.37 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.14 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.89 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 8.13 - 8.54 (Thiophen und C<sub>7</sub>-Ring) <sup>13</sup>**C-NMR (**50 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)  $\delta$ [ppm] = 69.53 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 72.91 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 73.05 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 126.43 (Thiophen), 129.39 (Thiophen), 131.14 (Thiophen), 140.36 (Thiophen), 146.36 (C<sub>7</sub>-Ring), 149.96 (C<sub>7</sub>-Ring), 150.82 (C<sub>7</sub>-Ring), 152.80 (ipso-C) **FAB-MS** m/z (%): 439 (64%) [M<sup>+</sup>] **Elementaranalyse** C(ber.): 51.39 C(gef.): 52.34 H(ber.): 3.28 H(gef.): 3.91

# 5.27 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Addition von [RuCp(MeCN)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> an Tropylium-Derivate

Zur einer Lösung des Tropylium-Derivates in Dichlormethan wird eine equimolare Menge an (Trisacetonitril)cyclopentadienylrutheniumhexafluorophosphat in Dichlormethan langsam zugetropft. Nach 15 min wird das Produkt abfiltriert, mit wenig Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

# 5.27.1 Synthese von EnRu

**Edukte**: 0.208 g (0.466 mmol) *En* in 20 ml Dichlormethan, 0.202 g (0.466 mmol) [RuCp(MeCN)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> in 7 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 0.265 g (0.350 mmol) = 75 %

<sup>1</sup>**H-NMR (**200 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)  $\delta$ [ppm] = 4.41 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.96 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.14 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.16 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> von RuCp), 6.73 (d, 1H, H-α, J = 15 Hz), 7.41 - 7.54 (m, 6H, CH von C<sub>7</sub>-Ring), 8.26 (d, 1H, H-β, J = 15 Hz)

<sup>13</sup>**C-NMR (**50 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) δ[ppm] = 72.72 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 73.65 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 78.57 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 91.43 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 94.45 (C<sub>7</sub>-Ring), 102.90 (C<sub>7</sub>-Ring), 103.66 (C<sub>7</sub>-Ring), 119.40 (C-β), 155.25 (C-α) **FAB-MS** m/z (%): 765 (2%) [M<sup>+</sup> + 2(PF<sub>6</sub>) + 7], 620 (15%) [M<sup>+</sup> + PF<sub>6</sub> + 7], 468 (40%) [M<sup>+</sup>] **Elementaranalyse** C(ber.): 38.00 C(gef.): 37.47 H(ber.): 2.93 H(gef.): 3.05

# 5.27.2 Synthese von ThioRu

**Edukte**: 0.200 g (0.40 mmol) *Thio* in 20 ml Dichlormethan, 0.173 g (0.40 mmol)  $[RuCp(MeCN)_3]PF_6$  in 7 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 0.170 g (0.21 mmol) = 52 %

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) δ[ppm] = 4.33 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.97 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.17 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.20 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> von RuCp), 7.27 (d, 1H, Thiophen, J = 4 Hz), 7.41 - 7.54 (m, 6H, CH von C<sub>7</sub>-Ring), 8.11 (d, 1H, Thiophen, J = 4 Hz) <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) δ[ppm] = 71.35 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.54 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 76.00 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 92.04 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 93.85 (C<sub>7</sub>-Ring), 103.18 (C<sub>7</sub>-Ring), 104.12 (C<sub>7</sub>-Ring), 128.97 (Thiophen), 130.17, 133.74, 140.48 (Thiophen), 167.63 **FAB-MS** m/z (%): 820 (5%) [M<sup>+</sup> + 2(PF<sub>6</sub>) + 7], 675 (35%) [M<sup>+</sup> + PF<sub>6</sub> + 7], 524(51%) [M<sup>+</sup>], 403(53%) [M<sup>+</sup> - FeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>], 357 (92%) [M<sup>+</sup> - RuC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] **Elementaranalyse** C(ber.): 38.39 C(gef.): 39.59 H(ber.): 2.73 H(gef.): 3.15

# 5.28 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien

Aceton	R: 11 S: 9-16-23.2-33	F
Aluminiumchlorid	R: 34 S: 7/8-28.1-45	С
2-Bromthiophen	R: - S: -	-
Benzol	R: 45.2-11-23/24/25-48-53 S: 53-16-29-44	ΤF
Chloroform	R: 23/24/25 S: 36/37	Xn
1,2-Dibromethan	R: 45.2-23/24/25-36/37/38 S:53-45	Т
Dicyclopentadien	R: 10-22 S: 23-24/25	Xn
Dichlorrmethan	R: 40 S: 23.2-24/25-36/37	Xn
Diethylether	R: 12-19 S: 9-16-29-33	F+
Dimethylformamid	R: 61-20/21-36 S: 53-45	Т
Ethanol	R: 11 S: 7-16	F
Ferrocen	R: 21/22 S: 36/37	Xn
Kalium tertButylat	R: 11-14-34 S: 8-16-26-36/37/39-43.6-45	FC
Lithiumaluminiumhydrid	R: 15 S: 7/8-24/25-43.6	F
Magnesium	R: 11-15 S: 7/8-43.6	F
Natriumhydrid	R: 15-34 S:7/8-26-36/37/39-43.6-45	CF
n-Butyllithium	R: 11-14-17-23/24/25 S: 16-26-36/37/39-44	TFC
n-Hexan	R: 11-48-20 S: 9-16-24/25-29-51	F Xn
Nitromethan	R: 5-10-22 S: 41	Xn

n-Pentan	R: 11 S: 9-16-29-33	F
Ruthenium(III)-chlorid Hydrat	R: 22-23 S: 26-36/37/39-45	С
tertButyllithium	R: 11-14/15-17-34-48/20 S: 6.1-7/9-26-33-36/37/39-45	F C Xn
Tetrahydrofuran	R: 11-19-36/37 S: 16-29-33	F Xi
Thiophen	R: 11-20/21/22-36 S: 16-25-26	F Xn
Toluol	R: 11-20 S: 16-25-29-33	F Xn
Trimethylchlorsilan	R: 11-14-34 S: 16-26-36/37/39-45	FC
Triethylphosphit	R: 10-36 S: 26-36	F
p-Xylol	R: 10-20/21 S: 25	Xn
Zink	R:- S:-	-
Zinkchlorid	R: 22-36/37/38 S: 26	Xn

# 6. Anhang

Tabelle 6.1:	Kristallographische	Daten von EnCr
--------------	---------------------	----------------

Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> B Cr F <sub>4</sub> Fe O <sub>3</sub>
Molmasse (g/mol)	524.02
Meßtemperatur (K)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P1
Zellparameter	a = 8.056(2) Å α = 89.80(4)°
	b = 16.264(6) Å $\beta$ = 89.15(3)°
	c = 16.259(8) Å γ = 86.01(2)°
Zellvolumen	2124.9(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
ρ <sub>ber</sub> [ <b>g/cm</b> ³]	1.638
Absorptionskoeffizient. [mm <sup>-1</sup> ]	1.251
F(000)	1056
Kristallgröße	0.1 x 0.2x 0.4 mm
$\theta_{\min, \max}$ [°]	2.51 bis 25.07
Indexbereich	$0\leq h\leq 9,-19\leq k\leq 19,-19\leq l\leq 19$
Gemessene Reflexe	8380
Unabhängige Reflexe	7530
R <sub>int</sub>	0.0487]
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F <sup>2</sup>
GOF	1.003
R-Werte [I>20(I)]	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1176
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0820, wR2 = 0.1333
Restelektronendichte	0.637 und -0.444 e.Å <sup>-3</sup>

z U(eq) Х у Fe 8071(1) 1286(1)4038(1) 27(1)3749(1) Cr 3130(1)6542(1) 27(1) Fe(2) 7765(1) 528(1) 8077(1) 31(1) Cr(2) 7196(1) 3519(1) 10946(1)30(1) 4161(3) C(31) 4135(6) 7501(3) 38(1) O(31) 4764(5) 4404(2)8069(2) 56(1) C(32) 5347(6) 3590(3) 6106(3) 39(1) O(32) 6676(5) 3491(3) 5857(3) 59(1) C(33) 3113(6) 4848(3) 37(1) 6092(3) 5488(2) O(33) 3073(5) 5811(3) 53(1) 2371(3) C(1) 3128(6) 6553(3)31(1) C(2) 2451(6) 2665(3) 7304(3) 35(1) C(3) 1241(6) 3326(3) 7456(3) 37(1) C(4) 400(6) 3844(3)6881(3) 38(1) 589(6) 3821(3) 6019(3) C(5) 36(1) 3291(3) 5506(3) C(6) 1593(5)32(1)C(7) 2748(5) 2624(3) 5723(3) 29(1) C(8) 5623(5) 1161(3)4369(3) 29(1) C(9) 6572(5) 378(3) 4365(3) 31(1) C(10) 7225(6) 229(3) 3557(3) 33(1) C(11) 6708(6) 925(3) 3052(3) 36(1) C(12) 5720(5) 1499(3)3553(3) 31(1) C(13) 4770(5) 1554(3)5087(3) 27(1)C(14) 2218(3) 3696(5) 5038(3) 30(1) C(21) 9072(6) 1942(3)4957(3) 32(1)C(22) 39(1) 9047(6) 2410(3) 4212(3) C(23) 10015(6) 1943(3)3617(3) 42(1)1190(3)C(24) 10638(6)3995(3) 36(1)C(25) 10069(6)1190(3)34(1)4823(3) C(04) 4116(3) 38(1) 5105(7) 10699(3) O(4) 3880(5) 4473(2) 10554(2)51(1) 3421(3) 41(1) C(05) 7536(7) 9765(3) O(5) 7749(5) 3376(2) 9077(2) 49(1)4547(3) 41(1)C(06) 8226(7) 10864(3)O(6) 8836(6) 5152(3) 10834(3)61(1) C(20) 8634(10) 419(3) 9252(3) 64(2) C(21A) 7450(9) -165(4)9108(4) 61(2) C(22A) 8036(8) -684(3)8446(3) 48(1) C(23A) 9560(8) -418(4)8204(4) 52(1)C(24A) 9962(9) 252(4) 8680(4) 61(2)

1645(3)

1637(3)

7499(4)

7976(3)

50(1)

46(1)

C(25A)

C(26)

7862(8)

6393(7)

**Tabelle 6.2**: Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å × 10<sup>3</sup>) für *EnCr*. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

C(27)	5480(7)	979(3)	7695(4)	48(1)
C(28)	6388(7)	579(3)	7036(3)	46(1)
C(29)	7843(8)	996(4)	6911(3)	50(1)
C(30)	8821(10)	1132(5)	9819(5)	35(2)
C(31A)	7524(15)	1417(7)	10271(6)	38(2)
C(301)	8479(32)	1521(10)	10263(10)	32(3)
C(311)	7605(23)	981(10)	9934(10)	32(3)
C(32A)	7679(8)	2082(3)	10904(3)	46(1)
C(33A)	9143(7)	2479(4)	11109(3)	50(2)
C(34)	9383(6)	3091(4)	11687(3)	45(1)
C(35)	8189(7)	3513(3)	12219(3)	43(1)
C(36)	6481(6)	3421(3)	12278(3)	39(1)
C(37)	5562(6)	2885(3)	11818(3)	39(1)
C(38)	6105(7)	2296(3)	11222(3)	43(1)
B(1)	2299(7)	4176(3)	3255(4)	36(1)
F(1)	839(4)	4277(2)	3736(2)	61(1)
F(2)	1880(6)	4375(3)	2451(2)	85(1)
F(3)	2902(5)	3372(2)	3295(3)	79(1)
F(4)	3414(6)	4693(3)	3499(3)	106(2)
B(2)	2847(8)	2440(5)	9579(4)	53(2)
F(5)	3987(5)	2930(2)	9229(2)	70(1)
F(6)	1303(4)	2606(3)	9248(2)	82(1)
F(7)	2705(5)	2589(4)	10427(2)	105(2)
F(8)	3372(7)	1635(3)	9464(4)	122(2)

Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> B C <sub>13</sub> Cr F <sub>4</sub> Fe O <sub>3</sub>
Molmasse (g/mol)	643.38
Meßtemperatur (K)	173(2)
Wellenlänge [Å]	1.54178
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Zellparameter	a = 8.285(2) Å α = 90 °
	b = 28.625(7) Å β = 90°
	c = 10.385(3) Å γ = 90°
Zellvolumen	2462.9(11) Å <sup>3</sup>
Z	4
ρ <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.735
Absorptionskoeffizient. [mm <sup>-1</sup> ]	11.863
F(000)	1288
Kristallgröße	0.50 x 0.50 x 0.02 mm
θ <sub>min, max</sub> [°]	3.09 bis 69.85
Indexbereich	$-8 \le h \le 10, 0 \le k \le 34, 0 \le l \le 12$
Gemessene Reflexe	3938
Unabhängige Reflexe	3938
R <sub>int</sub>	0.0000
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F <sup>2</sup>
GOF	1.051
R-Werte [I>2θ(I)]	R1 = 0.0914, wR2 = 0.2267
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0985, wR2 = 0.2395
Restelektronendichte	0.909 und -1.393 e.Å <sup>-3</sup>

 Tabelle 6.3 : Kristallographische Daten von EnCr (CHCl<sub>3</sub>)

**Tabelle 6.4**: Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å × 10<sup>3</sup>) für *EnCr* (CHCl<sub>3</sub>). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

	Х	у	Z	U(eq)
Fe)	10915(2)	299(1)	733(1)	32(1)
Cr)	5806(2)	2140(1)	2111(1)	29(1)
C(8)	8451(10)	328(3)	632(9)	31(2)
C(9)	8967(12)	47(3)	1660(10)	39(2)
C(10)	9897(11)	-328(3)	1160(10)	41(2)
C(11)	10007(12)	-281(3)	-167(12)	49(3)
C(12)	9104(12)	129(3)	-510(8)	36(2)
C(21)	13290(11)	361(3)	171(11)	40(2)
C(22)	12411(13)	788(4)	-143(12)	49(3)
C(23)	11771(12)	956(3)	1044(11)	42(2)
C(24)	12245(13)	662(3)	2080(11)	46(2)
C(25)	13192(12)	285(4)	1548(12)	45(2)
C(7)	5726(11)	1323(2)	1820(9)	32(2)
C(1)	5157(10)	1452(3)	3032(9)	32(2)
C(2)	4039(11)	1794(3)	3415(8)	32(2)
C(3)	3193(10)	2120(3)	2674(8)	29(2)
C(4)	3289(11)	2187(3)	1328(9)	36(2)
C(5)	4260(11)	1939(3)	460(8)	33(2)
C(6)	5329(11)	1576(3)	650(8)	30(2)
C(14)	6829(9)	936(3)	1721(9)	33(2)
C(13)	7458(10)	750(3)	641(11)	37(2)
C(31)	5924(12)	2769(3)	1512(7)	35(2)
O(31)	5984(9)	3148(2)	1223(7)	42(2)
C(32)	6678(12)	2375(3)	3669(10)	41(2)
O(32)	7158(12)	2532(3)	4604(7)	64(2)
C(33)	7983(12)	2061(3)	1596(9)	36(2)
O(33)	9291(8)	2006(2)	1287(7)	44(2)
С	4816(10)	3769(3)	4410(12)	42(2)
Cl(1)	6793(3)	3790(1)	3828(3)	54(1)
CI(2)	3963(4)	4321(1)	4547(4)	71(1)
CI(3)	4776(4)	3482(1)	5924(3)	61(1)
B	873(16)	3313(4)	2839(11)	44(3)
F(1)	1150(9)	3407(2)	4099(5)	54(2)
F(2)	68(10)	2881(2)	2743(7)	65(2)
F(3)	-49(9)	3650(2)	2274(6)	55(2)
F(4)	2341(9)	3256(3)	2189(7)	65(2)

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> Cr F <sub>6</sub> Fe O <sub>3</sub> P S
Molmasse (g/mol)	638.26
Meßtemperatur (K)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zellparameter	a = 10.251(2) Å α = 90°
	b = 14.013(3) Å $\beta$ = 96.21(3)°
	c = 16.882(3) Å γ = 90°
Zellvolumen	1083.1(11) Å <sup>3</sup>
Ζ	4
ρ <sub>ber</sub> [ <b>g/cm</b> <sup>3</sup> ]	1.758
Absorptionskoeffizient. [mm <sup>-1</sup> ]	1.278
F(000)	1280
Kristallgröße	0.3 x 0.3 x 0.6 mm
θ <sub>min, max</sub> [°]	2.43 bis 25.06
Indexbereich	$-1 \leq h \leq 12, -1 \leq k \leq 16, -20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	5661
Unabhängige Reflexe	4273
R <sub>int</sub>	0.0145
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F <sup>2</sup>
GOF	1.012
R-Werte [I>20(I)]	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0689
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0458, wR2 = 0.0741
Restelektronendichte	0.438 und -0.401 e.Å <sup>-3</sup>

# Tabelle 6.5: Kristallographische Daten von Thio

**Tabelle 6.6**: Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å × 10<sup>3</sup>) für *Thio*. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

	X	У	Z	U(eq)
Fe(1)	7545(1)	5766(1)	182(1)	21(1)
Cr(1)	12072(1)	9474(1)	-1179(1)	20(1)
S(1)	9621(1)	7117(1)	-1475(1)	23(1)
$\dot{C(1)}$	11424(3)	8576(2)	-2254(1)́	24(1)́
C(2)	12598(3)	9045(2)	-2382(2)	28(1)
C(3)	12973(3)	10005(2)	-2254(2)	28(1)
C(4)	12228(3)	10739(2)	-1968(2)	27(1)
C(5)	10930(3)	10705(2)	-1770(2)	26(1)
C(6)	10093(3)	9918(2)	-1756(1)	23(1)
C(7)	10280(3)	8945(2)	-1968(1)	22(1)
C(8)	7657(3)	5969(2)	-1008(1)	21(1)
C(9)	6363(3)	5658(2)	-871(2)	24(1)
C(10)	6477(3)	4751(2)	-491(2)	28(1)
C(11)	7825(3)	4496(2)	-387(2)	27(1)
C(12)	8555(3)	5239(2)	-702(2)	24(1)
C(13)	8000(3)	6881(2)	-1339(1)	20(1)
C(14)	7225(3)	7656(2)	-1548(2)	26(1)
C(15)	7930(3)	8449(2)	-1788(2)	26(1)
C(16)	9246(3)	8278(2)	-1790(1)	21(1)
C(21)	7962(3)	7058(2)	713(2)	32(1)
C(22)	6694(3)	6747(2)	875(2)	33(1)
C(23)	6847(3)	5856(2)	1274(2)	35(1)
C(24)	8203(3)	5622(2)	1362(2)	34(1)
C(25)	8889(3)	6373(2)	1021(2)	32(1)
C(31)	11076(3)	9066(2)	-352(2)	27(1)
O(31)	10431(2)	8814(2)	115(1)	40(1)
C(32)	13295(3)	8484(2)	-825(2)	32(1)
O(32)	13993(3)	7886(2)	-613(2)	52(1)
C(33)	13042(3)	10289(2)	-413(2)	29(1)
O(33)	13625(2)	10762(2)	39(1)	44(1)
Р	6505(1)	11425(1)	-1810(1)	30(1)
F(1)	6063(2)	10477(1)	-2298(1)	46(1)
F(2)	5864(2)	12054(2)	-2533(2)	73(1)
F(3)	7852(2)	11419(2)	-2208(1)	60(1)
F(4)	7185(2)	10764(2)	-1115(1)	61(1)
F(5)	5176(2)	11411(2)	-1416(2)	70(1)
F(6)	6963(2)	12361(2)	-1336(1)	63(1)
Summenformel	$C_{20}H_{19}CI_2F_6FeP$			
---	---	--	--	
Molmasse (g/mol)	531.07			
Meßtemperatur (K)	293(2)			
Wellenlänge [Å]	0.71073			
Kristallsystem	Triklin			
Raumgruppe	P1			
Zellparameter	a = 10.067(6) Å α = 94.07(4)°			
	b = 10.496(6) Å β = 110.96(4)°			
	c = 11.418(6) Å γ = 102.88(5)°			
Zellvolumen	1083.1(11) Å <sup>3</sup>			
Z	2			
ρ <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.628			
Absorptionskoeffizient. [mm <sup>-1</sup> ]	1.072			
F(000)	536			
Kristallgröße	0.4 x 0.5 x 0.1 mm			
θ <sub>min, max</sub> [°]	2.34 bis 24.00			
Indexbereich	$-2 \le h \le 11, -12 \le k \le 12, -13 \le l \le 13$			
Gemessene Reflexe	4715			
Unabhängige Reflexe	3388			
R <sub>int</sub>	0.0571			
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F <sup>2</sup>			
GOF	1.051			
R-Werte [I>20(I)]	R1=0.1040, wR2=0.2639			
R-Werte (alle Daten)	R1=0.1533, wR2=0.3117			
Restelektronendichte	2.101 und -0.800 e.Å <sup>-3</sup>			

 Tabelle 6.7:
 Kristallographische Daten von En(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

	Х	У	Z	U(eq)
Fe(1)	325(2)	1281(1)	2971(1)	35(1)
C(11)	-1559(11)	90(10)	3001(10)	44(2)
C(12)	-1869(11)	572(12)	1834(10)	51(3)
C(13)	-1491(12)	1990(11)	2139(11)	53(3)
C(14)	-949(12)	2349(10)	3463(10)	46(2)
C(15)	-996(11)	1148(10)	3986(10)	44(2)
C(21)	1539(12)	691(13)	2024(11)	55(3)
C(22)	1887(13)	2093(13)	2321(12)	64(4)
C(23)	2447(10)	2437(9)	3653(10)	40(2)
C(24)	2353(12)	1222(11)	4162(11)	50(3)
C(25)	1813(12)	172(10)	3153(12)	52(3)
C(1)	2785(14)	3850(14)	4191(14)	67(3)
C(2)	3287(14)	4274(15)	5376(15)	69(4)
C(31)	3716(12)	5694(10)	5956(10)	45(2)
C(32)	4167(12)	5839(11)	7267(11)	51(3)
C(33)	4668(14)	6972(17)	8210(11)	70(4)
C(34)	4867(13)	8346(14)	8005(15)	71(4)
C(35)	4607(14)	8790(13)	6867(17)	73(4)
C(36)	4093(14)	8079(13)	5706(14)	61(3)
C(37)	3712(12)	6799(13)	5312(10)	54(3)
P(1)	6361(4)	12860(2)	8448(2)	48(1)
F(1)	6675(10)	14129(6)	7802(7)	76(2)
F(2)	6011(11)	11617(6)	9107(7)	91(3)
F(3)	4753(24)	12434(45)	7509(36)	91(10)
F(4)	8021(20)	13218(42)	9320(31)	154(18)
F(5)	7133(48)	12192(37)	7732(40)	120(16)
F(6)	6124(44)	13781(26)	9444(33)	107(12)
F(31)	4959(56)	12254(68)	7257(49)	210(36)
F(41)	7849(33)	13434(20)	9583(23)	135(19)
F(51)	6647(69)	11987(33)	7475(34)	138(21)
F(61)	5492(60)	13470(36)	9087(52)	185(27)
C(3)	-729(19)	6013(16)	1581(15)	87(4)
Cl(1)	-237(5)	6144(4)	3231(3)	93(1)
Cl(2)	-1757(8)	7073(5)	964(4)	144(3)

**Tabelle 6.8**: Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å × 10<sup>3</sup>) für *En*(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.